



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

ROMERO MOREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA ROTA
TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO UTILIZANDO CARBONATO DE SÓDIO E
LAMA VERMELHA COMO CATALISADORES**

Belém-PA
2013

ROMERO MOREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA ROTA
TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO UTILIZANDO CARBONATO DE SÓDIO E
LAMA VERMELHA COMO CATALISADORES**

**Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação da em
Engenharia Química da Universidade
Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção
do grau de Mestre em Engenharia
Química.**

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

Orientadores:

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado

Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota

Belém-PA
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Moreira de Oliveira, Romero, 1987-

Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento utilizando carbonato de sódio e lama vermelha como catalisadores / Romero Moreira de Oliveira. - 2013.

Orientador: Nelio Teixeira Machado;

Coorientador: Silvio Alex Pereira da Mota.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Destilação. 2. Óleos vegetais como combustível. 3. Biocombustíveis. I. Título.

CDD 22. ed. 660.28425

ROMERO MOREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA ROTA
TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO UTILIZANDO CARBONATO DE SÓDIO E
LAMA VERMELHA COMO CATALISADORES**

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

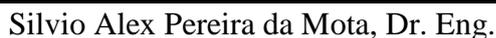
CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA



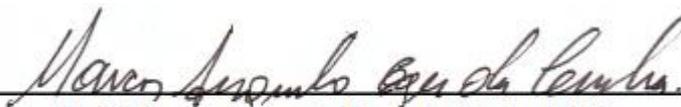
Prof. Nélio Teixeira Machado, Dr.Ing.

(Orientador – PPGEQ/ITEC/UFPA)



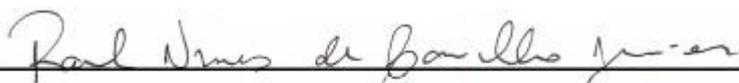
Silvio Alex Pereira da Mota, Dr. Eng.

(Co-orientador – PPGEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Marcos Augusto Eger da Cunha, D.Eng.

(UEPA – Membro Externo)



Prof. Raul Nunes Carvalho Junior, Dr.Eng.

(FEQ/UFPA-Membro)

Dedico esta dissertação a minha querida esposa, Suellen França de Oliveira e minha maravilhosa filha, Maria Eduarda França de Oliveira, por todo amor, carinho e atenção que me fornecem.

AGRADECIMENTOS

A DEUS que esta sempre do meu lado, me iluminando, me protegendo, me abençoando e me guiando pelos caminhos certos.

A minha esposa Suellen França de Oliveira pela confiança, companheirismo, proteção e amor que deu e me inspirou a finalizar este trabalho.

A minha filha Maria Eduarda de Oliveira, a razão do meu viver, a minha maior inspiração.

Aos meus pais e madrasta Elias Melo de Oliveira, Sônia Maria Moreira de Oliveira e Ana Rita Amorim de Oliveira. A eles eu dedico minha gratidão por todo amor, carinho, cobrança e apoio que sempre me deram.

Aos meus irmãos Naiade Moreira de Oliveira, Marlon Amorim de Oliveira e Ana Clara Amorim de Oliveira, as pessoas pra quem eu sempre tento dar o meu melhor para lhes servir de inspiração.

Ao meu orientador, conselheiro e amigo Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado pelo apoio, paciência confiança e pela orientação transmitidos a mim durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota pela paciência, orientações e pelo tempo que dedicou à realização deste trabalho.

Aos Professores e membros da banca, Dr. Eng Marcos Augusto Eger da Cunha e Prof. Dr. Eng. Raul Nunes Carvalho Junior pelas críticas e sugestões apresentadas para a melhoria deste trabalho.

A todos os meus amigos e pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho o meu muito obrigado.

“Derrotar o inimigo em 100 batalhas não é a excelência suprema, a excelência suprema consiste em vencer o inimigo sem ser preciso lutar”.

(Sun Tzu- A arte da guerra)

“Se um dia tudo lhe parece perdido, lembre-se de que você nasceu sem nada, e que tudo que conseguiu foi através de esforços e os esforços nunca se perdem, somente dignificam as pessoas”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de destilação do produto líquido orgânico, obtido no craqueamento catalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) bruto em escala piloto, empregando os catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3) e a lama vermelha, variando o percentual de catalisador em 10% m/m e 15% m/m em relação à matéria prima utilizada, sendo fixada uma temperatura operacional de 450°C, visando obter frações de biocombustíveis (bio-gasolina, bio-querosene e bio-óleo) semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo. Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento de desidratação durante 2 horas em uma estufa à 300°C, posteriormente foram realizadas as análises de DRX, IR e TG. Quanto à matéria prima, foram realizadas análises físico-químicas, visando à caracterização do óleo de palma. Os produtos líquidos orgânicos (PLOs) obtidos foram submetidos a operações unitárias de separação, decantação e filtração simples em escala de bancada, para posteriormente serem realizadas análises físico-químicas e composicionais. Os PLOs foram destilados em uma coluna Vigreux de seis (06) estágios, e as frações condensadas foram coletadas de acordo com as faixas de destilação da gasolina (60°C - 190°C), querosene (190°C - 235°C) e diesel (235°C - 370°C), para posteriormente serem caracterizadas. Verificou-se uma melhor eficiência para o catalisador carbonato de sódio a 15% m/m quanto a redução do índice de acidez, cerca de 1,7 mgKOH/g, assim como uma conversão mássica de 97% do óleo em PLO, notou-se também que, ao aumentar a quantidade de catalisador, isto favoreceu a obtenção de um produto final com uma melhor qualidade. A lama vermelha por outro lado, apresentou rendimentos de até 64% m/m e produtos com baixa acidez cerca de 62,90 mgKOH/g, comparando este resultado com dados encontrados na literatura. A partir dos resultados finais, verificou-se a eficiência dos catalisadores, no qual o catalisador carbonato de sódio forneceu produtos com baixa acidez e com boas características para uso como combustível.

Palavras Chaves: Óleo de Palma, Carbonato de Sódio, Lama Vermelha, Destilação, Craqueamento.

ABSTRACT

In this paper the crude distillation process of the liquid organic product obtained in the catalytic cracking of oil palm (*Elaeis guineensis*, Jacq) was studied in pilot scale, using the sodium carbonate (Na_2CO_3) and red mud catalysts by varying the percentage of catalyst in 10% m/m and 15% m/m for the raw material used, an operating temperature of 450°C in order to obtain fractions of biofuels (bio-gasoline, bio-kerosene and bio-oil) similar to fuels derived from being fixed oil. The catalysts were subjected to a dehydration pre-treatment for 2 hours in an oven at 300°C , subsequently the XRD, IR and TG were performed. Regarding raw materials, physical and chemical analysis, aiming to characterize palm oil were performed. The organic liquid products (PLOs) were subjected to unit operations of separation, decanting and simple filtration bench scale should then be performed physical-chemical and compositional analyzes. The temples were distilled in a Vigreux column six (06) stages, and the condensed fractions were collected according to the ranges of the distillation of gasoline (60°C - 190°C), kerosene (190°C - 235°C) and diesel (235°C - 370°C), later to be characterized. There was a better catalyst efficiency for sodium carbonate 15% w/w as reducing the acid value about 1.7 mgKOH/g , and a conversion of 97% by weight of the oil in PLO was noted also, by increasing the amount of catalyst that favors the obtaining of an end product with better quality. The red mud on the other hand, showed yields of up to 64% m/m products with a low acidity of about 62.90 mgKOH/g , comparing this result with literature data. Based on the final results verified the efficiency of catalysts, the catalyst which sodium carbonate gave products with low acidity and good characteristics for use as fuel.

Keywords: Palm Oil, Sodium Carbonate, Red Mud, Distillation, Cracking.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964).....	20
Figura 2: Dendzeiro (a) e fruto do dendzeiro (b).....	23
Figura 3: Coluna de destilação	28
Figura 4: Craqueamento de triacilglicerídeo (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais.....	38
Figura 5: Mecanismo da reação do craqueamento primário.....	42
Figura 6: Representação esquemática dos processos de descarbonilação e descarboxilação. .	42
Figura 7: Compostos cíclicos formados pelo craqueamento térmico.....	43
Figura 8: Mecanismo de transferência de hidrogênio gama.....	44
Figura 9: Mecanismo de transferência de hidrogênio beta.....	45
Figura 10: Fluxograma e Esquema do Processo Bayer. Fonte: (DA MOTTA, 2006)	49
Figura 11: Vista aérea da fábrica e dalagoa de disposição de lama vermelha da Hydro-Alunorte (SANTOS, 2013).....	50
Figura 12: Tanque de polietileno (TQ01) com capacidade de 200L.....	56
Figura 13: Reator de craqueamento (R01)	57
Figura 14: Chave geral da planta piloto	57
Figura 15: Sistema de resfriamento	58
Figura 16: Sistema de bombeamento (bomba dosadora).....	58
Figura 17: Pré-aquecedor.....	59
Figura 18: Sistema de Coleta de Produtos Craqueado (PLO)a e b.....	60
Figura 19: Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto (Mota, 2013).....	60
Figura 20: Sistema de destilação em escala de bancada.....	61
Figura 21: Fluxograma do processo	63
Figura 22: Espectro de infravermelho do óleo de palma bruto utilizado na reação de craqueamento em escala piloto.....	73
Figura 23: Gráfico da análise de degradação térmica do carbonato de sódio.	75
Figura 24: Gráfico da análise de degradação térmica da lama vermelha.	76
Figura 25: Espectro de infravermelho do catalisador carbonato de sódio Na_2CO_3	77
Figura 26: Espectro de infravermelho do catalisador lama vermelha.	78
Figura 27: Difratoograma de raios-X do carbonato de sódio (Na_2CO_3).	79
Figura 28: Difratoograma de Raios X do catalisador Lama Vermelha.	80
Figura 29: Gráfico dos rendimentos dos processos de craqueamento.	82
Figura 30: Gráfico da Temperatura Inicial de Craqueamento.	83
Figura 31: Viscosidade Cinemática dos Produtos Líquidos Orgânicos.	85
Figura 32: Índice de Acidez dos Produtos Líquidos Orgânicos.	86
Figura 33: Espectro de infravermelho do PLO obtido com carbonato de sódio Na_2CO_3 a 10%	87
Figura 34: Espectro de infravermelho dos PLOs obtidos com Lama Vermelha a 10% e 15%	88

Figura 35: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO Craqueado com 10% de Na_2CO_3 em escala de bancada.....	90
Figura 36: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO craqueado com 15% de Na_2CO_3 em escala de bancada.....	91
Figura 37:Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO craqueado com 10% de lama vermelha em escala de bancada.....	93
Figura 38: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO Craqueado com 15% de Lama Vermelha em escala de bancada.....	95
Figura 39: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Carbonato de Sódio a 10%.....	100
Figura 40: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Carbonato de Sódio a 15%.....	102
Figura 41: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Lama Vermelha a 10%	104
Figura 42: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Lama Vermelha a 15%	106
Figura 43: Cinética do Índice de Acidez em função do Tempo.	108
Figura 44: Cinética do Índice de Acidez em função do Tempo corrigido.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de ácidos graxos conhecidos.....	21
Tabela 2: Composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste.	24
Tabela 3: Características Físico-Químicas do Óleo de Palma.....	24
Tabela 4: Principais famílias de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino. .	31
Tabela 5: Características de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.....	32
Tabela 6: Propriedades físico-químicas da gasolina.....	34
Tabela 7: Composição do querosene em hidrocarbonetos.	35
Tabela 8: Propriedades físico-químicas do diesel.	36
Tabela 9: Características dos hidrocarbonetos.	37
Tabela 10: Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.	51
Tabela 11: Massa de amostra utilizada de acordo com índice de acidez	65
Tabela 12: Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto utilizado no processo de craqueamento em escala piloto.	72
Tabela 13: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto em escala piloto.	81
Tabela 14: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) da reação de craqueamento catalítico com óleo de palma bruto.	84
Tabela 15: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Carbonato de Sódio á 10%.	89
Tabela 16: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Carbonato de Sódio á 15%	90
Tabela 17: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Lama Vermelha á 10%.	92
Tabela 18: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com lama vermelha á 15%.	94
Tabela 19: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (190 - 235°C).....	96
Tabela 20: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (235- 370°C).....	97
Tabela 21: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Na ₂ CO ₃ à 10%.	101
Tabela 22: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Na ₂ CO ₃ à 15%.	103
Tabela 23: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Lama Vermelha a 10%.	105
Tabela 24: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Lama Vermelha à 15%.	107

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	16
2- OBJETIVOS	18
2.1- OBJETIVO GERAL	18
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1-ÓLEOS E GORDURAS	19
3.1.1- Triglicerídeos.	19
3.1.2- Ácidos Graxos.	20
3.1.3- Lipídios.	22
3.1.4- Palma.	22
3.1.4.1- Óleo de Palma e suas Propriedades Físico-Químicas.	23
3.2- PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS	25
3.2.1- Petróleo.	25
3.2.2-Produção de Derivados do Petróleo.	27
3.2.2.1- Destilação.....	27
3.2.2.1.1- Tipos de destilação.....	29
3.2.2.2- Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).	30
3.2.2.3-Derivados.	32
3.2.2.3.1- Gasolina.	32
3.2.2.3.2- Querosene.	34
3.2.2.3.3- Diesel.	35
3.3- ROTAS TECNOLÓGICAS	37
3.3.1- Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.	37
3.3.1.1- Craqueamento Térmico de Triglicerídeos.	38
3.3.1.2- Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos.....	40
3.3.2- Mecanismo do processo de craqueamento.	41
3.3.2- Catalisador.	45
3.3.2.1- Catalisadores Ácidos.....	46
3.3.2.2 - Catalisadores Básicos.....	47
3.3.2.2.1- Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃).	48
3.3.2.2.1.2- Lama Vermelha.....	49

3.4- MÉTODOS DE ANÁLISES	51
3.4.1- Espectrometria de infravermelho (iv)	51
3.4.3- Cromatografia gasosa	52
4- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	54
4.1- MATERIAL	54
4.1.1- Óleo de Palma (<i>Elaeis guineenses</i>, Jacq)	54
4.2- REAGENTES	54
4.3- CATALISADORES	55
4.3.1- Catalisadores Básicos	55
4.3.1.1- Pré-Tratamento dos Catalisadores Carbonato de Sódio e Lama Vermelha.	55
4.4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55
4.4.1- Procedimento Experimental de Craqueamento em Escala Piloto	56
4.4.2- Especificações da Unidade de Destilação em Escala de Bancada	61
4.4.3- Dinâmica da acidez do processo craqueamento	63
4.5- MÉTODOS DE ANÁLISES	64
4.5.1.- Caracterização físico-química da matéria prima utilizada nos procedimentos experimentais	64
4.5.1.1- Índice de Acidez	64
4.5.1.2- Índice de Saponificação.	65
4.5.1.3- Viscosidade Cinemática.....	66
4.5.1.4- Densidade.....	67
4.5.1.5- Índice de Refração.	67
4.5.1.6- Índice de Éster.....	68
4.5.1.7- Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL)	68
4.5.2- Caracterização Físico-Química e de Composição do Produto Líquido Orgânico (PLO) e dos Produtos Destilados	69
4.5.2.1- Corrosividade em Lâmina de Cobre.	69
4.5.2.2- Ponto de Fulgor.....	69
4.5.2.3-Espectros na Região do Infravermelho (IV).	70
4.5.3- Caracterização Físico-Química e de Composição dos Catalisadores	70
4.5.3.1- Difração de Raio X.	70
4.5.3.2- Análise Termogravimétrica (TG)	71
4.5.3.3- Espectrometria de Infravermelho.....	71
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	72

5.1- CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO	72
5.1.1- Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma.	72
5.1.2- Espectrometria na Região do Infravermelho da Matéria Prima.	73
5.2- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	74
5.2.1- Análise Termogravimétrica (ATG).	74
5.2.2- Espectrometria na Região do Infravermelho.	76
5.2.3- Difração de Raios-X.	79
5.3- BALANÇO DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS NA ETAPA REACIONAL DE CRAQUEAMENTO	80
5.3.1- Resultado dos Balanços de Massa das reações de Craqueamento.	80
5.4- CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	84
5.5- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO DOS PLOs OBTIDOS APÓS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	86
5.6- BALANÇO DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ETAPA DE DESTILAÇÃO DOS PLOs OBTIDOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO	88
5.7- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS DESTILAÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL	96
5.8- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO DOS PLOs OBTIDOS APÓS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	98
5.8.1- Infravermelho das frações obtidas dos Produtos Líquidos Orgânicos	98
6- ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO	108
7- CONCLUSÃO	111
REFERÊNCIAS	113

1- INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial iniciada no Reino Unido em meados do século XVIII, a qual sofreu uma expansão significativa pelo mundo a partir do século XIX, a demanda energética mundial cresceu exponencialmente, sendo as principais fontes de energias consumidas, os combustíveis derivados do petróleo, além do carvão mineral e gás natural. Por muitas décadas, os derivados do petróleo foram às principais fontes de energia utilizadas nas indústrias e no cotidiano das pessoas, porém, este recurso é limitado em longo prazo além de ser um potencial causador do efeito estufa, devido à emissão de gases nocivos ao meio ambiente como monóxidos de carbono e compostos de enxofre (MARZULLO, 2007).

Visando amenizar ou até mesmo exaurir estes problemas, comunidades científicas em parceria com empresas privadas e estatais vem investindo novas tecnologias com intuito de obter fontes renováveis de combustíveis, que não agridam o meio ambiente e com o menor custo econômico (MOTA, 2006), gerando desta forma uma busca por inovações e ratificação de metodologias para a síntese de biocombustíveis através de rotas tecnológicas, dentre as quais a “transesterificação, esterificação, fermentação e transformações térmicas como craqueamento estão sendo intensamente estudadas” (SILVA, 2010).

O processo de craqueamento de matérias primas renováveis, o qual pode ser um processo térmico ou catalítico, tem como principal objetivo quebrar as moléculas de triglicerídeos encontrados em óleos e gorduras animais e vegetais, a altas temperaturas, formando compostos de cadeias constituídas de hidrocarbonetos com baixo peso molecular, semelhantes aos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel), além de compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, monóxido e dióxido de carbono, H₂O, etc. (BORGES, 2006). Embora os primeiros estudos sobre o processo de craqueamento de óleos vegetais datem de aproximadamente 1890 (SONTAG, 1979), estudos efetivos e sistemáticos sobre o assunto se intensificaram no período entre a primeira e segunda guerras mundiais, no qual foi utilizada como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à escassez deste no mercado internacional (CHANG e WAN, 1947; DEMIRBAS, 2003).

Embora os óleos vegetais sejam uma alternativa de combustível promissora do ponto de vista energético e ambiental, a utilização direta em motores a diesel não é recomendada, devido a sua combustão provocar a uma série de problemas como carbonização na câmara de

injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros. As causas destes problemas são atribuídas à polimerização dos triglicerídeos que conduzem à formação de depósitos de coque e grafite quando submetidas a elevadas temperaturas, podendo também ocorrer à formação de cristais quando submetidos a baixas temperaturas provocadas pela presença de parafinas e olefinas, e, ou pela reestruturação dos ácidos carboxílicos saturados presentes (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

Apesar de promissor, os combustíveis produzidos pelo craqueamento térmico e ou térmico catalítico de óleos vegetais, ou de outros materiais provenientes de fontes renováveis, não são considerados combustíveis certificados como o biodiesel, ou seja, são misturas multicomponentes compostas por moléculas de diferentes tamanhos (CZERNIK, 2004) semelhantes principalmente ao óleo diesel, não possuindo padrões de qualidade e metodologias de produção definidas, como o tipo de matéria prima, o tipo de catalisador, assim como parâmetros operacionais estabelecidos.

Neste contexto, com várias possibilidades de estudos, as quais ampliam a aplicabilidade de diversas matérias primas e catalisadores com potenciais definidos para cada região do País, como é observado na região Norte, no caso do óleo de palma, fonte renovável escolhida para o desenvolvimento do presente estudo, o qual foi investigado em conjunto com o carbonato de sódio e lama vermelha, materiais utilizados como catalisadores reacionais, sendo o primeiro já comprovado segundo a literatura especializada na rota tecnológica de craqueamento, e o segundo aparecendo como um material potencial catalítico para a referida reação. Podendo desta forma comparar o desempenho destes matérias, sob diversos aspectos quanto a produção e qualidade dos biocombustíveis.

2- OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção de biocombustíveis empregando o processo de destilação em escala de bancada, dos produtos líquidos orgânicos, obtidos no craqueamento de tri-ésteres de glicerol (triglicerídeos) em escala piloto, constituído de hidrocarbonetos com propriedades físico-químicas e composicionais semelhantes aos combustíveis de origem fóssil.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os processos de produção de biocombustíveis a partir do craqueamento térmico catalítico em escala piloto do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq), utilizando-se como catalisadores o “Carbonato de Sódio” virgem (Na_2CO_3) e o material residual “Lama Vermelha”, resíduo proveniente do Processo Bayer;
- Comparar o desempenho dos dois catalisadores (carbonato de sódio e lama vermelha), no que tange a reação catalítica, com diferentes porcentagens de catalisador, assim como os parâmetros de processo (temperatura inicial de craqueamento, rendimento em fração líquida orgânica, formação de gases residuais, formação de material residual sólido etc...);
- Estudar o processo de destilação fracionada em escala de bancada dos produtos obtidos após reação de craqueamento do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) com ambos catalisadores;
- Avaliar a qualidade dos biocombustíveis obtidos no presente trabalho com os padrões especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), assim como com dados estabelecidos na literatura.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1-ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias lipofílicas geralmente insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, são bastante utilizadas pelos organismos vivos, podendo ser de origem animal, vegetal ou até mesmo bacteriana (MORETTO; FETT, 1998). A diferença entre óleo e gordura está relacionado ao estado de agregação das moléculas e é definida pela resolução nº 20/27 do CNNPA (Conselho Regional de Normas e Padrões para Alimentos) que impõe a temperatura de 20°C como limite inferior para ponto de fusão das gorduras, ou seja, se a substância estiver na fase líquida à temperatura ambiente será classificada como óleo, se a mesma se encontrar no estado sólido, será classificada como gordura (NETO, 2008).

Quimicamente, os óleos e as gorduras são ésteres carboxílicos derivados do glicerol, que é um álcool, e em média ligado com diferentes ácidos carboxílicos (número de carbonos, tipo e número de insaturações), formando os glicerídeos ou triglicerídeos. Outro derivado muito importante e encontrado nos óleos e gorduras são os fosfatídios, os quais são compostos obtidos pela condensação de duas moléculas de ácidos graxos com uma de glicerol. Assim como os triglicerídeos, os fosfatídios também podem ser formados com ácidos graxos diferentes, dando assim origem a diversos tipos de fosfatídeos (SILVA, 2010). Os óleos e gorduras apesar de serem insolúveis em água, devido à presença de cadeias hidrocarbonadas, possuem em sua composição regiões hidrofílicas provenientes dos compostos fosfatídicos, ou seja, eles funcionam como surfactantes naturais entre compostos apolares e polares, sendo conhecidos na indústria como emulsificantes.

3.1.1- Triglicerídeos.

Os triglicerídeos são definidos como compostos formados a partir da esterificação de um tri-álcool (glicerol), com até 3 (três) moléculas de ácidos graxos. Basicamente, os óleos e as gorduras são compostos por até 95% de triglicerídeos, sendo os outros 5% formados pelos demais compostos fosfatídeos, terpenos, carotenos, esteróides etc... Eles são ésteres de glicerol cujos ácidos graxos são compostos por cadeias carbônicas de 8 até 24 átomos, e estes

com diferentes graus de insaturação (MORETTO, 1998). Em uma molécula de triglicerídeo, quando ocorre a ligação do glicerol com 3(três) ácidos graxos iguais, o produto é um triglicerídeo simples, quando a ligação é feita com dois ou três ácidos diferentes, é um triglicerídeo composto. No início do século XX, evidências qualitativas foram obtidas com a intenção de mostrar que os óleos e as gorduras eram constituídos mais comumente por triglicerídeos compostos do que por triglicerídeos simples. Abaixo algumas formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964) com diferentes ácidos graxos.

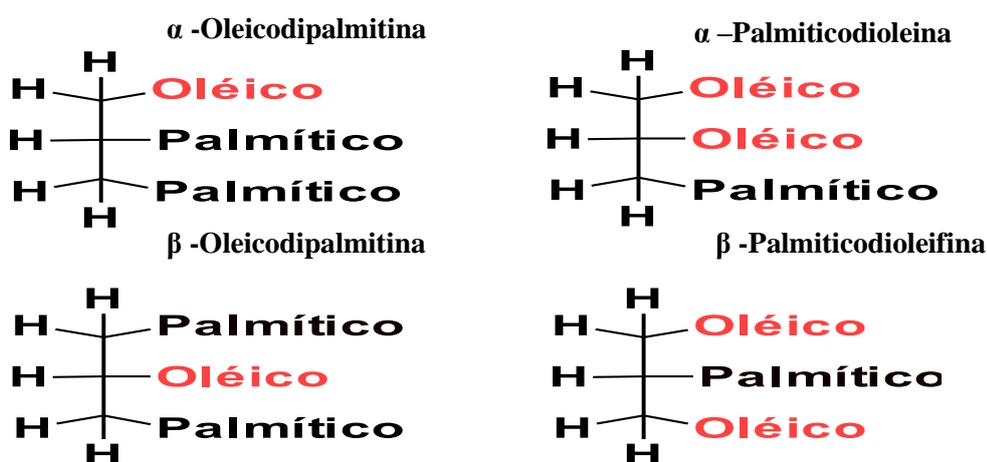


Figura 1: Formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964).

3.1.2- Ácidos Graxos.

Na natureza os ácidos carboxílicos graxos são encontrados como moléculas livres ou esterificadas, sendo que sua maior parte encontra-se esterificada com o glicerol, formando os triglicerídeos, onde, os ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular. Os ácidos carboxílicos graxos são ácidos orgânicos lineares, que se diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações. O número de insaturações pode variar de 1 a 4, sendo que a ocorrência de 01 (uma) ou 02 (duas) insaturações são comuns em óleos vegetais, existindo um predomínio de isômeros cis (MORETTO; FETT, 1998).

Os ácidos carboxílicos graxos saturados possuem estrutura molecular que facilita a formação de cristais, e como as atrações de van der Waals entre suas moléculas são fortes, possuem ponto de fusão relativamente elevada. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do número de carbonos. A configuração cis da ligação dupla de ácidos carboxílicos

insaturados, a qual possui conformação energética inferior às ligações simples, interfere na estrutura cristalina, causando a redução das forças de atração de van der Waals entre as moléculas, conseqüentemente os ácidos carboxílicos graxos insaturados possuem pontos de fusão menos elevados (SOLOMONS, 2002).

Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Tabela de ácidos graxos conhecidos

Nome comum	Nomenclatura IUPAC	Fórmula molecular	Notação
Ácidos graxos saturados			
Ácido Butírico	Ácido butanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4:0
Ácido Cáproico	Ácido hexanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	6:0
Ácido Caprílico	Ácido octanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	8:0
Ácido Cáprico	Ácido decanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	10:0
Ácido Láurico	Ácido dodecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	12:0
Ácido Mirístico*	Ácido tetradecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14:0
Ácido Palmítico*	Ácido hexadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
Ácido Estearico*	Ácido octadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
Ácido Araquídico	Ácido eicosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	20:0
Ácido Behênico	Ácido docosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	22:0
Ácido Lignocérico	Ácido tetracosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	24:0
Ácidos graxos insaturados			
Ácido Palmitoleico	Ácido 9-hexadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COO}$	16:1
Ácido Oléico*	Ácido 9-octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COO}$	18:1
Ácido Vacênico	Ácido 11- octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_9\text{COO}$	18:1
Ácido Linoléico*	Ácido 9,12-octadecadienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
Ácido Linolênico	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3
Ácido Araquidônico	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	20:4

Fonte: Moretto e Fett, (1998). *Presentes no óleo de Palma

3.1.3– Lipídios.

Os lipídios formam juntamente com os carboidratos e as proteínas, o grupo de compostos mais importante em alimentos e mais frequentemente encontrado na natureza, sendo de origem animal ou vegetal. Os lipídios são moléculas compostas basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, são caracterizadas por serem insolúveis em água, porém emulsionáveis; são solúveis em solventes orgânicos como o álcool, benzina, éter, clorofórmio e acetona. Do ponto de vista estrutural são ácidos graxos que podem estar esterificados formando triacilgliceróis, os glicolipídeos, terpenos e esteróides. Os lipídeos podem ser classificados em 3 classes, lipídeos simples (óleos e gorduras), lipídeos compostos (fosfolipídios) e lipídeos derivados (insaponificáveis) (SOLOMONS, 2002).

3.1.4- Palma.

O dendê é o fruto de uma palmeira (*Elaeis guineenses, Jacq*) de origem africana que chegou ao Brasil no final do século XVI e se adaptou no litoral sul da Bahia. Corresponde a uma agricultura perene podendo atingir rendimentos de até 25 toneladas de cachos\ha dentro de um ciclo produtivo de até 30 anos. Esta palmeira apresenta o melhor desenvolvimento em regiões tropicais com um clima quente e úmido, por esta razão é cultivada na região geográfica que se estende de 10° ao sul ao norte da linha do equador (MOTA, 2009).

Os frutos do dendezeiro são nozes pequenas e duras, possuem polpa (mesocarpo) fibrosa que envolve o endocarpo pétreo, nascem negros e quando estão maduros alcançam cor que varia do amarelo forte ao vermelho rosado passando por matrizes de cor alaranjada e ferrugem. Ovóides (angulosos e alongados) nascem em cachos onde, por abundância, acabam se comprimindo e se deformando (figura 2). A polpa produz o óleo de dendê (óleo de palma,), de cor amarela ou avermelhada (por presença de carotenóides), de sabor adocicado e cheiro “sui-generis”. A semente ocupa totalmente a cavidade do fruto e contém o óleo de palmiste que é esbranquiçado e quase sem cheiro e sabor. Possui entre 40-50 por cento de sua constituição em massa de óleo (SEAGRI, 2007).



Figura 2: Dendezeiro (a) e fruto do dendezeiro (b)
Fonte: COSTA, 2011

3.1.4.1- Óleo de Palma e suas Propriedades Físico-Químicas.

O óleo de palma pertence ao grupo do ácido oléico-linoléico o qual é o maior e o mais variado em termos de composição e de características dos óleos individuais, sendo extraído da polpa e apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, oléico e linoléico. Os óleos de palma e de palmiste possuem baixa concentração de ácidos carboxílicos polinsaturados como o linolênico. O óleo de palma apresenta em torno de 10,1 a 12,2% de ácido linoleico, 0,1 a 0,4% de ácido α -linolênico (um ácido graxo -3) e 39,2 a 42,5% de gordura monoinsaturada (principalmente o ácido oleico monoinsaturado). Contendo aproximadamente iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados: insaturados incluem 39% de ácido oléico, saturados incluem 44% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico. Em comparação, o óleo de palmiste é 54 – 70% insaturado, incluindo uma grande quantidade de ácido láurico similar ao óleo de coco (MOTA, 2010).

Em virtude da composição rica em ácido palmítico, destaca-se o comportamento do óleo nas transições e simultaneidade de fases sólidas e líquidas, lhe conferindo uma consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios.

A viscosidade do óleo de palma bruto e do óleo de palma processado, em termos práticos, diminui cerca de 30% a cada elevação de 10% em sua temperatura (RITTNER, 1996). A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de dendê e algumas variações.

Tabela 2: Composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste.

Ácido graxo	Representação	Óleo de dendê	Oleína de dendê	Estearina de dendê	Óleo de palmiste
Láurico	C 12:0	< 0,4	0,1 – 0,4	0,1 – 0,4	41,0 – 55,0
Mirístico	C 14:0	0,5 – 2,0	0,5 – 1,0	1,1 – 1,8	14,0 – 16,0
Palmítico	C 16:0	41,0 – 47,0	34,0 – 39,0	48,4 – 73,8	6,5 – 10,0
Palmitoléico	C 16:1	< 0,6	< 0,5	0,05 – 2,0	-
Estearico	C 18:0	3,5 – 6,0	2,0 – 3,0	3,9 – 5,6	1,3 – 3,0
Oléico	C 18:1	36,0 – 44,0	43,0 – 50,0	15,6 – 36,0	12,0 – 19,0
Linoléico	C 18:2	6,5 – 12,0	9,0 – 13,0	3,2 – 9,8	1,0 – 3,5
Linolênico	C 18:3	< 0,5	< 0,1	0,1 – 0,6	-
Araquídico	C 20:1	< 1,0	-	0,3 – 0,6	-

Fonte: BARNWAL e SHARMA. (2005).

O óleo de palma pode ser fracionado em dois componentes, após o refino: a oleína (60%) e a estearina (40%). A oleína é um óleo líquido, destinado para a culinária e a estearina pode ser utilizada como gordura na indústria de bolos e biscoitos, servindo também como matéria-prima para a fabricação de margarinas, maioneses e sorvetes. Além disso, pode substituir o sebo na produção de sabões e sabonetes (NATALI, 1996)

A Tabela 3 mostra as características físico-químicas do óleo de palma e os valores de referência recomendados pela ANVISA.

Tabela 3: Características Físico-Químicas do Óleo de Palma.

Referências	Unidades	Valores
Massa específica (50 °C / 20 °C)	g/cm ³	0,891 – 0,899
Índice de refração	-	1,454 – 1,456
Índice de Iodo	g I ₂ / 100 g	50 – 60
Índice de Saponificação	Mg KOH / g	190 – 209
Ponto de Fusão	°C	33 – 40
Índice de Acidez para Óleo de palma virgem	mg KOH/g	10,0

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

Fundada no município de Tailândia em 1982, aa atualidade o Grupo Agropalma é a maior empresa produtora de óleo de palmada América Latina, o Grupo Agropalma implantou Companhia Refinadora da Amazônia (CRA), inaugurada em julho de 1997, em Icoaraci, no distrito de Belém, tem capacidade para processar 170 toneladas de óleo bruto/dia. (HOMMA, 2011).

3.2- PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

3.2.1- Petróleo.

Embora seja conhecido há milhares de anos, a pesquisa sistemática do petróleo para utilização em bases industriais e comerciais foi iniciada na metade do século passado. O marco inicial foi à perfuração em 1859, pelo coronel Edwin L. Drake, de um poço no estado da Pensilvânia, Estados Unidos, do qual fluiu petróleo de boa qualidade, de fácil destilação. O poço, próximo a *Oil Creek*, tornou-se o símbolo e a base para o explosivo crescimento da moderna indústria mundial do petróleo (LUCCHESI, 1998).

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. O petróleo bruto possui em sua composição uma cadeia de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas o óleo cru. A “distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos” é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo (FARAH, 2012). Na natureza quando encontrado está nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatórios, cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. O Petróleo por possuir uma densidade média de 0,8 inferior a das rochas que constituem o subsolo, tende a migrar para a superfície provocando os clássicos casos de exsudações (os egípcios utilizaram esse óleo como fonte de energia, como remédio e matéria prima para os processos de embalsamento). Se no caminho para a superfície encontra uma estrutura impermeável (armadilha), que faça o seu confinamento e impeça a sua migração, acaba formando um reservatório de petróleo. Cabe salientar que esse processo ocorre lentamente podendo levar alguns milhares de anos (ANEEL, 2013).

De acordo com a predominância dos hidrocarbonetos encontrados no óleo cru, o petróleo é classificado em:

Parafínicos: quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos. Este tipo de petróleo produz subprodutos com as seguintes propriedades:

- Gasolina de baixo índice de octanagem;
- Querosene de alta qualidade;
- Óleo diesel com boas características de combustão;
- Óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade, elevada estabilidade química e alto ponto de fluidez;
- Resíduos de refinação com elevada percentagem de parafina;
- Possuem cadeias retilíneas.

Naftênicos: quando existe predominância de hidrocarbonetos naftênicos. O petróleo do tipo naftênico produz subprodutos com as seguintes propriedades principais:

- Gasolina de alto índice de octanagem;
- Óleos lubrificantes de baixo resíduo de carbono;
- Resíduos asfálticos na refinação;
- Possuem cadeias em forma de anel.

Mistos: quando possuem misturas de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com propriedades intermediárias, de acordo com maior ou menor percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

Aromáticos: quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Este tipo de petróleo é raro, produzindo solventes de excelente qualidade e gasolina de alto índice de octanagem. Não se utiliza este tipo de petróleo para a fabricação de lubrificantes. Após a seleção do tipo desejável de óleo cru, os mesmos são refinados através de processos que permitem a obtenção de óleos básicos de alta qualidade, livres de impurezas e componentes indesejáveis. Chegando às refinarias, o petróleo cru é analisado visando conhecer as suas características e definir os processos a que será submetido para obter determinados subprodutos. Evidentemente, as refinarias, conhecendo suas limitações, já adquirem petróleos dentro de determinadas especificações. A separação das frações é baseada no ponto de ebulição dos hidrocarbonetos. Os principais produtos provenientes da refinação são:

- gás combustível

- GLP
- gasolina
- nafta
- querosene
- óleo diesel
- óleos lubrificantes
- óleos combustíveis
- matéria-prima para fabricar asfalto e parafina.

3.2.2-Produção de Derivados do Petróleo.

Nas refinarias o petróleo cru passa por diversas operações unitárias com o objetivo o refino e separação das fases e subprodutos (gasolina, querosene/QAV, diesel, GLP, lubrificantes, coque etc...)(FARAH, 2012), dentre os quais se destacam em princípio cinco (05) operações: (1) as operações topping, a qual se trata da separação em diferentes grupos ou frações de hidrocarbonetos (fração de corte), sendo a unidade topping mais comum à destilação. (2) O craqueamento térmico ou catalítico, o qual envolve a quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores. (3) A combinação de hidrocarbonetos, a qual envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido. (4) Rearranjo de hidrocarbonetos, onde há alteração da estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono. E por ultimo (5) tratamento e blending, os quais envolve o processamento de derivados para remoção de impurezas (componentes indesejáveis nos combustíveis) através de tratamentos termoquímicos e a formação de blending para a obtenção de um produto final (SZKLO, 2008).

3.2.2.1- Destilação.

A destilação é uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido - vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas

líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor). Em uma coluna de destilação (figura 3), os componentes mais voláteis são removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2002).



Figura 3: Coluna de destilação
Fonte: Chevron, (2013)

Além da temperatura, a pressão é outro fator importante no processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão a que ele está sendo submetido. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Assim, a diminuição da pressão acarreta na diminuição da temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros – temperatura e pressão – permite que um líquido seja separado em diversas frações. Este processo tem como objetivo colocar duas fases em contato (GEANKOPLIS, 2002). Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases sendo que a taxa de transferência de cada espécie depende do afastamento do equilíbrio do sistema. Geralmente, as fases coexistentes no processo são a fase vapor e a fase líquida (GEANKOPLIS, 2002).

O processo de destilação tem a mais ampla diversidade dentre as operações unitárias. O petróleo, por exemplo, é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são reprocessadas posteriormente em produtos

acabados e a destilação é frequentemente reutilizada em etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais (FOUST, 2011).

3.2.2.1.1- Tipos de destilação.

Segundo Geankoplis (2002), a destilação pode ser realizada na prática por dois métodos principais. O primeiro método consiste em produzir um vapor aquecendo a mistura líquida a ser separada num passo único. O segundo método envolve o refluxo do vapor não condensado. Este segundo método é chamado destilação fracionada, destilação de refluxo ou retificação. Existem quatro tipos principais de destilação que são verificados em um único estágio e não incluindo a retificação. O primeiro é a destilação instantânea de equilíbrio, a destilação simples ou diferencial é a segunda, a terceira é a destilação simples com arraste a vapor e a quarta é a destilação fracionada.

- Destilação Instantânea de Equilíbrio.

A destilação instantânea de equilíbrio, destilação “flash”, consiste na expansão brusca de uma mistura líquida aquecida. Essa expansão produz, através de uma queda de pressão, a divisão do fluxo em duas fases, uma líquida e outra vapor. A fase vapor se enriquece com os compostos mais voláteis, enquanto acontece o oposto na fase líquida (GEANKOPLIS, 2002).

- Destilação Simples.

A destilação simples é utilizada para separar cada uma das substâncias presentes em misturas homogêneas envolvendo sólidos dissolvidos em líquidos, ou excepcionalmente, para separar líquidos de ponto de ebulição diferentes. É um método rápido de destilação (PERRY, 2008).

- Destilação Por Arraste a Vapor.

Em geral a destilação por arraste a vapor é aplicada no fracionamento e ou purificação de misturas líquidas constituídas por espécies químicas cuja temperatura de ebulição é

elevada, sendo as espécies químicas minoritárias solúveis em vapor d'água. Nesse sentido deseja-se na destilação por arraste a vapor a remoção das espécies químicas minoritárias através da adição de vapor d'água. A destilação por arraste a vapor é utilizada na purificação de misturas líquidas homogêneas (GEANKOPLIS, 2002).

- Destilação Fracionada.

A destilação fracionada é um método de separação de misturas homogêneas voláteis de dois ou mais líquidos que se diferem pelos diferentes pontos de ebulição. A destilação consiste em elevar a temperatura até o ponto de ebulição do líquido que apresenta valor mais baixo para essa propriedade. Os componentes com baixo ponto de ebulição, os mais voláteis, conseguem contornar os obstáculos da torre e chegar ao topo da coluna, com isso, podem ser separadas (PERRY, 2008). Espécies químicas com pontos de ebulição mais altos (menos voláteis) não conseguem chegar ao topo, acumulando-se nos diversos níveis da torre da destilação, até que a temperatura do sistema alcance a temperatura de ebulição dessas substâncias, de forma que, assim, elas possam ser separadas, cada uma, na sua respectiva temperatura de ebulição. Quanto mais próximos forem os pontos de ebulição dos líquidos, menor o grau de pureza das frações destiladas (PERRY, 2008).

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

3.2.2.2- Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).

O Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) tem como objetivo o processamento das frações intermediárias e pesadas de petróleo, gerando produtos mais leves (gasolina e intermediários mais leves) de maior valor agregado, por reações químicas de quebra de moléculas, via catalisadores zeolíticos. A carga do processo depende do tipo de petróleo, pode ser gasóleo de vácuo ou resíduo atmosférico, os quais são transformados em frações mais leves do que a carga inicial, como o GLP, a nafta e o óleo leve de reciclo (FARAH, 2012). Neste processo, quanto maior for a carga de petróleo parafínico, mais fácil será o craqueamento, uma vez que dificilmente neste processo são quebrados os anéis aromáticos dos compostos que compõe a carga de FCC (SZKLO, 2008).

As frações do processo de craqueamento catalítico são constituídas por hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), naftênicos, olefínicos (normais, ramificados, mono e di) e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos. Por conter hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos ramificados, a nafta de craqueamento apresenta ótima qualidade antidetonante. No entanto, sua estabilidade pode ser comprometida pela presença de diolefínicos (FARAH, 2012). As Tabelas 4 e 5 mostram algumas características desses hidrocarbonetos.

Tabela 4: Principais famílias de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.

	Hidrocarbonetos saturados			Hidrocarbonetos insaturados	
	Cadeia aberta		Cadeia fechada	Cadeia fechada	Cadeia aberta
	Normais	Ramificados	Naftênicos	Anel benzênico	Olefínicos
Massa específica	baixa	baixa	média	elevada	baixa
Nº Octano	baixo	médio a alto	médio	muito alto	médio a alto
Ponto de congelamento	alto	médio a alto	baixo	muito baixo	médio
Nº Cetano	muito alto	médio a alto	médio	baixo	médio
Craqueamento	fácil	fácil	moderado	difícil	fácil
Variação da viscosidade com a temperatura	pequena	pequena	média	grande	pequena e média
Resistência a oxidação	boa	boa	boa	boa	má

Fonte: FARAH, (2012).

Tabela 5: Características de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.

Hidrocarbonetos	Produto	Característica
Parafínicos	QAV	Combustão limpa
	Diesel	Fácil de ignição
	Lubrificantes	Pequena variação da viscosidade com a temperatura
	Parafinas	Facilidade de cristalização
Aromáticos	Gasolina	Ótima resistência à detonação
	Solventes	Solubilidade de substâncias
	Asfalto	Agregados moleculares
	Coque	Elevado conteúdo de carbono
Naftênicos	Gasolina	
	QAV Lubrificantes	Intermediários entre parafínicos e aromáticos

Fonte: FARAH, (2012).

3.2.2.3-Derivados.

3.2.2.3.1- Gasolina.

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas de C₅ – C₁₀ átomos, e em menor quantidade, por produtos oxigenados, parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos. Esta mistura de hidrocarbonetos e oxigenados na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO, 2012).

Originalmente, a gasolina era um subproduto da indústria de refino do petróleo, que estava interessada principalmente no querosene. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi vista como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: calor de combustão por unidade de massa e volume (responsável pelo movimento do motor), alta volatilidade (mistura-se facilmente com o ar, gerando uma mistura muito inflamável), calor latente de vaporização (quantidade de calor que deve ser fornecida ao líquido para vaporizá-lo), ponto de ignição, estabilidade química, resistência à compressão e segurança (SANTOS, 2002).

Como acontece com o diesel a qualidade da gasolina também é avaliada por métodos de teste ASTM. A qualidade do combustível gasolina é medida por meio de parâmetros semelhantes aos dos combustíveis diesel. A qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante (ASTM D 4814-04a, 2005). Bonfá *et al.*, (2012) define número de octano como propriedade da gasolina que indica a qual limite máximo a mistura vapor de combustível-ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea, ou seja, sem que a mistura entre em combustão antes da centelha da vela de ignição.

Embora muitos estudos sobre a produção de hidrocarbonetos através da pirólise de óleo vegetal relatar produtos na faixa da gasolina, pouco trabalho tem sido feito no que se refere à verificação das propriedades da gasolina e comparando-os com os padrões da ASTM. Em Maher e Bressler (2007) verificou-se que hidrocarbonetos na faixa da gasolina com número de octano que variam de 90-96 pode ser obtido por conversão catalítica dos produtos de pirólise de vários óleos vegetais.

A Tabela 6 mostra especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas da gasolina.

Norma	Parâmetros Físico-Químicos	Unidade	Especificação
ASTM D4052	Densidade	g cm ⁻³	-
ASTM D6277	Benzeno	% v/v	1.0, Max
NBR 13992	Etanol	% v/v	25 ± 1
Curva de Destilação			
ASTM D86	10% Evaporado, Max	°C	65.0, máx
ASTM D86	50% Evaporado, Max	°C	80.0, máx
ASTM D86	90% Evaporado, Max	°C	145.0 - 190.0
ASTM D86	Ponto Final de Ebulição, Max	°C	220.0, máx
ASTM D86	Resíduo, máx	% v/v	2.0, máx
Octanagem			
Correlação com	Motor OctaneNumber	-	82.0
ASTM	ResearchOctaneNumber	-	-
D2699/2700	Índice Antidetonante	-	87.0
Composição			
Correlação com Olefinas	Saturados	% v/v	-
ASTM D1319	Olefinas	% v/v	45.0, Max
	Aromáticos	% v/v	38.0, máx

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

3.2.2.3.2- Querosene.

O querosene é definido como um derivado de petróleo com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, cuja a faixa do limite inferior é controlado pelo seu ponto de fulgor, e a faixa superior (hidrocarbonetos mais pesados) é limitada por propriedades, como o ponto de congelamento, o ponto de fuligem, o teor de aromáticos, e a estabilidade (FARAH, 2012).

No passado, em outros países, a nafta chegou a ser utilizada como fração básica para a produção de combustível para turbinas aeronáuticas, porém foi substituída pelo querosene devido a grande demanda de nafta para a indústria automotiva, a sua maior pressão e a sua

relativamente baixa densidade, o que exige maiores volumes para um mesmo fornecimento de energia (FARAH, 2012). Logo, com o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exigindo um combustível mais adequado e que apresente facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, facilidade de reacendimento em elevas altitudes, combustão limpa, com baixa emissão de energia radiante e reduzida tendência a formação de depósitos; Essas características tornam a escolha do querosene o combustível ideal para jatos (FARAH, 2012).

A faixa de composição e porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos presentes no querosene obtido por destilação direta está mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição do querosene em hidrocarbonetos.

	Parafínicos	Naftênicos	Monoaromáticos	Diaromáticos
Média (% Vol)	42	39	18	2,5
Máximo (% Vol)	56	50	24	4,0
Mínimo (% Vol)	34	29	10	1,5

Fonte:FARAH, (2012).

3.2.2.3.3- Diesel.

O óleo diesel ocupa o segundo lugar no uso como combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina, (HOCHHAUSER, 2004). É um derivado da destilação do petróleo bruto usado como combustível nos motores Diesel, constituído basicamente por hidrocarbonetos. O óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel é selecionado de acordo com suas características de ignição e de escoamento, adequadas ao funcionamento dos motores ciclo diesel. É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido e com odor característico. O diesel tem como principal característica permitir sua queima à alta taxa de compressão no interior da câmara de combustão. Em geral, quanto maior a taxa de compressão que o diesel suporta antes de detonar (maior índice de cetano), maior será a eficiência na conversão da energia térmica em energia cinética (movimento linear do pistão). Essas características em conjunto à baixa velocidade de combustão permitem a ignição por compressão desse combustível, dispensando o uso de centelhas, velas de ignição e todo seu sistema elétrico. A simplicidade do motor

diesel, seu regime de baixas rotações e sua alta compressão com peças internas mais robustas, permitem seu uso em aplicações pesadas como furgões, ônibus, caminhões, embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias. A qualidade do combustível diesel é avaliada por medição de diferentes propriedades relacionadas ao manuseio e armazenamento, segurança, ignição e de combustão, e o desempenho do motor (ASTM D 975 -04c, 2005; BAHADUR, 1994; HOCHHAUSER, 2004). Estes testes são descritos na norma ASTM D975. A Tabela 8 apresenta algumas das principais exigências para o diesel a partir de ambas as normas ASTM e ANP.

Tabela 8: Propriedades físico-químicas do diesel.

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	Especificação n° 2 S10
Destilação T95 %	D 86	°C	282 – 338
Viscosidade a 40°C	D 445	mm ² /s	2 - 4,5
Resíduo de Carbono, dos 10% finais, Max.	D 524	% massa	0,35
N° de Cetano, mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor, mín.	D 92	°C	38
Cinzas, max.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max.	D 130	-	1
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Max.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	D 6371	°C	0 a 12
Estabilidade à oxidação, max.	D 2274	Mg/100mL	2,5
Condutividade elétrica, mim.	D 2624	pS/m	25

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

A Tabela 9 mostra a caracterização em hidrocarbonetos, assim como a relação dos mesmos na qualidade da gasolina e do diesel derivados do petróleo.

Tabela 9: Características dos hidrocarbonetos.

	Parafina	Isoparafina	Naftênico	Aromáticos
Densidade	Baixa	baixa	média	alta
Gasolina	Ruim	boa	média	Muito boa
Diesel	Bom	médio	médio	Ruim
Lubrificantes	Ótimo	bom	médio	Ruim
Resistentes à oxidação	Boa	boa	boa	má

Fonte: FARAH, (2012)

3.3- ROTAS TECNOLÓGICAS

3.3.1- Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.

O craqueamento consiste em uma operação na qual as ligações dos triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras, são quebradas a altas temperaturas, formando uma série de compostos menores que se assemelham aos do diesel de petróleo como os hidrocarbonetos, formando também compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetano, alcanos, alquenos, etc. Este fenômeno ocorre devido energia cinética das moléculas aumentarem ao ponto de superar a energia potencial que as ligam, ocorrendo desta forma a quebra de suas ligações (SPEIGHT, 2008). Como pode ser observado na Figura 4.

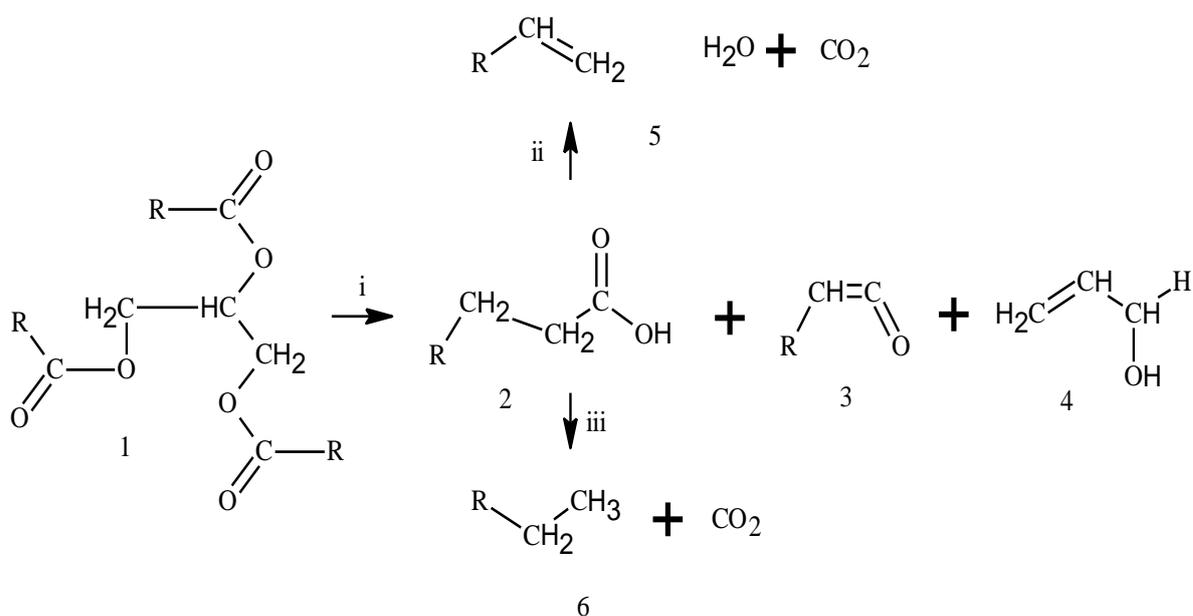


Figura 4: Craqueamento de triacilglicerídeo (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) e sem (6) insaturações terminais.

3.3.1.1- Craqueamento Térmico de Triglicerídeos.

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pela pirólise dos óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, de compostos oxigenados (PRADO, 2009).

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

Sadrameli e Green (2007) estudaram o craqueamento térmico de óleos vegetais visando a produção de olefinas, os quais são importantes produtos químicos orgânicos. A matéria-prima foi o óleo de canola, a faixa de temperatura foi de 200 a 800 °C. Os produtos obtidos foram o coque sólido, óleo líquido orgânico e gases ricos em hidrocarbonetos leves.

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

Prado e Filho (2009) estudaram o craqueamento térmico do óleo de soja. O perfil cromatográfico das biocombustíveis obtidos por craqueamento mostrou compostos de hidrocarbonetos, tais como alcanos, alcenos e compostos aromáticos, assim como alguns compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois. Wiggers *et al.*, (2009), realizou a pirólise de óleo de peixe residual numa planta de pirólise contínuo e os produtos, purificados para obter frações de bio-óleo leve e pesado foram comparados com as especificações brasileiras de combustível.

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

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

com 17 % do total. De modo geral constatou-se a presença das classes alcanos, alkenos e, em menores proporções, ácidos carboxílicos monoinsaturados e ácidos dicarboxílicos.

3.2.1.2- Craqueamento Térmico Catalítico de Triglicerídeos.

A operação de craqueamento termocatalítico diferencia-se do craqueamento puramente térmico apenas pelo fato de se adicionar ao processo catalisador. O catalisador tem como finalidades acelerar a reação global, assim como diminuir a produção de compostos oxigenados que aumentam a acidez do produto final.

Ao longo dos anos, vários catalisadores vêm sendo testados com a finalidade de aumentar a eficiência do processo de craqueamento ao máximo, tais como zeólitas ácidas e óxidos sólidos. Estes catalisadores têm propriedades seletivas que favorecem as rotas sintéticas para compostos desoxigenados, assim como a diminuição na formação de compostos cíclicos (VONGHIA et.al., 1995; KATIKANENI et. al., 1995; IDEM et. al., 1997; DANDIK, AKSOY, 1998; SANG et. al., 2003; MAHER e BRESSLER, 2007).

As zeólitas vêm sendo bastante estudadas como catalisadores na conversão de óleos vegetais ou gorduras em hidrocarbonetos. (DANDIK et. al., 1998; KATIKANENI et. al., 1995; KATITANENI et. al., 1996; SANG et. al., 2003; SANTOS, FERREIRA, 1999). Estes catalisadores são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedro de SiO_4 e AlO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio. Estes tetraedros se reúnem dando origem a formas poliédricas mais complexas, que irão se associar na formação de cela unitária das diferentes estruturas. A estrutura porosa confere às zeólitas uma alta seletividade, que também depende das propriedades intrínsecas dos sítios ativos. Sua estrutura permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, dentro dos canais e cavidades, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (GUISNET, RIBEIRO, 2004).

Ooietal; (2004) avaliaram o craqueamento de um resíduo rico em ácidos graxos provenientes da indústria do óleo de palma obtendo hidrocarbonetos líquidos a partir do uso de HZSM-5. Os testes foram conduzidos em micro reator de quartzo inserido num forno vertical sob pressão atmosférica. A temperatura era monitorada pela inserção de um termopar no centro do leito catalítico. Antes dos testes passava-se um fluxo de nitrogênio por 1 h. A temperatura de reação (400-450 °C), a razão ácido graxo/catalisador (6-10) e a velocidade

espacial (2,5-4,5 h⁻¹) foram os parâmetros estudados. Os autores constataram que os fatores que mais afetavam a produção da fração gasolina foram as variações na temperatura de reação e da velocidade espacial. A conversão máxima na fração gasolina foi de 44,4%, sob velocidade espacial de 3,66 h⁻¹, temperatura de reação de 440 °C e razão ácido graxo/catalisador de 9,64.

Twaiq et al (1999) realizaram testes de craqueamento utilizando os catalisadores MCM-41, HZSM-5 e um compósito de MCM-41/ZSM5. Os materiais foram testados no craqueamento catalítico do óleo de palma em reator de aço sob fluxo de nitrogênio e pressão atmosférica, com temperatura de 440 °C e velocidade espacial de 2.5 h⁻¹. O material compósito preparado apresentou desempenho comparável ao obtido utilizando materiais como HZSM-5 e MCM-41. A maior atividade catalítica em termos de conversão de óleo de palma foi de 90-99 %, obtida utilizando-se o compósito de ZSM-5 revestido com alumínio silicato mesoporoso. Os materiais compósitos contendo menor proporção de revestimento da mesofase foram preferidos e selecionados para melhorar o rendimento da fração da gasolina. O catalisador composto demonstrou uma preferência para a produção da fração gasolina. Entre os diferentes tipos de catalisadores compostos, os compósitos com 10% de sílica apresentaram os maiores rendimentos na fração de gasolina de 47%, contudo o rendimento da fração gasolina diminuiu com o aumento da camada de sílica

Dandik e Aksoy (2003) mediu a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento, com temperaturas entre 400 e 420 °C, utilizando como catalisadores, o carbonato de sódio, silicato de alumínio e HZSM-5, obtendo uma percentagem máxima de hidrocarbonetos líquidos de 32,8 % com carbonato de sódio a temperatura de 420 °C, apresentando hidrocarbonetos na faixa de temperatura da gasolina.

Twaiq et al (2003) estudaram o comportamento de materiais contendo ZSM-5 no óleo de palma craqueamento, sendo esses desempenhos comparados com trabalhos anteriores com HZSM-5 e MCM-41, obtendo-se como resultado uma conversão do óleo de palma, igual a 80% e um rendimento de fração de gasolina de 38 a 47%.

3.2.2- Mecanismo do processo de craqueamento.

O tamanho das moléculas formadas após o craqueamento depende muito da fonte e tipo de triglicerídeos utilizados e, por conseguinte as reações consecutivas ao craqueamento.

Diversos estudos mostram que as reações de craqueamento ocorrem em duas etapas. A primeira etapa é conhecida como craqueamento primário, onde são formados principalmente ácidos carboxílicos, que posteriormente se decompõem em cadeias hidrocarbonadas. Na segunda etapa, conhecida como craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, como se vê no mecanismo da figura 5, ilustrada a seguir (SANTOS, 2007).

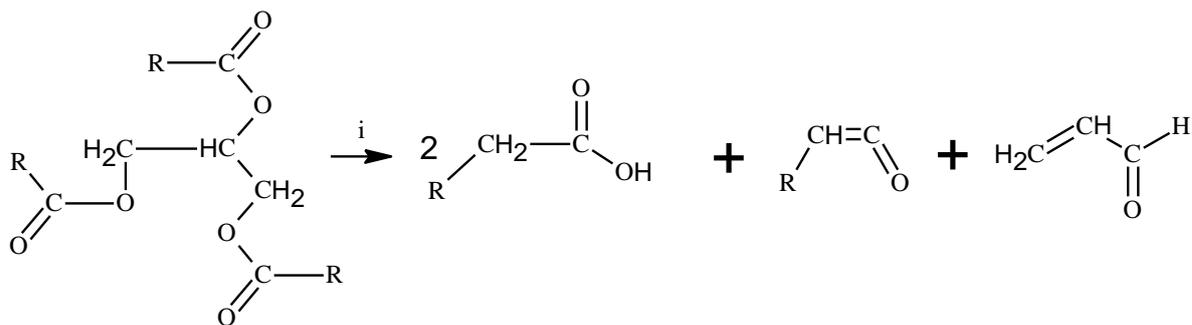


Figura 5: Mecanismo da reação do craqueamento primário

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário (Figura 6). Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono.

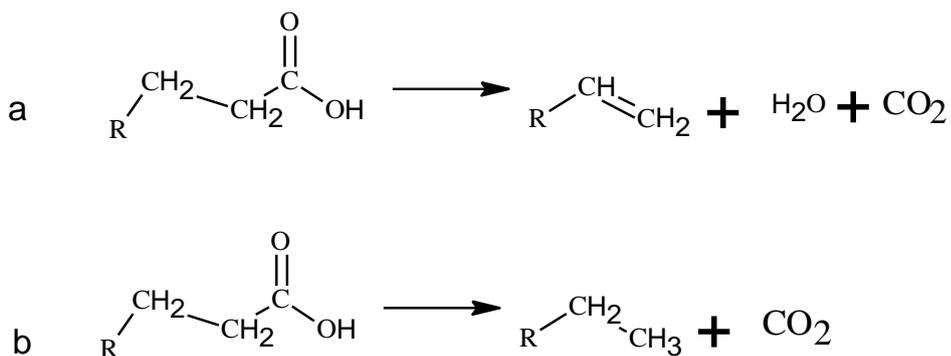


Figura 6: Representação esquemática dos processos de descarbonilação e descarboxilação.

Apesar de parecer um processo simples, o craqueamento apresenta uma grande desvantagem que é a formação dos compostos oxigenados, parafinas e olefinas. A formação destes compostos eleva a acidez do produto assim como sua viscosidade. Sabe-se que

diversos fatores podem influenciar na formação destes compostos como a temperatura de operação, atmosfera e principalmente a utilização ou não de catalisadores (SANTOS, 2007).

Cabe ratificar que em operações de craqueamento puramente térmicos os produtos obtidos são formados basicamente de hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e cetanos. E dependendo da temperatura que se realiza o craqueamento pode-se observar a formação de compostos cíclicos e aromáticos, como na Figura 7.

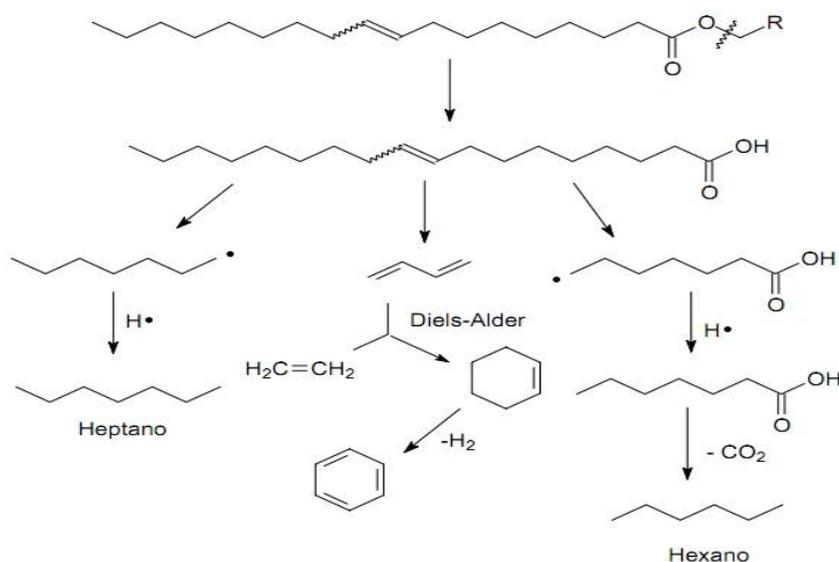


Figura 7: Compostos cíclicos formados pelo craqueamento térmico

Na literatura podem-se encontrar outras propostas de mecanismos que tentam explicar como ocorre a degradação dos triglicerídeos com o aumento da temperatura. De forma genérica, se aceita que a reação proceda através do mecanismo de β-eliminação e transferência do hidrogênio-γ e os processos de descarboxilação e descarbonilação. Pelo mecanismo de hidrogênio-γ, um alceno terminal é eliminado para cada três cadeias de triglicerídeos. A Figura 8 mostra a reação de transferência de hidrogênio-γ.

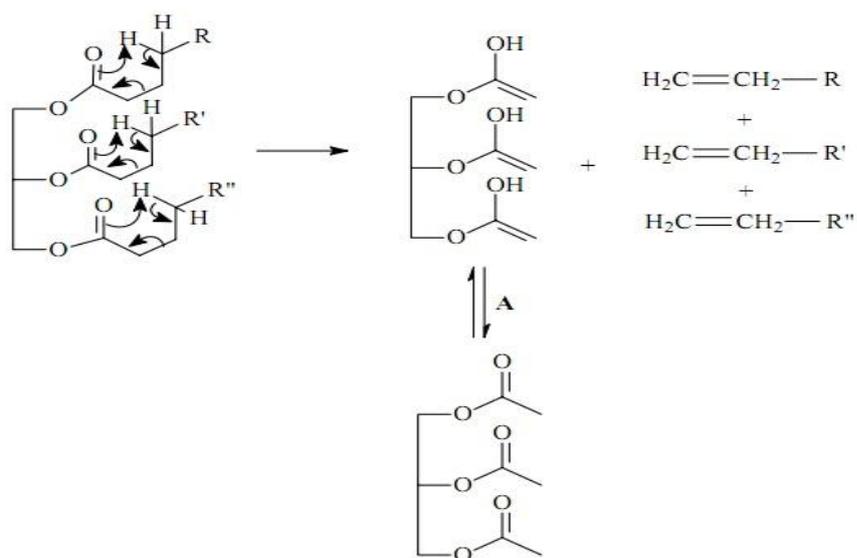


Figura 8: Mecanismo de transferência de hidrogênio gama

No outro mecanismo proposto, o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triglicerídeo, interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Então, uma estrutura intermediária estável de seis membros é formada. Duas eliminações betas sequenciais e um rearranjo tem como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triglicerídeo e, ainda, uma molécula de acroleína (PARSHALL e ITTEL, 1992) (Figura 9).

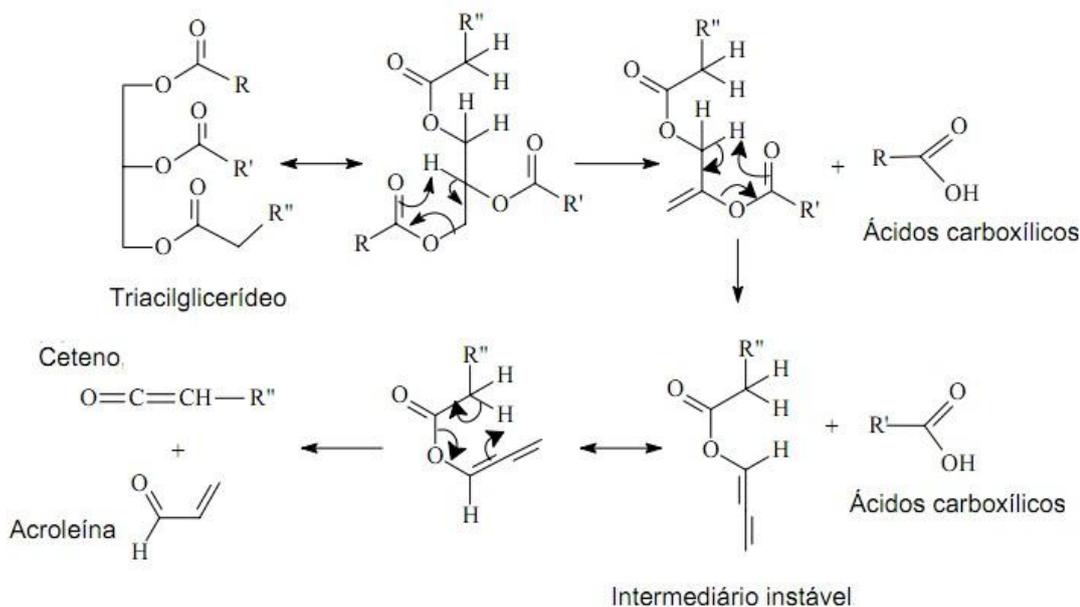


Figura 9: Mecanismo de transferência de hidrogênio beta

3.3.2- Catalisador.

O catalisador é uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, porem ao final do processo ele sai inalterado. O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação através de uma nova rota molecular para a mesma, objetivando aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas. Um catalisador atua pela abertura de um novo caminho para a reação que tem energia de ativação mais menor do que o da reação não catalisada. Logo, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade (FOGLER, 2009).

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

Nos reações químicas, a área superficial de contato entre reagente e catalisador é fundamental para determinar a eficiência da reação, logo, em diversos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitarão a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como

determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como aluminossilicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

3.3.2.1- Catalisadores Ácidos.

O maior número de estudos sobre catalisadores ácidos se concentram nas zeólitas. As zeólitas são uma classe especial de aluminossilicatos cristalinos com uma dimensão e estrutura de poro específica. Essas propriedades texturais podem ser utilizadas com o objetivo de excluir a entrada de certos reagentes ou mesmo determinar as velocidades de entrada e saída de reagentes e produtos dos poros do catalisador, o que irá determinar a seletividade das reações (FOGLER, 2009).

Os catalisadores altamente ácidos dão produtos principalmente na faixa da gasolina, como visto em CHEW (2009), onde foi utilizado a zeólita HZSM-5 como catalisador, e o produto craqueado apresentou quantidade significativa de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, querosene e diesel. Demonstrou também que a acidez do produto assim como o rendimento foi influenciada diretamente e proporcionalmente pela a acidez. Em (SHARMA *et al*, 1991; IDEM *et al* ,1997;SANTOS *et al*,1998), foi demonstrado que a utilização de diversas zeólitas favoreceram desoxigenação no produto final aumentando o rendimento do processo.

A eficiência das zeólitas em catálise de reações se deve a algumas características desses materiais, dentre estas características estão:

- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;

3.3.2.2 - Catalisadores Básicos

Contrastando com os diversos estudos realizados objetivando a utilização dos catalisadores ácidos em reações químicas nas últimas décadas, pouco foi estudado a aplicação de catalisadores heterogêneos básicos. A rota catalítica básica recentemente tem se apresentado como uma alternativa promissora para as reações de catálise, especialmente para reações de isomerização e craqueamento, visto que, na teoria pode fornecer produtos finais com uma menor acidez. Os primeiros estudos realizados com catalisadores básicos foram relatado por Pines et al (1955), onde foi utilizado sódio metálico disperso em alumina na reação de migração da ligação dupla de alcenos.

Atualmente a catálise básica é amplamente utilizada nas reações para obtenção de biocombustíveis devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido, além de se obter um produto de boa qualidade com uma acidez menos elevada. Como mostra o estudo realizado por KONWER (1989) que avaliou a utilização do carbonato de sódio como catalisador da reação em testes de craqueamento térmico catalítico, utilizando o óleo da semente da Penaga, sendo o óleo composto principalmente pelos ácidos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Para fins de comparação, além do óleo, estes ácidos graxos foram avaliados separadamente. Os testes foram conduzidos em reatores de vidro e o aquecimento era feito por forno elétrico cilíndrico com um sistema medidor de temperatura. Antes do início dos experimentos o sistema era purgado com nitrogênio e então aquecido gradualmente, sendo os produtos líquidos e gasosos coletados em frascos. Os autores obtiveram hidrocarbonetos a partir dos experimentos utilizando os ácidos linoléico e oléico, com a quantidade de carbonato de sódio variando entre 1 e 20% e temperaturas superiores a 500°C. Os testes com os ácidos esteárico e palmítico foram realizados utilizando temperatura de 650°C. Os produtos na faixa de destilação de 60 a 320°C foram analisados por CG-MS. Os hidrocarbonetos aromáticos apareceram em maior proporção nas amostras de bio-óleo oriundos do craqueamento dos ácidos graxos insaturados e as análises de CG e CG-MS demonstraram que em geral a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, os produtos obtidos pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e sob temperatura de 500 °C foram aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

Estudos comparativos entre catalisadores ácidos e básicos foram realizados por Dandik e Aksoy (1999), onde foi realizado a pirolise do óleo de girassol na presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3), sílica-alumina, e a zeólita HZSM-5 como citado anteriormente. Os autores demonstraram que os produtos consistiram de gases e hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, Dióxido de carbono, Gás hidrogênio, água, coque e óleo residual. Sendo que o máximo valor de hidrocarbonetos líquido com carbonato de sódio como catalisador, apresentando também uma conversão do óleo elevada.

Dentre os diversos catalisadores encontrados na natureza ou ate mesmo aqueles sintetizados em laboratório, os catalisadores á base de sílica e alumina (Óxido de Alumínio (Al_2O_3), Hematita (Fe_2O_3) e Sílica (SiO_2) são os que apresentam maior utilização em processos químicos industriais devidos suas altas capacidades de troca de cátion , o que favorece o rendimento no produto final (BRECK,1974). Por outro lado, alguns estudos utilizando óxidos básicos MgO e CaO ou Nb_2O_5 em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais leva a produtos com acidez superior à verificada na ausência de catalisadores (craqueamento térmico) (SUAREZ, 2007).

3.3.2.2.1- Carbonato de Sódio (Na_2CO_3).

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

Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, remédios, papel, cerâmica, têxteis, metalúrgica, produtos químicos, petróleo, fotografia, couro, produtos agrícolas, abrandamento de água, gás de iluminação, açúcar, alimentos e corantes (SHEREV, 1997).

3.3.2.1.2- Lama Vermelha.

Em 1888, Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou o processo hoje internacionalmente conhecido como “Processo Bayer”, representando um marco na história da metalurgia, sendo considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidro metalurgia moderna (HABASHI, 2005).

O processo Bayer é utilizado para o refino da bauxita na produção de alumina (Al_2O_3). Anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado através do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier. Esse método consiste no aquecimento da bauxita com Na_2CO_3 a $1200^\circ C$, remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do $Al(OH)_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $Al(OH)_3$ formado é filtrado, seco e limpo.

O processo Le Chatelier foi substituído pelo processo Bayer, devido à drástica redução no custo de produção da Al_2O_3 que este proporcionou. O processo Bayer é utilizado até hoje praticamente sem mudanças significativas, somente com a substituição do Na_2CO_3 pelo $NaOH$ e pela utilização de pressão durante a digestão (HABASHI, 2005). O processo Bayer pode ser observado na Figura 10 abaixo:

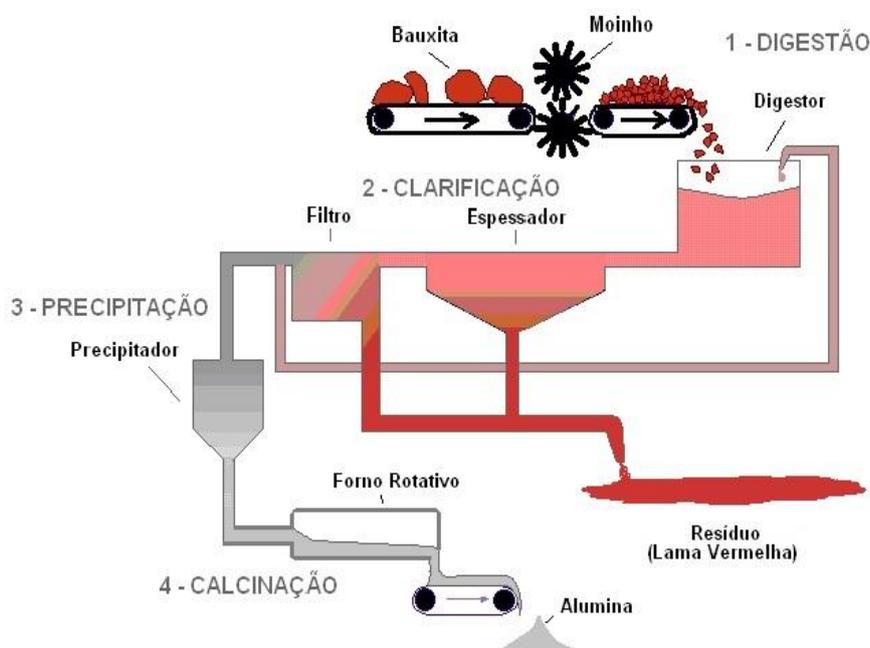


Figura 10: Fluxograma e Esquema do Processo Bayer. Fonte: (DA MOTTA, 2006)

A lama vermelha é a denominação genérica dada para o resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação no processo Bayer, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim, conforme ilustrado na Figura 11.



Figura 11: Vista aérea da fábrica e dalagoa de disposição de lama vermelha da Hydro-Alunorte (SANTOS, 2013).

A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (MCCONCHIE, 2002). Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traço. As fases minerais mais comuns são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a magnetita (Fe_3O_4), a boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), o quartzo (SiO_2), a sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com menor presença de calcita (CaCO_3) e gibisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), (PRADHAN, 1996). Magalhães (2012) identificou e classificou os materiais presentes em uma amostra de lama vermelha proveniente da fábrica ALUNORTE por meio da difração de raios-x, dentre os minerais estão gibsita, hematita, goetita, anatásio, quartzo, caulinita, sodalita e cancrenita. A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 μm , i.e. 325

mesh), apresenta uma área superficial de 13-22 m² g⁻¹ e tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) (PRADHAN, 1996).

A Tabela 10 mostra a composição de alguns tipos de lama vermelha produzida em processos industriais.

Tabela 10: Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.

Composto	ALUNORTE Brasil	ALCOA Brasil	CBA Brasil	ALCAN Canadá	ALCAN África	ALCOA Austrália
Al₂O₃	22,54	35,67	36,7	37,6	26,6	25,45
Fe₂O₃	29,54	33,78	29,89	32,45	48,4	34,5
SiO₂	17,24	3,45	6,78	3,67	5,5	17,06
TiO₂	4,56	4,56	5,67	4,12	2,8	4,9
Na₂O	12,51	9,67	7,89	6,78	2,4	2,74
CaO	1,08	2,34	1,2	3,45	-	3,69
MgO	0,15	-	-	-	-	-
Perda ao Fogo	12,04	11,24	12,35	12,9	14,6	12,9

Fonte: SILVA FILHO (2007) e MAGALHÃES (2012).

3.4- MÉTODOS DE ANÁLISES

3.4.1- Espectrometria de infravermelho (iv).

Com o desenvolvimento tecnológico, podem-se encontrar diversos equipamentos e ferramentas que fornecem com precisão as informações necessárias sobre a composição química dos combustíveis. Uma das análises mais aplicadas é a espectrometria no infravermelho (IV) devido ao curto tempo de análise. A espectrofotometria de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação pelas moléculas orgânicas. Tal fenômeno ocorre quando o conteúdo energético da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares geralmente, e a radiação infravermelha que se encontra na faixa aproximada de 100 a 10.000 cm⁻¹, esta radiação quando absorvida por uma molécula orgânica é convertida em energia de vibração, sendo cada tipo de vibração associado a comprimentos de onda específicos (ALISKE, 2010). Este processo é quantizado e o espectro

vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional (SILVERSTEIN, 2007). O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. Iobet *al.* (1995) utilizaram espectrometria no infravermelho para determinar a composição de 33 amostras de gasolina preparadas. Em um estudo posterior, utilizaram a mesma técnica de análise para determinar o teor de oxigenados em outras 102 amostras preparadas em laboratório. Litani-barzilai *et al.* (1997) utilizaram espectrometria no infravermelho próximo (NIR) com 325 amostras de gasolina determinando-se sua composição química e Andrade, Muniategui e Prada (1997) também utilizaram o infravermelho médio (MIR) em 310 amostras de nafta com alguns problemas para diferenciação entre naftas que classificou-se como sendo do tipo A e B. A diferenciação das naftas está na quantidade de aromáticos presentes, sendo que a nafta do tipo A possui baixa quantidade de aromáticos enquanto que a nafta do tipo B, mais comum que a outra, possui alto teor de aromáticos.

3.4.3- Cromatografia gasosa.

Uma das técnicas analíticas mais exploradas na área de combustíveis é a cromatografia gasosa. Um grande número de compostos pode ser separado ao permear o combustível através de uma coluna contendo uma fase estacionária. A separação se processa de acordo com a volatilidade relativa dos compostos e afinidade química com a fase estacionária. Um histórico sobre a cromatografia gasosa e suas diferentes técnicas de utilização é escrito por Beens e Brinkman (2000). Apesar de ser utilizada desde sua invenção na indústria petrolífera, esta técnica estabelecida e madura ainda desafia novos desenvolvimentos. Um deles é o GC x GC (GC bidimensional) que pode fornecer uma grande quantidade de picos e cromatogramas estruturados. Schoenmakers *et al.* (2000) estudaram a análise detalhada de hidrocarbonetos com a técnica de cromatografia gasosa bidimensional extensiva (GC x GC) que fornece uma separação mais detalhada que as colunas normais. Nesta técnica duas colunas são conectadas em série. Antes de entrar na segunda coluna, o efluente da primeira coluna é modulado termicamente para melhorar a entrada da amostra em pulsos químicos equidistantes. O método GC x GC produz separações particulares de algumas subclasses tais como ciclo-pentanos dos ciclo-hexanos. Rangunathan *et al.* (1999) fez uma revisão sobre as técnicas

cromatográficas (gasosas) existentes, tais como GC-multidimensional, GC-rápido, GC-coluna dual em paralelo e GC-MS sob diversas combinações de detectores.

4- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1- MATERIAL

No presente trabalho, o qual tem como objetivo investigar o desenvolvimento do processo de craqueamento a partir da utilização de óleo vegetal, assim como avaliar o potencial de catalisadores (carbonato de sódio e lama vermelha) em diversas proporções, utilizou como matéria prima o óleo de palma (*Elaeis guineenses*, **Jacq**), em uma reação de craqueamento em escala piloto.

4.1.1- Óleo de Palma (*Elaeis guineenses*, **Jacq**).

O óleo de palma bruto, utilizado no desenvolvimento deste trabalho, foi fornecido pela empresa ENGEFAR LTDA, a qual fica localizada no bairro Levilândia situado na cidade de Ananindeua (PA). Este foi adquirido com índice de acidez (IA) igual a 4,80 mg KOH/g.

4.2- REAGENTES

Para a realização das análises que viabilizaram e ratificaram a obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento catalítico em escala piloto, foram utilizados diversos reagentes, os quais estão listados abaixo.

- Hidróxido de Sódio Anidro (97%) PAT, B. Herzog;
- Hidróxido de Potássio (85%) PA,; Vetec;
- Álcool Isopropílico; Vetec;
- Tolueno; Vetec;
- Ácido Clorídrico PA Vetec;
- Ácido Fosfórico (85%) PA, Merck;
- Solução Indicadora de Fenolftaleína – 1,0% em Álcool Isopropílico;
- Cicloexano PA, Vetec;

- Etanol Anidro PA, Vetec;
- Álcool Etílico 99%, Vetec.

4.3- CATALISADORES

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados um catalisador Na_2CO_3 (carbonato de sódio) 98% e um material residual (Lama Vermelha) com potencialidade catalítica, o qual é proveniente da empresa Hydro Alunorte localizada no Estado do Pará. Estes catalisadores possuem características básicas, sendo, portanto apropriados para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.3.1- Catalisadores Básicos.

Objetivando-se investigar a potencialidade de materiais catalíticos e desenvolver metodologias de aplicação, realizaram-se testes com catalisadores de caráter básico, os quais estão descritos abaixo.

4.3.1.1- Pré-Tratamento dos Catalisadores Carbonato de Sódio e Lama Vermelha.

Para o desenvolvimento da pesquisa, os catalisadores carbonato de sódio e lama vermelha, foram submetidos a uma pesagem em seguida uma desidratação com objetivo de quantificar e remover a umidade residente. Nessa etapa a temperatura foi elevada até 300 °C por um período de 3 horas.

4.4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste subitem é apresentada a descrição do experimento e dos equipamentos utilizados nos processos de craqueamento em escala piloto, os quais foram realizados no Laboratório THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, além de apresentar as especificações dos

equipamentos utilizados na etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO) em escala laboratorial, etapa a qual foi realizada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA/PA).

4.4.1- Procedimento Experimental de Craqueamento em Escala Piloto.

A primeira etapa do processo em escala piloto consistiu na pesagem do material (Óleo de Palma) em uma balança da marca BALMAK modelo BK50, em seguida o material foi introduzido em um tanque de polietileno (TQ01) com capacidade de 200 litros (Figura 12). Após o acondicionamento da matéria prima no (TQ01), introduziu-se o catalisador no reator de craqueamento denominado (R01) (Figura 13), constituído de aço inox e capacidade de operação de 125L.



Figura 12: Tanque de polietileno (TQ01) com capacidade de 200L.



Figura 13: Reator de craqueamento (R01)

Após a introdução do catalisador no reator, acionou-se a chave geral do sistema de controle central da planta piloto (Figura14), iniciando uma varredura em todo o sistema, objetivando-se identificar falhas ou mau funcionamento de algum sensor.

Chave geral



Figura 14:Chave geral da planta piloto

Posteriormente foi acionado o sistema de bombeamento da água de resfriamento, a qual é constituinte do sistema de resfriamento (Figura 15), onde são utilizados três tanques constituídos de polietileno, um (01) com capacidade de 350 L utilizado no ciclo de

resfriamento do selo mecânico do agitador e dois (02) tanques constituídos de polietileno e capacidade de 500 L de água, os quais são utilizados no sistema de resfriamento do condensador.



Figura 15: Sistema de resfriamento

Após o acionamento do sistema de resfriamento, foram estabelecidos os parâmetros operacionais no painel central e em seguida foi acionado o sistema de bombeamento (bomba dosadora) (Figura 16) dando início ao processo.



Figura 16: Sistema de bombeamento (bomba dosadora)

A matéria prima então passou a ser bombeada ate o pré-aquecedor (Figura 17) o qual teve a temperatura final pré-estabelecida de 200 °C. Após alguns minutos de bombeamento e pré-aquecimento o óleo começou a alimentar o reator.



Figura 17: Pré-aquecedor

Após o bombeamento de toda a massa de óleo, ligou-se o agitador seguido do queimador no painel de controle, iniciando o aquecimento do reator (R01) até uma temperatura de 450°C. Ao decorrer do processo, o produto craqueado foi sendo coletado em um vaso de coleta de aço inox (Figura 18), com capacidade de 30 L, no qual foi instalado um sistema de co-geração de gases não condensáveis.

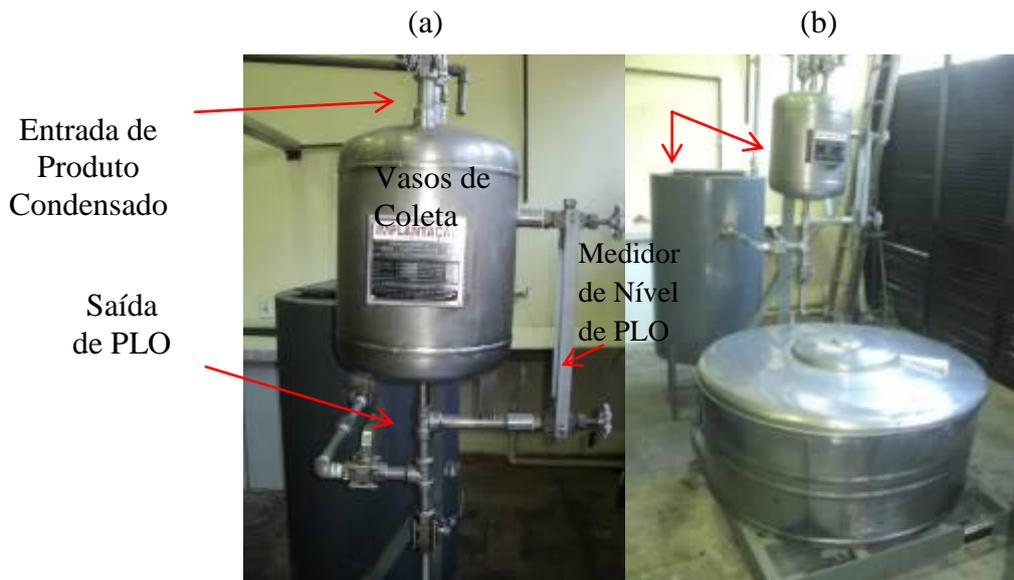


Figura 18: Sistema de Coleta de Produtos Craqueado (PLO) a e b.

A figura 19 abaixo corresponde ao equipamento experimental utilizado no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto realizado na unidade piloto de craqueamento (THERMTEK/LEQ/IME/UFPA).

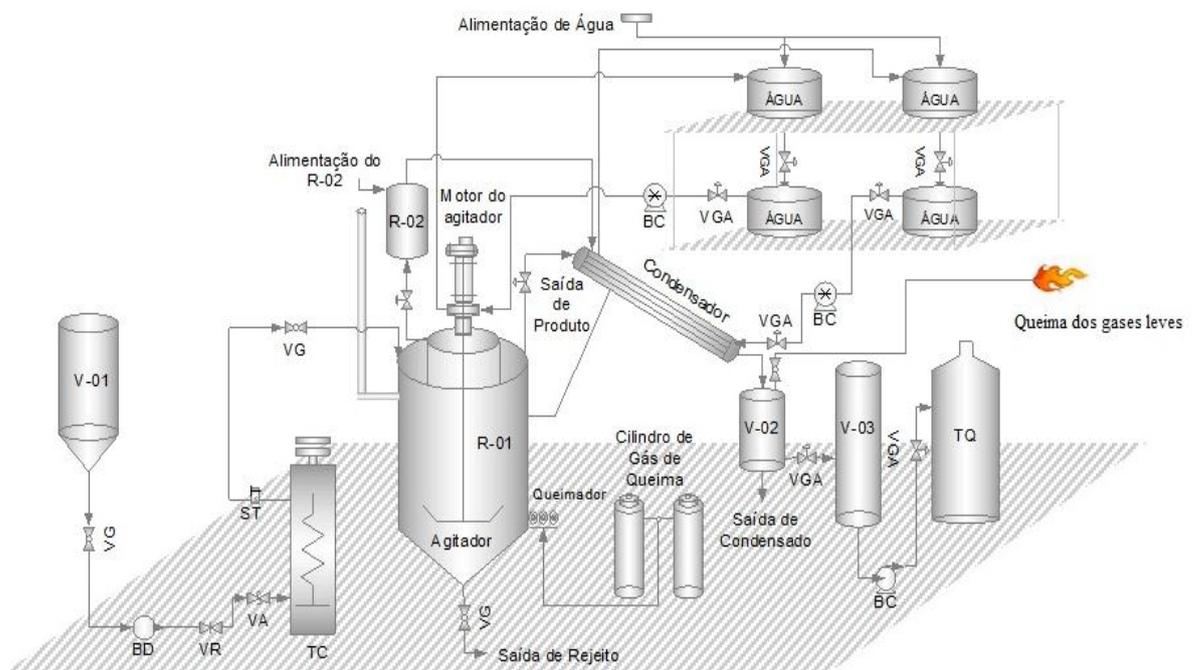


Figura 19: Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto (Mota, 2013)

4.4.2- Especificações da Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

Após a realização de experimentos na unidade de craqueamento em escala piloto descritas no item 4.4.1, a etapa conseguinte consistiu no fracionamento do produto líquido orgânico (PLO), através do processo de destilação, sendo realizada em escala de bancada (Figura 20), no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK).

O aparato utilizado no processo de destilação é composto por um balão volumétrico de boro-silicato com uma capacidade de 1 litro em volume, uma manta térmica modelo (Quimis Q321A25), número 515 e potência de 315W, uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento e constituída de seis (06) estágios, um sistema de troca térmica (condensador) do tipo casco e tubo feito de boro-silicato, com um comprimento de 70 cm, acoplado a um funil de decantação de boro-silicato de 250 mL. Além destes o sistema era provido de um banho ultra termostático modelo (QUIMIS Q214M2).



Figura 20: Sistema de destilação em escala de bancada

A etapa de destilação sucedeu-se na forma de operações de separação em bateladas, nas quais, pesou-se inicialmente em uma balança analítica, em média 500 gramas dos PLOs produzidos, em seguida, o produto era acondicionado em balão volumétrico constituído de boro-silicato com capacidade de 1 litro, o qual era posicionado em uma mata térmica com 315W de potência, neste foi acoplado uma coluna de destilação do tipo Vigreux constituída de

seis estágios, que foi conectado a um condensador tipo casco e tudo, objetivando-se condensar as frações desejadas. Visando acompanhar a evolução térmica do processo, introduziu-se no balão um sensor térmico (termostato). Com o aparato experimental todo acoplado, ele foi envolvido com um material isolante, posteriormente ligou-se o banho ultratermostático, cuja temperatura foi pré-estabelecida para 9°C. Em seguida foi realizada a primeira leitura de temperatura ou temperatura inicial de processo, a qual variou entre 20°C e 27°C entre as bateladas, e então iniciou-se o aquecimento do sistema. No decorrer do processo de destilação as leituras de temperaturas foram realizadas com intervalos de 5 minutos até o termino da destilação, a qual correspondeu a 370°C.

As frações líquidas foram estipuladas nas temperaturas de 60°C a 190°C para a bio-gasolina, 190°C a 235°C para o bio-querosene e 235°C a 370°C para o bio-óleo, estes valores determinados de acordo com Farah (2012) referentes as frações derivadas do petróleo. As frações foram coletadas, pesadas, armazenadas e catalogadas de acordo com as faixas de temperaturas, para posteriormente serem realizadas as análises físico-químicas e composicionais.

Na Figura 21 abaixo, pode-se observar o fluxograma do processo desenvolvido neste estudo.

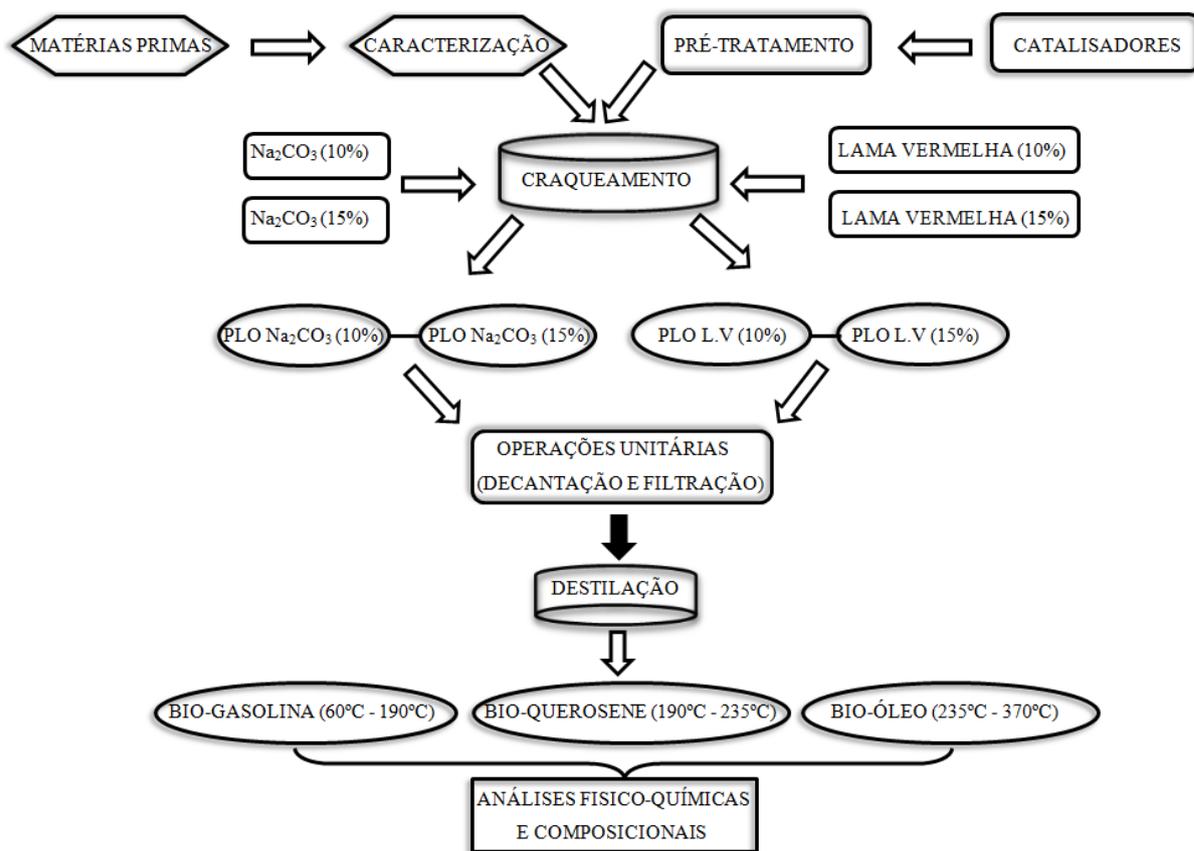


Figura 21: Fluxograma do processo

4.4.3- Dinâmica da acidez do processo craqueamento.

A etapa da dinâmica de processo sucedeu-se da seguinte maneira, em ambos experimentos de craqueamento na planta piloto, quando notava-se o início da quebra das moléculas do óleo palma bruto, gerando as primeiras frações do produto líquido orgânico, as mesmas eram coletadas em recipientes com capacidade volumétrica de 1 litro, no vaso de coleta (V-02) (Figura 18a), as frações foram retiradas em intervalos de 10 minutos, totalizando oito (08) amostras, posteriormente, as amostras passavam por uma etapa de purificação simples (decantação e filtração), em seguida eram catalogadas e armazenadas. A posteriori, foram realizadas análises do Índice de Acidez para se estudar a evolução em função do tempo.

4.5- MÉTODOS DE ANÁLISES

4.5.1.- Caracterização físico-química da matéria prima utilizada nos procedimentos experimentais.

Objetivando-se realizar a caracterização física e química da matéria prima utilizada neste trabalho, realizaram-se análises físico-químicas no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/ITEC/UFPA), seguindo os métodos estabelecidos pelas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), número 65; da American Society for Testing and Materials (ASTM); American Oil Chemists Society (AOCS) e Association Official Analytical Chemists (AOAC)).

4.5.1.1- Índice de Acidez

O Índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra de óleo. O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd3d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles. Uma amostra do óleo, cuja massa foi determinada segundo a Tabela 11 foi pesada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) e colocada num erlenmeyer de 250 mL, onde foi dissolvida em 125 mL de uma mistura solvente, em partes iguais (50% v/v), de Isopropanol (CAQ, Pureza 99,5%) e Tolueno (VETEC, Pureza 99,5%). Em seguida foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. Foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de acidez foi calculado pela Equação 1, cuja unidade é mg KOH/g de amostra.

Tabela 11: Massa de amostra utilizada de acordo com índice de acidez

Índice de acidez	Massa da amostra (+- 10%) g	Precisão (+-)g
0 – 1	20	0,05
1 – 4	10	0,02
4 – 15	2,5	0,01
15 – 75	0,5	0,001
=< 75	0,1	0,0002

Fonte: Método oficial da AOCS Cd3d-63

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

Onde:

IA = Índice de Acidez

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

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

N = Normalidade da base padronizada;

Ma = Massa da amostra (g).

4.5.1.2- Índice de Saponificação.

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Ela 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.

A amostra, cerca de 2,0 g foi posta em um erlenmeyers de 250 mL no qual foi adicionado 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %). Em seguida, o erlenmeyer foi aquecido à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma placa aquecedora (QUIMIS, Q-308.26). Após uma hora retirou-se o aquecimento deixando o erlenmeyer esfriar e titulou-se a mistura com HCl 0,5 N usando-se

fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%) como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice Saponificação foi calculado pela Equação 2, cuja a unidade é, mg KOH/g de amostra.

$$IS = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 56,1}{Ma} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

IS = Índice de Saponificação

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

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

N = Normalidade da solução de HCl;

Ma = Massa da amostra em gramas.

4.5.1.3- Viscosidade Cinemática.

A viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por uma tensão cisalhante. Nos óleos, aumenta com o número de átomos de carbono presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos dos triglicerídios e diminui quando aumenta o número de insaturação, e é também função da geometria da molécula e de sua orientação.

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

Inicialmente ligou-se o banho e ajustou-se a temperatura em 40°C. Após a estabilização da temperatura foi acoplado ao viscosímetro um tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm), no qual previamente fora colocado a amostra com o auxílio de uma pipeta descartável, deixando o mesmo por um período de 5 minutos em contato com o banho termostático, visando o equilíbrio térmico. Em seguida programou-se o aparelho em três minutos para operações iniciais de ajuste de temperatura, e 5 minutos para o registro do tempo que o fluido escoar entre as duas marcas contida no capilar. A Equação 3 mostra o cálculo da viscosidade cinemática, cuja unidade é Cst (mm^2/s).

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

Onde:

v – viscosidade cinemática;

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

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

4.5.1.4- Densidade.

A densidade foi medida segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95 (1997). Este método é aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos. Para a realização do procedimento experimental, utilizou-se uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL do qual obteve o volume vazio (estabelecido pelo fabricante) e as massas do picnômetro vazio e cheio com a respectiva amostra. A densidade foi calculada pela Equação 4, cuja unidade é g/cm^3 .

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

Onde:

ρ =densidade (g/cm^3);

m = massa da amostra (g);

V = volume ocupado pela amostra (cm^3)

4.5.1.5- Índice de Refração.

O índice de refração foi determinado de acordo o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Segundo este método, o índice de refração de uma substância é a proporção entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância. Para medições práticas, as escalas de instrumentos padrões indicam índices de refração em relação ao ar, em vez de vácuo. De acordo com o método o índice de refração está relacionado, principalmente, com o

grau de insaturação, e com o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes no óleo e gorduras.

Inicialmente ajustou-se o Refratômetro de Abbé com água destilada (IR a 20 °C = 1,333). Após o ajuste, limpou-se os prismas do refratômetro, após os mesmos estarem secos, colocou-se duas gotas da amostra no prisma inferior e abaixou-se o prisma superior até o travamento total. A amostra ficou de 1 a 2 minutos entre os prismas, até ser lida, para que atingisse a temperatura do aparelho. Em seguida, o refratômetro foi ajustado para a direção da luz com o objetivo de obter a leitura mais distinta possível do IR da amostra sendo realizadas leituras em triplicata para a obtenção de uma melhor precisão dos resultados

4.5.1.6- Índice de Éster.

Índice de éster é o número de miligramas de KOH requerido na saponificação do óleo neutro, contido em 1g de amostra, excluindo o requerido para neutralizar os ácidos graxos livres. O índice de éster foi determinado segundo a metodologia encontrada em Moreto e Fett (1998), p. 133, o qual foi calculado segundo a Equação 5.

$$\text{Índice de éster} = \text{Índice de Saponificação} - \text{Índice de Acidez} \quad (\text{Equação 5})$$

4.5.1.7- Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL)

A acidez de um óleo ou gordura pode ser determinada em porcentagem de ácidos graxos livres (% AGL). O teor de AGL foi determinado segundo a metodologia encontrada em Moreto e Fett (1998), p. 133, o qual foi calculado segundo a Equação 6.

$$\% \text{AGL} \times \text{Índice de Acidez} \quad (\text{Equação 6})$$

4.5.2- Caracterização Físico-Química e de Composição do Produto Líquido Orgânico (PLO) e dos Produtos Destilados.

As análises feitas no produto líquido orgânico, assim como nos produtos destilados foram às mesmas descritas para o óleo in natura, com exceção de algumas análises, as quais estão descritas a seguir.

4.5.2.1- Corrosividade em Lâmina de Cobre.

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

Inicialmente, uma lâmina de cobre foi lixada até ficar totalmente polida e depois foi fotografada para posterior comparação. Uma amostra cerca de 30 mL do produto a ser analisado foi colocada no tubo de ensaio de 25 mm x 50 mm, em seguida a lâmina de cobre foi imersa na amostra. O tubo com a amostra e a lâmina foram colocados em um banho termostático pertencente ao equipamento analítico (PETROTEST DP, E 25-0600), o qual estava a uma temperatura pré-programada de 50°C, sendo tubo mantido durante 3 horas.

Após o determinado período de tempo, a lâmina foi retirada do tubo para passar por uma limpeza com solvente (etanol) afim de retirar as impurezas adsorvidas nela. Em seguida foi realizada uma análise visual dessa lâmina conforme o padrão de comparação mencionado na NBR 14359.

4.5.2.2- Ponto de Fulgor.

Ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,325 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio. O equipamento usado segue as

especificações ASTM D 93, um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7).

Inicialmente, introduziu-se no vaso coletor a amostra do produto a ser analisado. Em seguida, o vaso foi acoplado ao aparelho conforme o padrão de segurança estabelecido pela norma. Posteriormente foi programada uma temperatura de partida para a amostra com uma margem de segurança de 10 °C com base na temperatura observada no visor do aparelho. Após a programação da temperatura, a válvula de gás foi aberta seguida do acionamento da chama de ignição, sendo a mesma programada para ser injetada a cada elevação de 2 °C. Ao decorrer do processo analítico o mesmo foi monitorado até a inflamação total da amostra, em seguida o valor correspondente da temperatura de inflamação foi devidamente anotado.

4.5.2.3-Espectros na Região do Infravermelho (IV).

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) dos biocombustíveis foram obtidos com um espectrômetro FTIR 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. A resolução do espectro foi de 16 cm⁻¹ e a faixa de varredura foi de 400 a 4000cm⁻¹.

4.5.3- Caracterização Físico-Química e de Composição dos Catalisadores.

Objetivando-se determinar os componentes químicos constituintes dos materiais utilizados como catalisadores no presente trabalho, assim como estudar o comportamento em relação à degradação térmica dos mesmos, realizou-se análises de, “Difração de Raio X, Análise Termogravimétrica (TG) e Infravermelho”, as quais estão descritas abaixo.

4.5.3.1- Difração de Raio X.

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização

dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo por passo de 4s. Foi utilizado um equipamento da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1 = 1,54056$, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1° , com a fenda programável de 3mm.

4.5.3.2- Análise Termogravimétrica (TG)

As análises Térmica Diferencial e Gravimétrica dos catalisadores foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Sciences, constituído por um analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da Stanton Redcroft Ltda, com forno de formato cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh e um cadinho de alumina para aproximadamente 10 mg de amostra. Sendo utilizada uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C , sob atmosfera estática.

4.5.3.3- Espectrometria de Infravermelho.

A análise de espectrometria na região do infravermelho do carbonato de sódio foi realizada utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer modelo 100 sobre uma faixa de varredura para bandas entre 4000 a 650 cm^{-1} , usando a técnica de refletância total atenuada (RTA). O espectro de transmissão foi obtido com uma resolução de varredura cerca de 4 cm^{-1} e 6 cm^{-1} e processado com um gerenciador de dados modelo Perkin Elmer brand, Spectrum Express.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

5.1.1- Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma.

Na Tabela 12 são mostrados os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas no óleo de palma bruto (*Elaeis guineenses*, Jacq) utilizado nos experimentos de craqueamento em escala piloto, no Laboratório de Processos de Separações Térmicas, os quais foram comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 12: Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto utilizado no processo de craqueamento em escala piloto.

Propriedades	Palma (Bruto)	Valores obtidos na Literatura*
Densidade (g/cm ³)	0,90	0,891 – 0,989
Viscosidade Cinemática (cSt)	48,05	45 – 52
Índice de Acidez (mg KOH/g)	4,80	10,00
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	179,40	190 – 209
Índice de Éster (mg KOH/g)	174,60	199,00
Índice de Refração	1,46	1,45
Teor de AGL (%)	2,41	5,03

AGL - Ácidos Graxos Livres; * Dados referentes ao estabelecido pela RDC Nº 270/ANVISA.

Fonte: Autor.

Em relação ao óleo de palma bruto utilizado no processo de craqueamento em escala piloto, observou-se que ele apresentou valores consoantes aos citados pela resolução RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), não sendo atendido apenas o parâmetro índice de saponificação, uma vez que ele encontra-se com um valor menor comparando-o com a especificação citada. Cabe salientar que os valores dos parâmetros Índice de acidez e Teor de AGL apresentaram valores menores aos estipulados

pela ANVISA, o que indica uma matéria de baixa concentração de ácidos graxos livres, características apresentada por óleos considerados novos ou recém-processado.

5.1.2- Espectrometria na Região do Infravermelho da Matéria Prima.

A Figura 22 mostra o resultado da análise de infravermelho do óleo de palma bruto utilizado nas reações experimentais de craqueamento. Análise a qual corrobora a presença de bandas características de óleos vegetais.

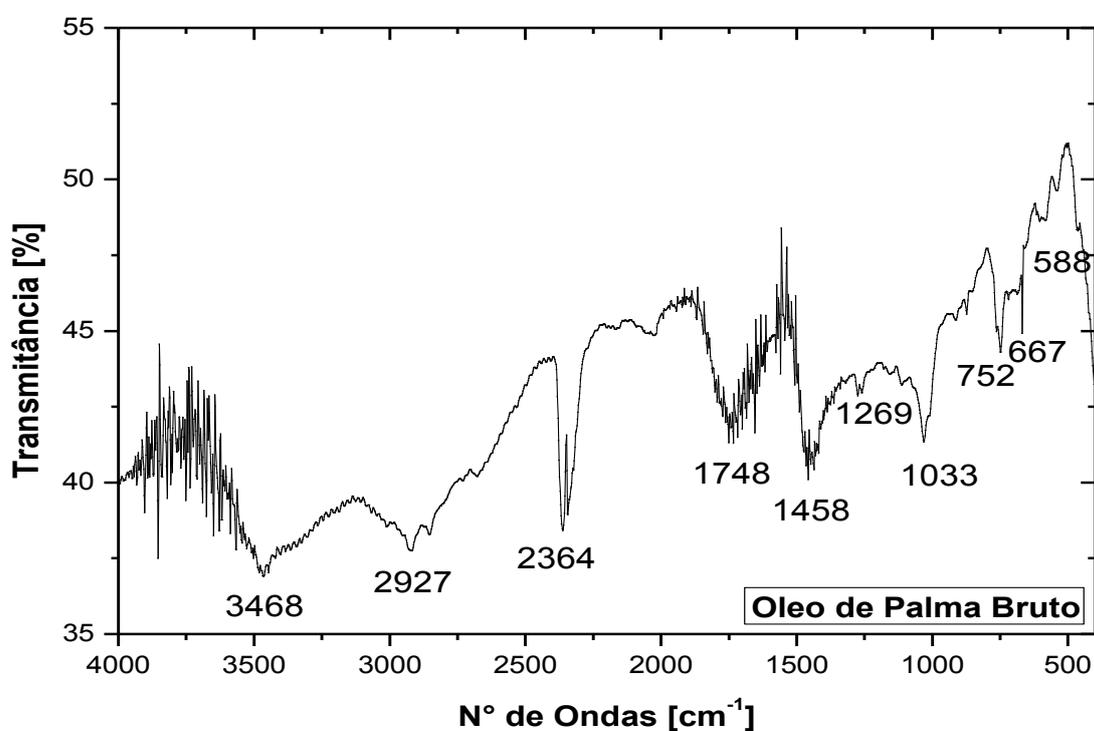


Figura 22: Espectro de infravermelho do óleo de palma bruto utilizado na reação de craqueamento em escala piloto.

Ao analisar o espectro de infravermelho do óleo utilizado no processo de craqueamento, verificou-se que ele apresentou bandas no intervalo de 1.300cm^{-1} a 1.000cm^{-1} , a qual é característica dos grupos funcionais como: ésteres, compostos de cadeias lineares saturados e insaturados, assim como ácidos carboxílicos. Estas correspondem a vibrações de deformação axial de C-O de ésteres e a presença da banda 1.458cm^{-1} que é referente à deformação angular no plano CH_3 . O espectro apresenta também bandas características de

ácidos carboxílicos em 1.734 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$. Além destas mencionadas anteriormente, são encontradas bandas que correspondem à presença de ésteres alifáticos saturados que ocorrem entre 1.750 cm^{-1} e 1.735 cm^{-1} , assim como entre 1.755 cm^{-1} e 1.740 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de $\text{C}=\text{O}$. A presença da banda característica de ácidos carboxílicos, a qual corresponde a uma banda larga de deformação axial de $\text{O}-\text{H}$ entre 3.300 cm^{-1} e 2.500 cm^{-1} . A banda entre 752 cm^{-1} a 667 cm^{-1} caracterizadas como sendo vibrações de deformações angular fora do plano de $\text{C}-\text{H}$, apontam uma possível presença de compostos aromáticos mononucleado nas amostras. Cabe salientar que os espectros do óleo analisado são espectros típicos de óleos vegetais, com destaque para a intensificação das bandas características da função ésteres e ácidos carboxílicos.

5.2- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

Neste item serão abordadas algumas análises físico-químicas e composicionais realizadas nos catalisadores carbonato de sódio e lama vermelha utilizados nas reações de craqueamento, tais como, análise termogravimétrica, infravermelho e difração de raios-x.

5.2.1- Análise Termogravimétrica (ATG).

Visando estudar a eficiência termogravimétrica dos catalisadores utilizados no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, realizaram-se análises termogravimétricas (TG e DTG) dos catalisadores carbonato de sódio (Figura 23) e lama vermelha (Figura 23), as quais monitoram a variação da massa de catalisador em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controlada, visto que a temperatura operacional no processo de produção dos biocombustíveis (set point) é considerada elevada cerca de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

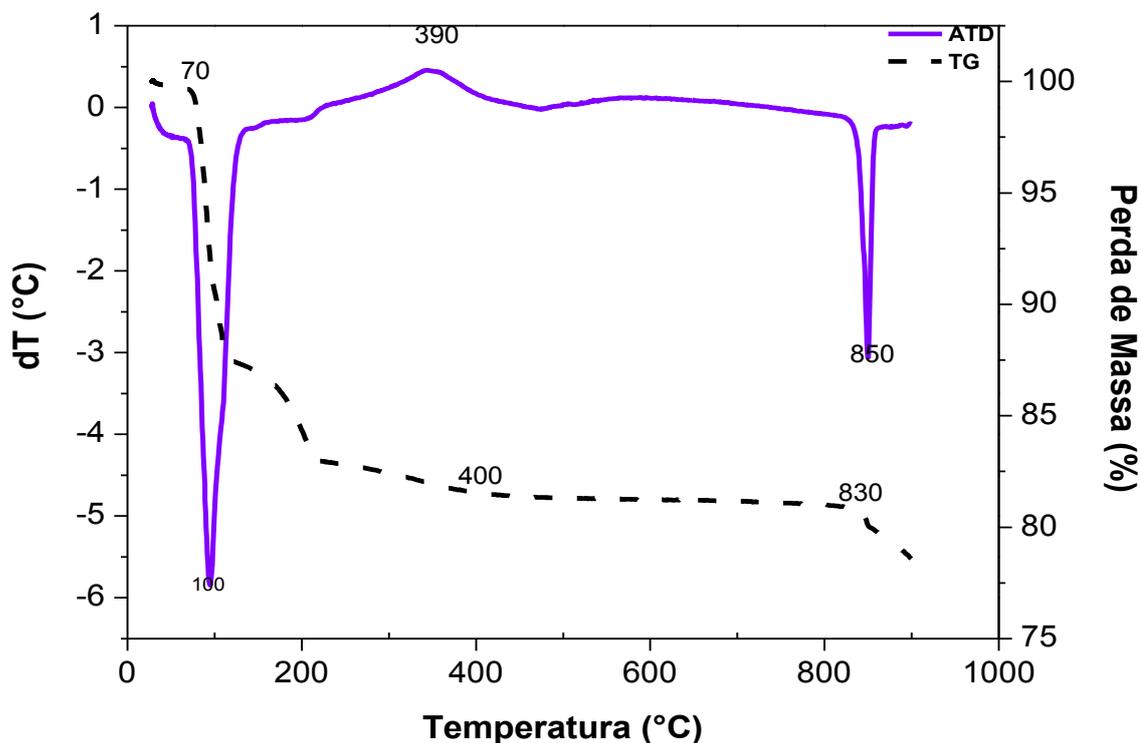


Figura 23: Gráfico da análise de degradação térmica do carbonato de sódio.

Na Figura 23 pode-se observar os resultados da análise termogravimétrica (ATD e TG) para o carbonato de sódio utilizado como catalisador nos processos de craqueamento. O perfil termogravimétrico da amostra de carbonato de sódio segundo o gráfico apresenta uma perda de massa de aproximadamente 20% na faixa de temperatura de 100 a 200 °C, possivelmente associada à presença de umidade. A amostra do catalisador se mostrou estável até temperatura de 830 °C, voltando a ter uma perda de 5% em massa ao atingir 850°C aproximadamente. Segundo encontrado em Silva, (2011), o carbonato sódio possui uma temperatura máxima de degradação superior a 1000 °C, e esta perda a 900 °C pode ser vinculada a degradação de material contaminante, o qual estava aderido à superfície do catalisador. Quanto a análise de ATD, o gráfico mostra, que houve o aparecimento de picos endotérmicos nas temperaturas de 100 °C e 850 °C que pode ser referente a saída de água, sendo o primeiro bem intenso, além de um pico exotérmico na faixa de temperatura correspondente a 390 °C que pode ser devido a uma oxidação do carbonato ou formação de uma fase cristalina.

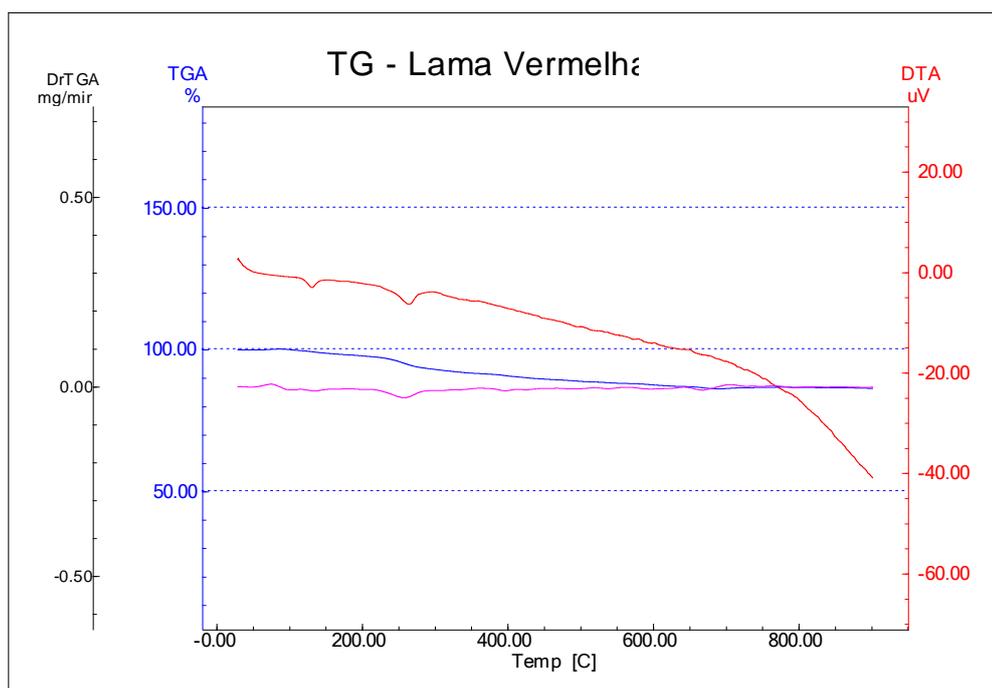


Figura 24: Gráfico da análise de degradação térmica da lama vermelha.

Na Figura 24 pode-se observar os resultados da análise termogravimétrica (DTG, DTA e TGA) para a lama vermelha utilizada como catalisador nos processos de craqueamento. O perfil termogravimétrico da amostra da lama vermelha segundo o gráfico apresenta uma perda de massa entre a faixa de temperatura de 200 a 400 °C, possivelmente associada à presença de umidade e materiais orgânicos aderidos ao catalisador. A amostra do catalisador se mostrou estável a partir de 400 °C, permanecendo com a massa constante mesmo com a elevação de temperatura, fato este o qual corrobora as informações sobre a degradação térmica dos principais componentes da lama vermelha os quais possuem temperaturas de degradação bastante elevadas, conforme descrito em (GARCIA, 2012).

5.2.2- Espectrometria na Região do Infravermelho.

Visando dar prosseguimento a caracterização dos catalisadores utilizados no desenvolvimento do estudo, foi realizada análise de espectrometria na região do infravermelho dos catalisadores carbonato de sódio e a lama vermelha.

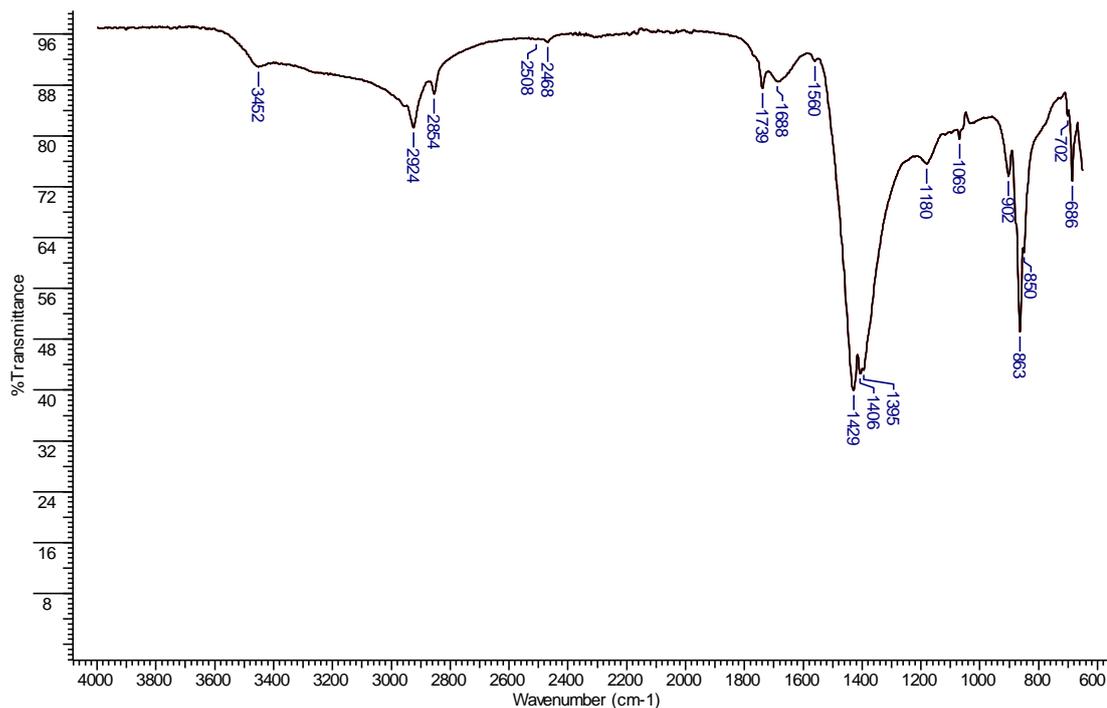


Figura 25: Espectro de infravermelho do catalisador carbonato de sódio Na_2CO_3 .

A análise de infravermelho da Figura 25, referente ao catalisador carbonato de sódio apresentou sinais de bandas características das vibrações do ânion CO_3^{2-} , compreendidos entre 1800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , sendo uma característica de carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, podendo ser confirmado pelo estudo desenvolvido por Silva(2010), no qual caracterizou através da análise de infravermelho os catalisadores básicos carbonatos de sódio e carbonato de cálcio (Na_2CO_3 e CaCO_3) encontrando resultados consoantes. Observou-se também o aparecimento da banda 3452 cm^{-1} , e conforme descrito em Silva (2011), os espectros dos carbonatos apresentam bandas largas de absorção com número de onda na faixa de 3700 cm^{-1} a 3410 cm^{-1} características das vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de águas adsorvidas na superfície do catalisador.

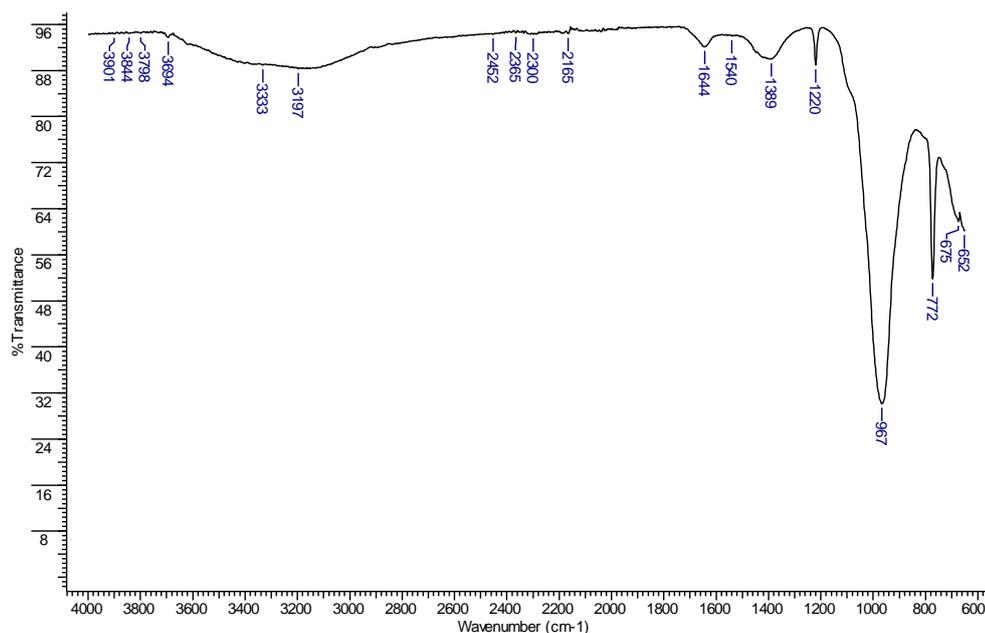


Figura 26: Espectro de infravermelho do catalisador lama vermelha.

Segundo Jesus (2011), a análise da lama vermelha in natura através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier gera o espectro de transmitância versus comprimento de onda. Devido à superposição de picos, algumas bandas podem ficar encobertas, nos levando a uma série de possibilidades. Entretanto é possível determinar a presença de óxidos de ferro, silício e alumínio, além de água e a possibilidade de ligações Si-O-Al, o que pode indicar a presença de sodalita, zeólita responsável pelo maior capacidade de adsorção em materiais porosos.

Analisando o espectro de infravermelho da Figura 26, pode-se verificar a presença de bandas no intervalo de 3333 a 3197 cm⁻¹ referentes ao estiramento de grupos OH de moléculas de água adsorvidas, observação esta ratificada por Castaldi *et al*, 2008. A absorção em 1644 cm⁻¹ corresponde há um pico de absorção de vibração Fe-O, conforme observado por Ruan *et al*, 2001. A estabilidade dos carbonatos é confirmada pela presença da banda característica em 1400 cm⁻¹, característica da ligação C-O (SAHU et al, 2010) Já a presença de sílica é confirmada através da absorção em 1040 cm⁻¹, referente à vibração de Si-O (ALP et al, 2003). Os picos localizados entre a região de 600 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ são referenciados na literatura como vibração característica da ligação Si-O-Al (CASTALDI et al, 2008) e também de Al³⁺ - O²⁻ (ALP et al, 2003) e Al-O em coordenada tetraédrica (CLAYDEN et al, 1999).

5.2.3- Difração de Raios-X.

Com o objetivo de se determinar a composição dos catalisadores utilizados no desenvolvimento deste estudo, foi realizado a análise de difração de raios-x no carbonato de sódio virgem (Na_2CO_3) (Figura 27) e lama vermelha (Figura 28).

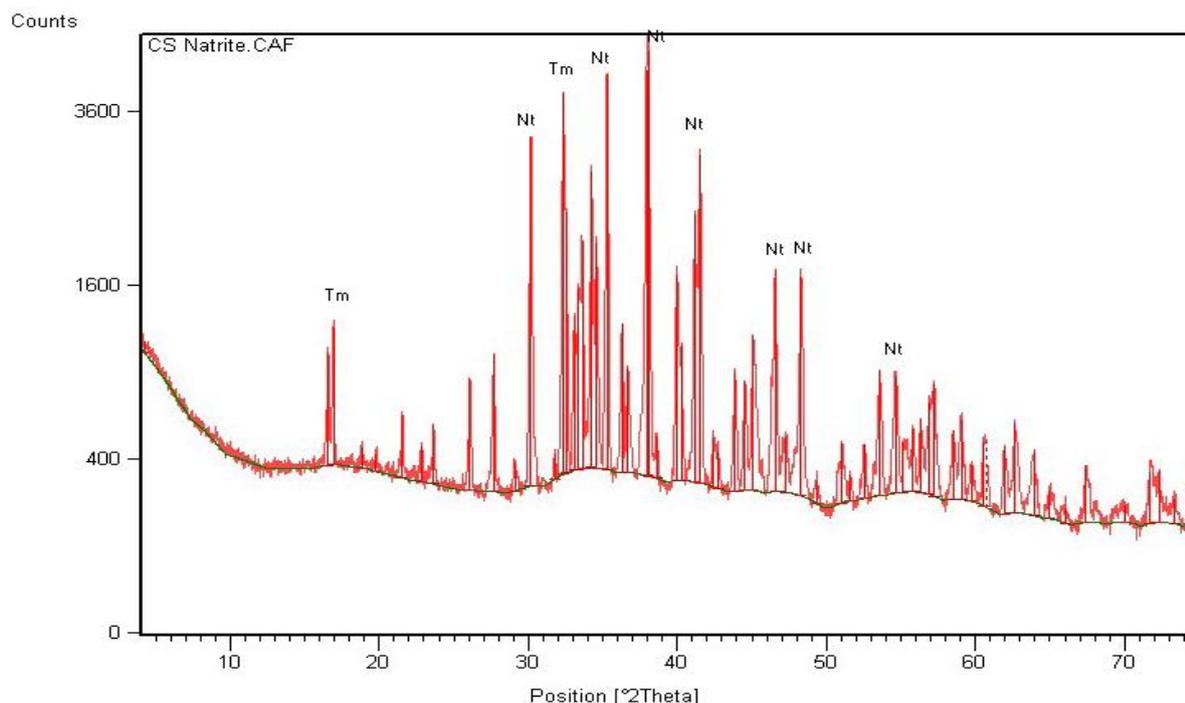


Figura 27: Difratoograma de raios-X do carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Segundo Silva (2011) o Na_2CO_3 possui três formas polimórficas, duas monoclinicas (beta, gama) e outra hexagonal (alfa), que são estáveis a diferentes temperaturas. No difratograma do carbonato de sódio utilizado no craqueamento foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade: 100 % ($38,05^\circ$) com espaçamento 2,36; 93 % ($37,92^\circ$) com espaçamento de 2,37; 90 % ($35,27^\circ$) com espaçamento de 2,54 e 84 % ($32,34^\circ$) com espaçamento de 2,76, segundo as fichas PDF 37 – 0451 e 08 – 0448, as quais se complementam no que tange a descrição da composição da amostra, corroborando a mesma como uma combinação de Natrite e Termonatrite.(carbonato de sódio e bicarbonato de sódio).

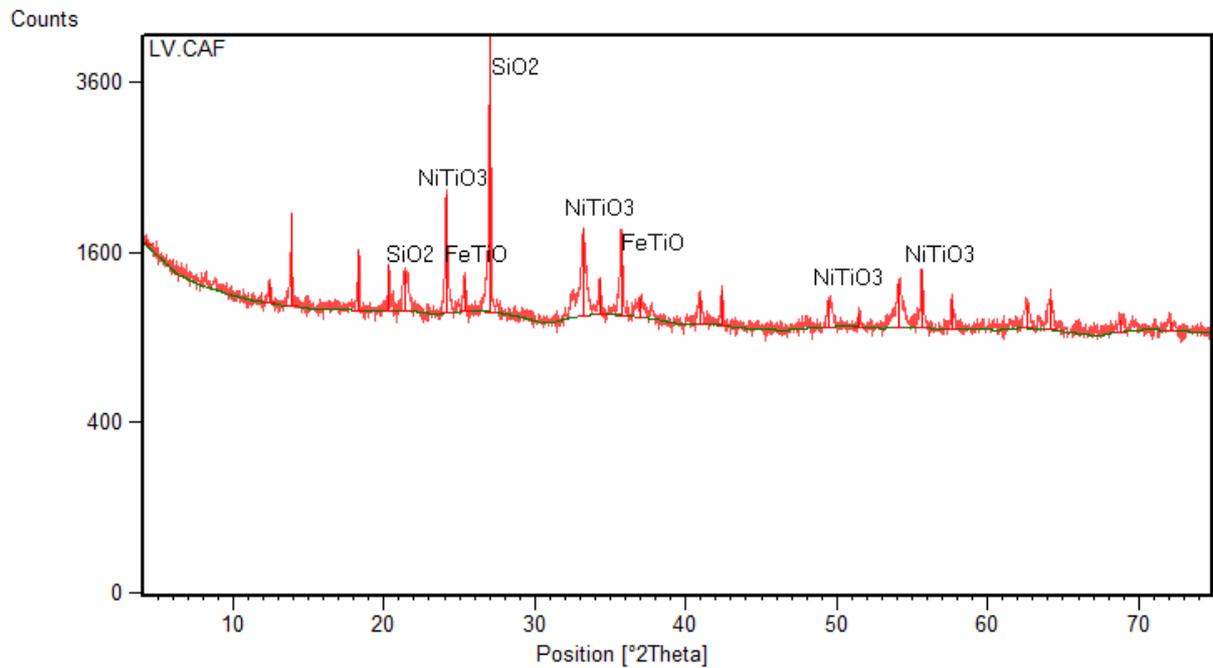


Figura 28: Difratoograma de Raios X do catalisador Lama Vermelha.

Ao se analisar o difratograma do catalisador lama vermelha na Figura 25, pode-se observar uma complexidade em sua composição, onde foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade: 100 % (27°) com espaçamento 3,30; 34,74 % ($24,12^\circ$) com espaçamento de 3,68; 26,48 % ($13,88^\circ$) com espaçamento de 6,37 e 24,20 % ($33,21^\circ$) com espaçamento de 2,69, segundo as fichas PDF 78 – 1257, correspondente ao composto quartzo (SiO_2); PDF 76 – 0334, correspondente ao composto óxido de níquel e titânio (NiTiO_3) e PDF 06 – 0227, correspondente ao composto arizonite (FeTiO). Pode-se ressaltar que, dados semelhantes foram observados por Jesus (2011) e Venancio (2013).

5.3- BALANÇO DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS NA ETAPA REACIONAL DE CRAQUEAMENTO

5.3.1- Resultado dos Balanços de Massa das reações de Craqueamento.

Analisando os resultados após aplicação do princípio da conservação da matéria, para as correntes materiais de entrada e saída do processo de craqueamento catalítico pode-se

calcular os rendimentos através da Equação 7, conforme mostrado na Tabela 13, pode-se também observar que houve êxito no procedimento experimental visto que as matérias prima de entrada foram convertidas em PLO, este fato é comprovado observando os resultados das análises físico-químicas(Tabela 13) realizada no produto pós-craqueamento.

$$n = \frac{MPLOs}{MOe} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, MPLOs é a massa de produto líquido orgânico que sai do sistema, MOe é a massa de óleo de palma bruto que entra na reação de craqueamento.

Tabela 13: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto em escala piloto.

Parâmetros de Processo	Palma Na₂CO₃ (10%)	Palma Na₂CO₃ (15%)	Palma L.V. (10%)	Palma L.V. (15%)
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450	450
Massa inicial de amostra (kg)	50	35	49,40	50
Massa inicial de catalisador (kg)	5	5,25	4,94	7,5
Tempo de craqueamento (min)	145	360	215	210
Rotação do agitador (rpm)	150	150	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	318	268	292	121
Tempo inicial de craqueamento (min)	60	280	135	180
Massa de combustível líquido (kg)	31,8	21,18	28,26	32,09
Massa de rejeito sólido(kg)	4,00	2,45	14,86	*
Massa de gás gerado (kg)	14,20	11,37	6,28	*
Rendimento (%)	63,60	60,51	57,20	64,18

* Dados não determinados.

Fonte: Autor.

Observando os dados da Tabela 13, pode-se destacar que o catalisador Na₂CO₃ obteve de forma geral uma melhor eficiência dentre os dois catalisadores utilizados nos experimentos

de craqueamento termocatalítico realizados em escala piloto, uma vez que eles apresentaram uma conversão mássica em torno de 97% m/m. Quanto ao rendimento, o experimento realizado com o catalisador Lama Vermelha à 15% m/m apresentou o melhor resultado, cerca de 64,18% e uma melhor temperatura inicial de craqueamento com 121°C (Figuras 29 e 30), fato este corroborado pelos estudos realizados por Mota (2013).

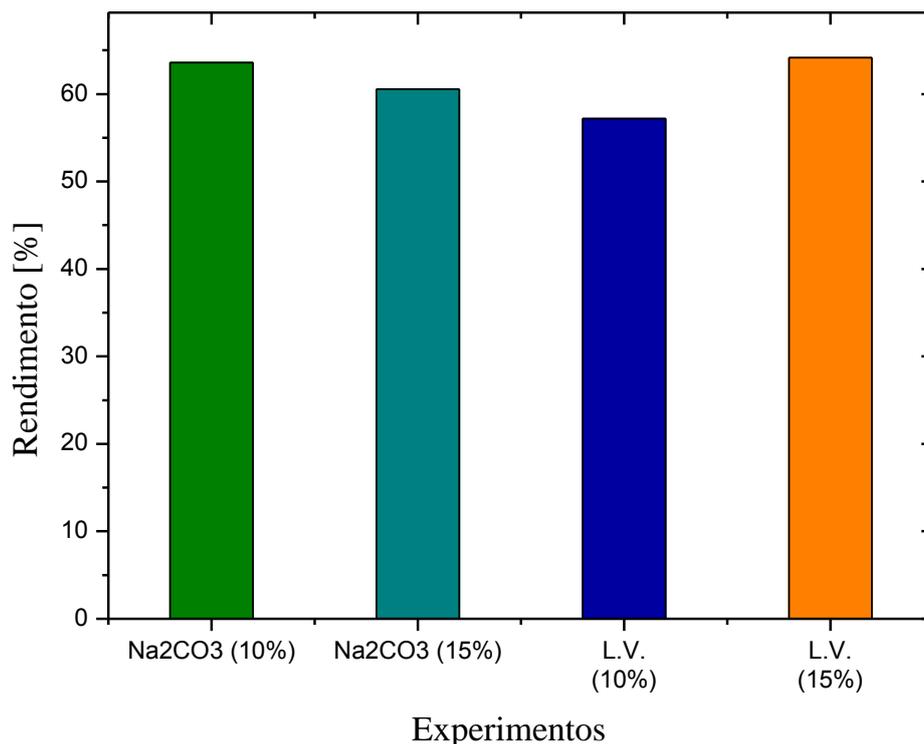


Figura 29: Gráfico dos rendimentos dos processos de craqueamento.

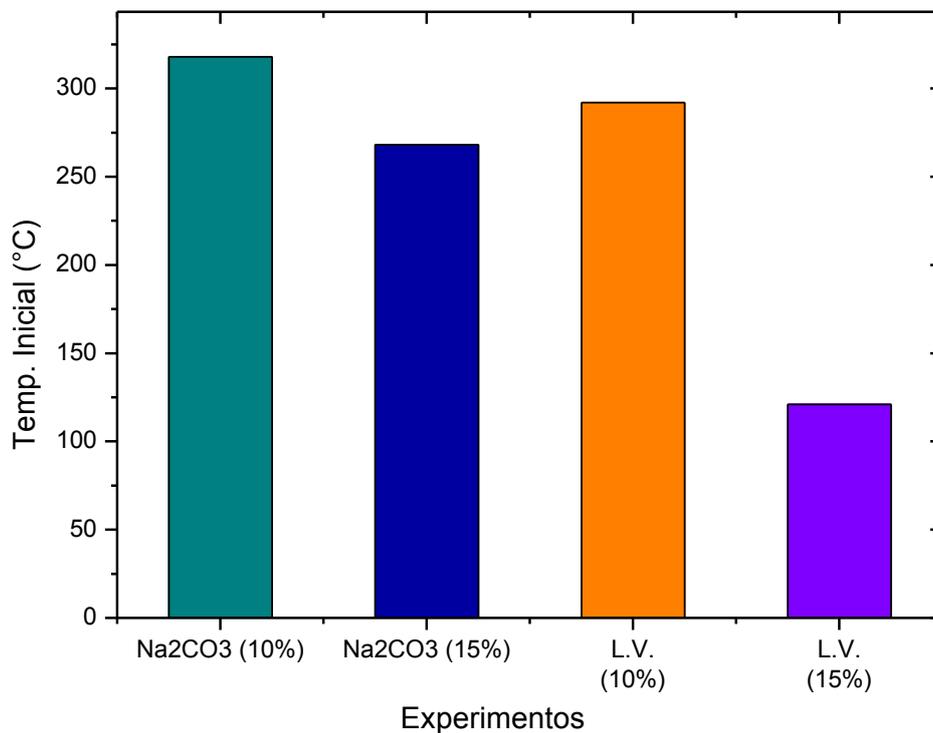


Figura 30: Gráfico da Temperatura Inicial de Craqueamento.

Ao comparar os resultados supracitados com os estudos realizados por Higman et al (1973), o qual estudou reações de craqueamento térmico com óleo de soja, sendo os testes conduzidos a 400°C e obtendo compostos similares a gasolina, assim com os estudos realizador por Alencar et al (1983), o qual realizou a pirólise dos óleos de babaçu, pequi e palma na faixa de temperatura de 300 a 500 °C obtendo-se misturas de n-alcenos e 1-alcenos com rendimentos de 94,46% para o óleo de babaçu, 68,20% para o óleo de pequi e 95,55% para o óleo de palma, além dos estudos desenvolvidos por Dandik e Aksoy (1998) o qual realizou o craqueamento do óleo de girassol residual à temperatura de 400°C e 420°C, na presença de diferentes concentrações de carbonato de sódio, obtendo conversão em torno de 42-83%, assim como Mota (2013), o qual utilizou carbonato de sódio residual como catalisador, obtendo um rendimento em PLO líquido de 59 %. Pode-se ressaltar que os resultados obtidos são muito promissores mediante a aplicação de materiais não residuais e residuais como o carbonato de sódio e a lama vermelha respectivamente na reação de craqueamento de óleo vegetais.

5.4- CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

Na Tabela 14 abaixo pode-se observar os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas nos produtos líquidos orgânicos após a reação de craqueamento.

Tabela 14: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) da reação de craqueamento catalítico com óleo de palma bruto.

Propriedades	Palma Na ₂ CO ₃ (10%)	Palma Na ₂ CO ₃ (15%)	Palma L.V. (10%)	Palma L.V. (15%)
Densidade g/cm ³	0,95	0,8231	0,87	0,87
Viscosidade cSt	2,90	3,5925	26,05	17,46
Índice de acidez mg KOH/g	8,98	1,70	83,90	62,90
Índice de saponificação mg KOH/g	9,19	21,76	101,12	158,30
Índice de Éster mg KOH/g	0,21	20,06	17,21	95,40
Índice de AGL %	4,51	0,85	42,20	31,64
Índice de refração	1,45	1,452	1,45	1,45
Pontor de fulgor °C	19,10	nd	60,40	42,00
Corrosividade	1A	1A	1A	1A
Água e sedimentos (%)	nd	nd	nd	0,450
Resíduo de carbono (%)	0,73	nd	nd	nd

Fonte: Autor. nd: não determinado.

Observou-se que a viscosidade cinemática (Figura 31) dos produtos obtidos reduziu significativamente, principalmente nos experimentos com carbonato de sódio como catalisador, fato este, o qual pode ser explicado pela formação de compostos com cadeias carbônicas menores, ratificando desta forma a quebra dos triglicerídeos na reação de craqueamento. Para as reações utilizando lama vermelha, a redução da viscosidade cinemática não foi tão significativa, cerca de 45,3% e 63,6% para as reações com 10% e 15% de catalisador (lama vermelha), respectivamente. Porém se tratando de um material residual com potencial catalítico, a redução torna-se promissora. Um fato relevante observado é a redução da viscosidade cinemática do produto com o aumento da porcentagem de catalisador utilizado, fato este, que pode ser correlacionado com o tempo de operação do processo de produção, ou seja quanto maior o tempo de operação, menores serão os tamanhos das moléculas de biocombustíveis alcançadas, dado, o qual é confirmado por (IDEM et. al 1996).

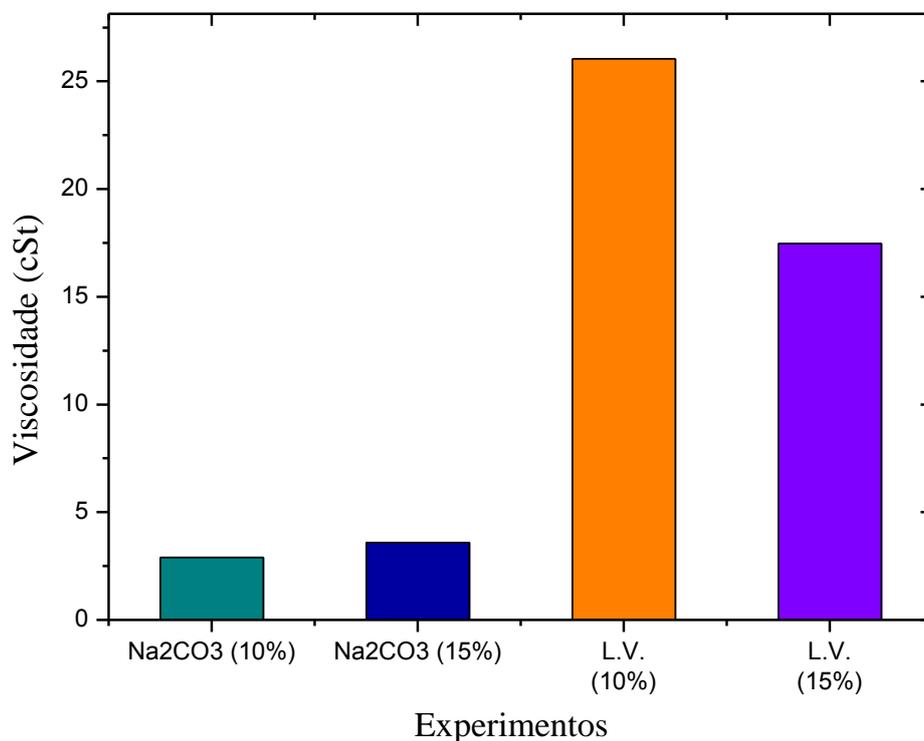


Figura 31: Viscosidade Cinemática dos Produtos Líquidos Orgânicos.

Observou-se também, que os produtos apresentaram um aumento no índice de acidez comparando com a acidez da matéria prima utilizada (Figura 32), o que, ratifica mais uma vez a eficiência na reação de craqueamento, visto que o aumento da acidez está relacionado com a formação de compostos oxigenados na reação primária de craqueamento.

Pode-se ressaltar que, a acidez dos produtos obtidos da reação com carbonato de sódio foi significativamente menor comparado ao produto obtido com a lama vermelha, principalmente na reação utilizando 15% de Na₂CO₃, a qual apresentou um índice de acidez de 1,7 mg KOH/g, o que indica que o carbonato de sódio possui uma eficiência maior quanto à desoxigenação no craqueamento secundário (onde ocorre descarboxilação e descarbonilação). Comparando com estudos realizados por Mota (2013), onde o autor testou e avaliou diferentes tipos de catalisadores (Na₂CO₃, CaCO₃, HZSM-5, SiO₂/H₃PO₄, Lama Vermelha), além de diferentes tipos de matérias primas (óleo de palma, buriti, andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino), obtendo entre os dados produzidos uma acidez de 1,02 mg KOH/g para uma reação com óleo de palma e carbonato de sódio na proporção de 20% como catalisador, sendo o biocombustível obtido considerado aquele de melhor qualidade físico-química.

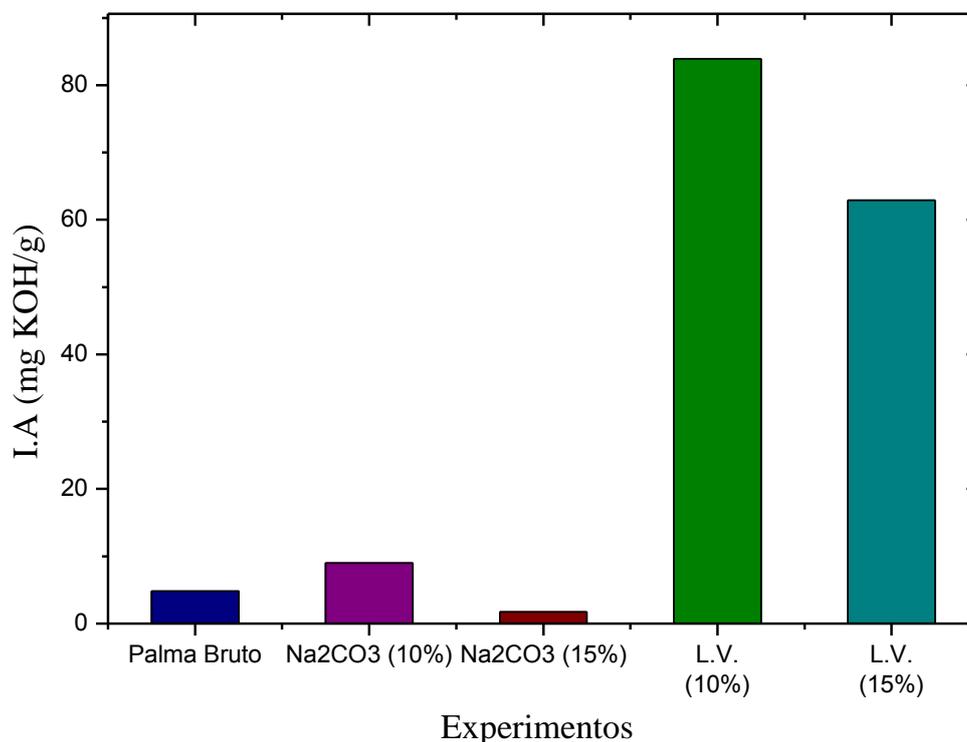


Figura 32: Índice de Acidez dos Produtos Líquidos Orgânicos.

5.5- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO DOS PLOs OBTIDOS APÓS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

Ao analisar os espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma, com a utilização do carbonato de sódio virgem e Lama Vermelha, pode-se inferir que estes refletem com a absorção das bandas identificadas, os resultados das análises físico-químicas, principalmente no que tange a acidez, uma vez que os PLOs obtidos a partir do óleo de palma, catalisado com lama vermelha, apresentaram índices de acidez maiores que os demais experimentos mostrados na Figura 33. Além de estes apresentarem um índice de acidez elevado estes também apresentaram bandas características desta função como a banda 1708 cm^{-1} e 1741 cm^{-1} referentes a ácidos carboxílicos e aldeídos respectivamente, além da banda de 1714 cm^{-1} correspondente a função cetona, corroborando a quebra das moléculas de triglicerídeos e formação de compostos oxigenados na reação primária de craqueamento. Apresenta também bandas na região de 1312 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} , que é característico

de ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos, respectivamente. Pode-se ressaltar também a presença de bandas correspondentes a grupos funcionais de ácidos carboxílicos, como absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos intensa e larga, na faixa de 3300 a 2500 cm^{-1} , são encontradas principalmente nas amostras produzidas com lama vermelha.

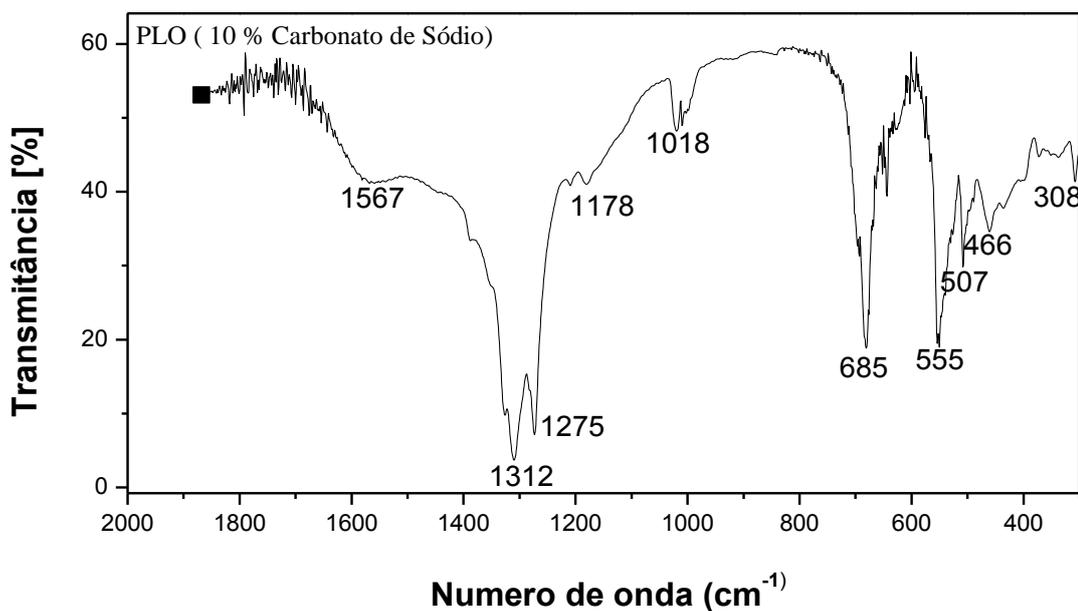


Figura 33: Espectro de infravermelho do PLO obtido com carbonato de sódio Na_2CO_3 a 10%

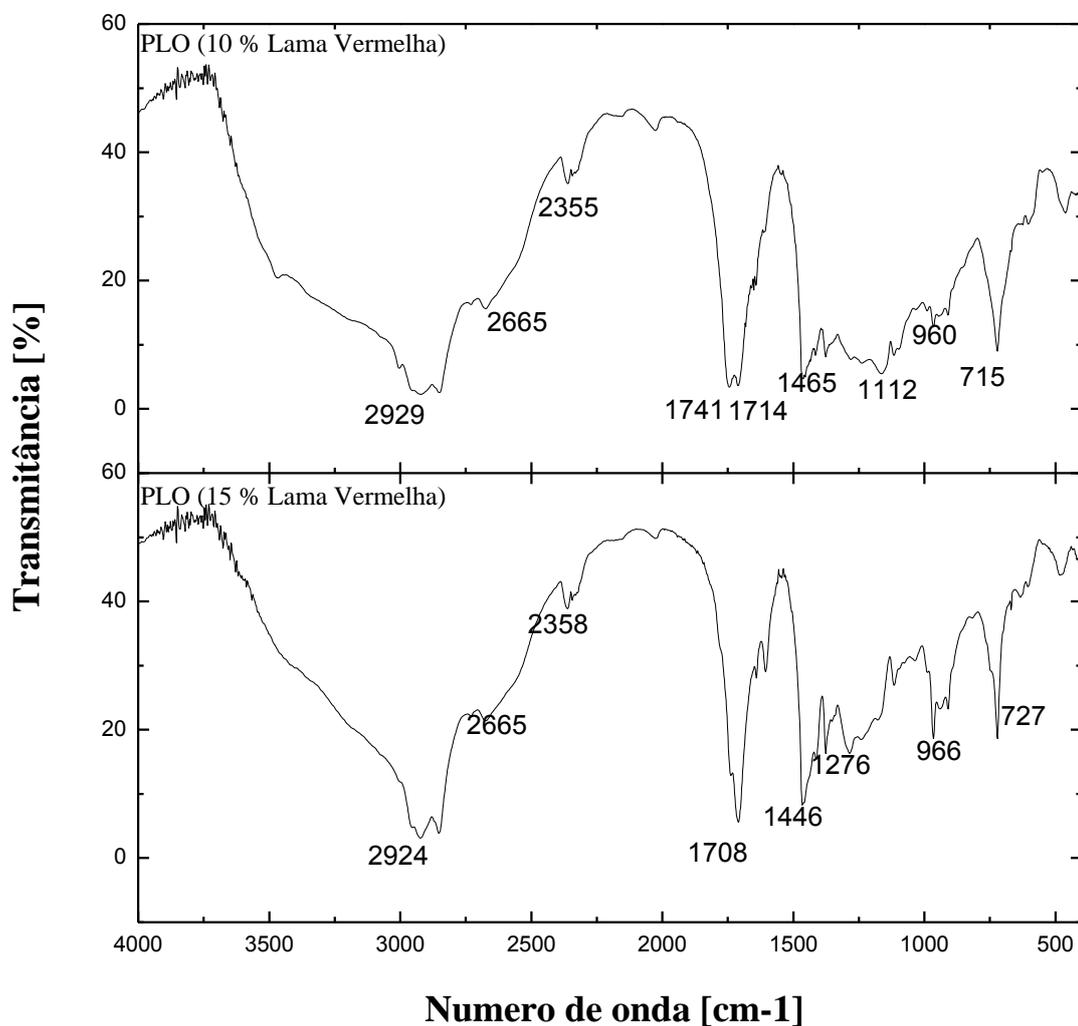


Figura 34: Espectro de infravermelho dos PLOs obtidos com Lama Vermelha a 10% e 15%

5.6- BALANÇO DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ETAPA DE DESTILAÇÃO DOS PLOs OBTIDOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO

Após a reação de craqueamento a etapa seguinte é o fracionamento dos produtos líquidos orgânicos (PLOs) através da operação unitária de destilação. Nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 podem-se observar os parâmetros utilizados e os resultados obtidos na etapa de destilação dos PLOs em escala de bancada, sendo que este fracionamento foi realizado em uma coluna

com seis (06) estágios, com intuito de se obter uma fração líquida com uma pureza mais elevada.

Tabela 15: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Carbonato de Sódio á 10%.

Parâmetros	1ª Batelada.	2ª Batelada
Massa inicial da amostra (g)	549,52	550,87
Tempo inicial do processo (h)	14:30	15:00
Temperatura inicial do processo (°C)	27	24
Tempo inicial de destilação(h)	15:35	15:45
Temperatura inicial de destilação (°C)	179	184
Tempo final de destilação (h)	18:25	17:20
Temperatura final de processo (°C)	370	370
Massa destilado (60<T<190°C) (g)	1,47	1,61
Massa destilado (190<T<235°C) (g)	15,29	12,87
Massa destilado (235<T<370°C) (g)	148,97	191,03
Massa Produto de fundo (g)	370,36	330,14
Massa de Gás NC (g)	13,43	15,22
Rendimento (%)	32,54	40,06

Fonte: Autor.

Analisando a tabela 16 das frações obtidas a partir da reação de craqueamento com 10% de carbonato de sódio, observa-se que o catalisador teve uma influência positiva quanto a conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos com cadeias menores, variando de 10 a 30 átomos, e cadeias um pouco maiores, isto é ratificado quando se observa o rendimento das frações coletadas na faixa do biodiesel (235°C – 370°C), em torno de 90% m/m maior que as frações de biogásolina e bioquerosene juntas, e também na grande quantidade de produto de fundo, em torno de 63% m/m da massa total utilizada na operação de destilação.

No estudo realizado por Konwer (1989), onde ele efetuou a pirolise do óleo de Penaga variando a porcentagem de carbonado de sódio, demonstrou pela análise de CG-MS, que em geral a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, ratificando desta forma a eficiência do catalisador carbonado de sódio na reação de craqueamento.

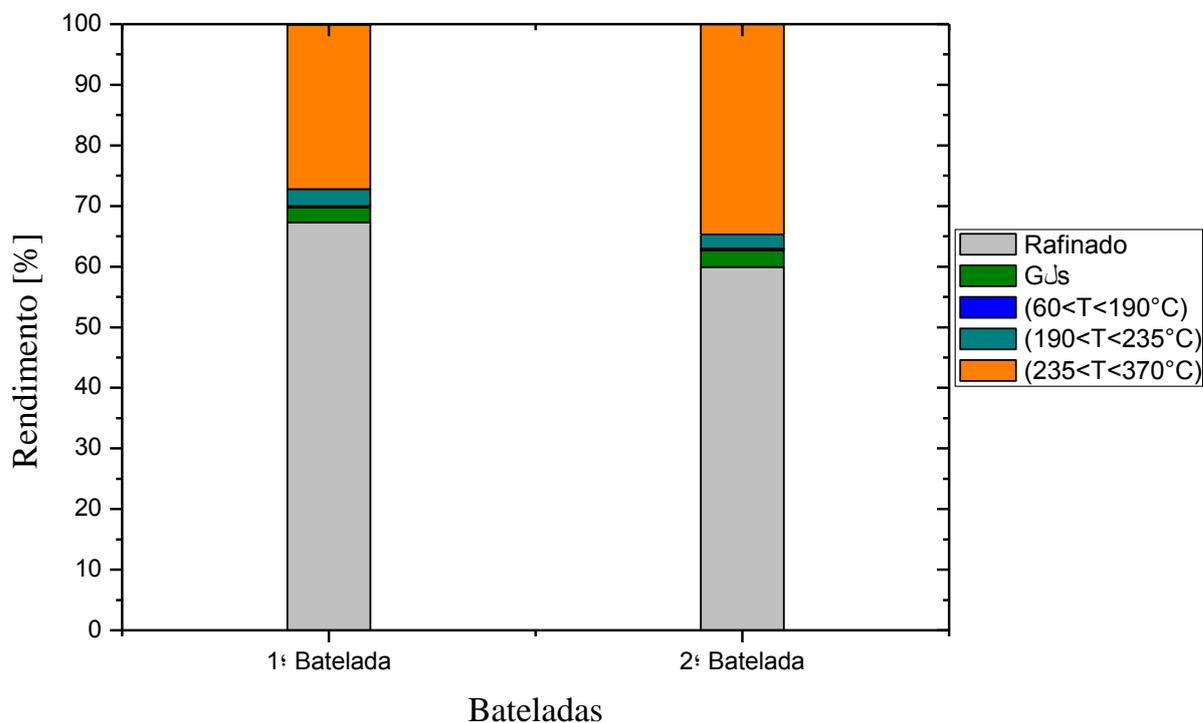


Figura 35: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO Craqueado com 10% de Na_2CO_3 em escala de bancada.

Tabela 16: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Carbonato de Sódio á 15%

Parâmetros	1ª Batelada.	2ª Batelada
Massa inicial da amostra (g)	550,63	552,28
Tempo inicial do processo (h)	17:15	15:00
Temperatura inicial do processo (°C)	17	24
Tempo inicial de destilação(h)	17:50	15:40
Temperatura inicial de destilação (°C)	137	141
Tempo final de destilação (h)	19:35	17:20
Temperatura final de processo (°C)	369	375
Massa destilado (60<T<190°C) (g)	21,87	23,21
Massa destilado (190<T<235°C) (g)	49,14	54,53
Massa destilado (235<T<370°C) (g)	266,86	272,11
Massa Produto de fundo (g)	194,26	182,98
Massa de Gás NC (g)	18,5	19,8
Rendimento (%)	64,72	66,88

Fonte: Autor.

Em comparação com o experimento anterior, o aumento na porcentagem de carbonado de sódio foi extremamente benéfico quanto a obtenção de hidrocarbonetos mais leves,

observando o gráfico e a tabela nota-se que ocorreu um aumento no rendimento por operação de em média 52% m/m de produtos líquidos em frações. Ouve um aumento na obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene em torno de 93,16% m/m e 72,82 % m/m respectivamente.

Comparando com os trabalhos de Twaiq et al (1999) onde realizaram testes de craqueamento com óleo de palma utilizando os catalisadores MCM-41, HZSM-5 a uma temperatura de 440 °C, no qual a conversão de óleo de palma foi de 90-99 %, com rendimentos na fração de gasolina de em torno de 47% e Dandik e Aksoy (2003) que mediu a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento, com temperaturas entre 400 e 420 °C, utilizando como um dos catalisadores, o carbonato de sódio, obtendo uma percentagem máxima de hidrocarbonetos líquidos de 32,8 % na faixa de temperatura da gasolina; e Silva (2010) que realizou o craqueamento do óleo de soja com diversos catalisadores, dentre eles o carbonado de sódio à 10% m/m, obtendo valores de rendimento em torno de 70% de produtos líquidos. Logo, o presente trabalho torna-se promissor, visto que o rendimento dos produtos ficou em torno de 66% m/m, sendo 7.2% m/m deste coletados na faixa da gasolina e 77.7% m/m na faixa do diesel.

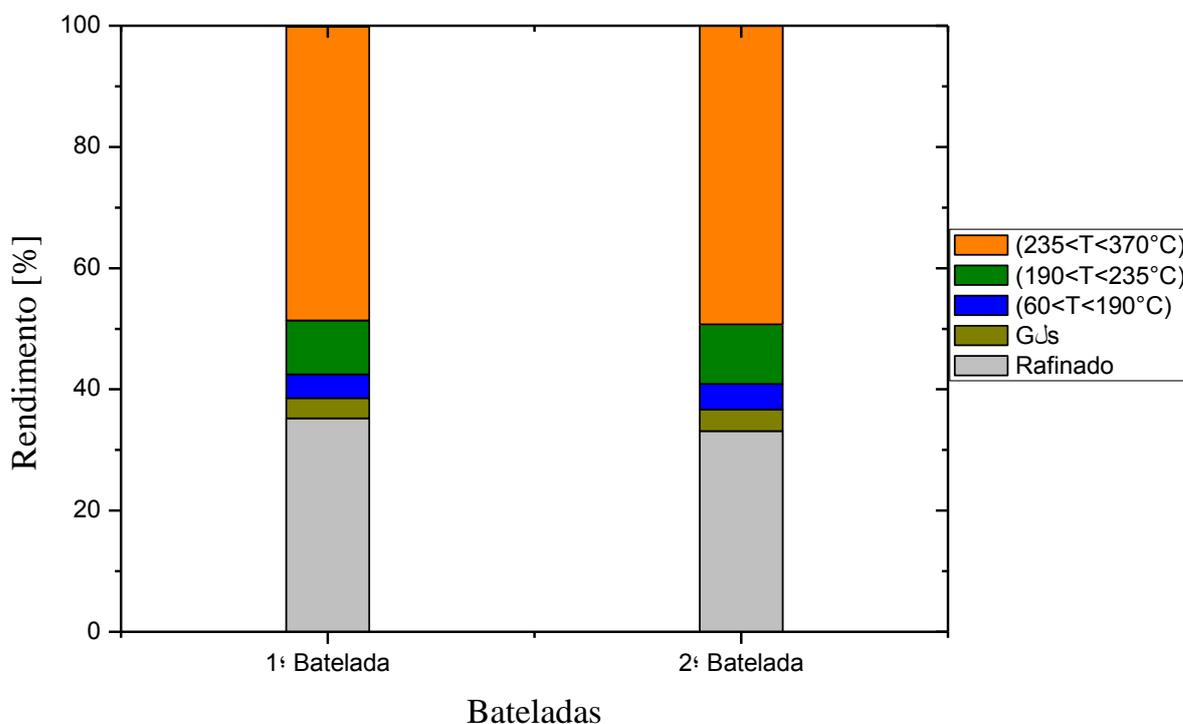


Figura 36: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO craqueado com 15% de Na_2CO_3 em escala de bancada.

Tabela 17: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com Lama Vermelha á 10%.

Parâmetros	1ª Batelada.	2ª Batelada	3ª Batelada
Massa inicial da amostra (g)	501,85	500,14	502,8
Tempo inicial do processo (h)	14:20	13:25	16:00
Temperatura inicial do processo (°C)	21	26	23
Tempo inicial de destilação(h)	15:35	14:30	17:05
Temperatura inicial de destilação (°C)	190	204	208
Tempo final de destilação (h)	17:45	16:00	18:40
Temperatura final de processo (°C)	370	374	371
Massa destilado (60<T<190°C) (g)	0	0	0
Massa destilado (190<T<235°C) (g)	14,45	15,63	19,01
Massa destilado (235<T<370°C) (g)	174,45	210,13	205,03
Massa Produto de fundo (g)	307,11	266,8	272,16
Massa de Gás NC (g)	5,84	7,58	6,6
Rendimento (%)	38,80	46,65	45,87

Fonte: Autor.

Apesar de pioneiros, estudos com lama vermelha na área de produção de biocombustíveis tornarem-se promissores, visto que a lama vermelha é um subproduto do processo bayer e possui um baixo valor agregado, tornando-a um catalisador e uma matéria prima atrativa em reações de craqueamento, devido as mesmas possuírem uma cadeia de operações com valores relativamente mais elevados, em termos de gastos energéticos e financeiros, por isso, e de fundamental importância a utilização de matérias primas que reduzam os gastos totais, visando uma possível comercialização do produto com preços acessíveis. No gráfico e na tabela acima, pode-se observar os rendimentos em frações, dos produtos obtidos a partir da reação de craqueamento utilizando a Lama Vermelha a 10% m/m do óleo de palma. Nota-se, que de forma geral o rendimento em produto líquido ficou em torno de 45% m/m, destes, aproximadamente 93,2% m/m de biocombustível na faixa do diesel. Dentre os produtos obtidos, não foi retirado à fração na faixa da gasolina na faixa de ebulição de (60°C a 190°C), logo, tira-se que a lama vermelha não favorece a formação de cadeias de hidrocarbonetos muito pequenas, com 5 a 10 átomos, que geralmente compõe a fração da gasolina. Este fato é ratificado quando se observa a quantidade de gás produzido no processo que gira em torno de 1,3% m/m do total, que é um valor inferior aos demais experimentos.

Uma das problemáticas ao se utilizar a lama vermelha como catalisador é fato dela ser composta por uma gama de minerais como a hematita (α -Fe₂O₃), a goetita (α -FeOOH), a magnetita (Fe₃O₄), a boemita (γ -AlOOH), o quartzo (SiO₂), a sodalita (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl) e a

gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com menor presença de calcita (CaCO_3) e gibisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), além de óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb que podem estar presentes como elementos-traço (PRADHAN, 1996). Todos estes componentes minerais acabam por tornar a reação de craqueamento um pouco mais complexa.

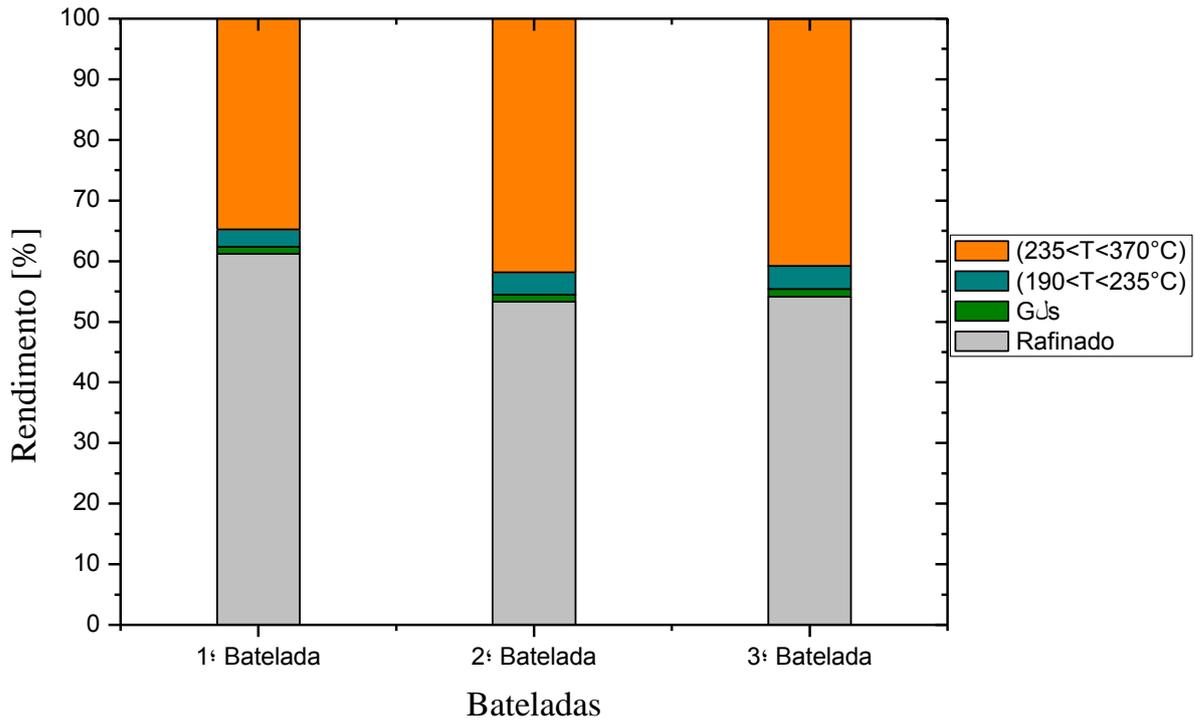


Figura 37:Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO craqueado com 10% de lama vermelha em escala de bancada.

Tabela 18: Parâmetros operacionais e de processo referente ao experimento de destilação simples em escala de bancada do PLO com lama vermelha á 15%.

Parâmetros	1ª Batelada.	2ª Batelada	3ª Batelada
Massa inicial da amostra (g)	500,44	550,6	528,55
Tempo inicial do processo (h)	14:05	13:00	14:45
Temperatura inicial do processo (°C)	22	29	25
Tempo inicial de destilação(h)	15:25	14:35	16:10
Temperatura inicial de destilação (°C)	209	191	193
Tempo final de destilação (h)	17:20	17:25	18:10
Temperatura final de processo (°C)	374	375	374
Massa destilado (60<T<190°C) (g)	0	0	0
Massa destilado (190<T<235°C) (g)	4,76	6,71	3,81
Massa destilado (235<T<370°C) (g)	90,32	111,57	123,61
Massa Produto de fundo (g)	384,18	408,28	382,01
Massa de Gás NC (g)	21,18	24,04	19,12
Rendimento (%)	23,23	25,91	27,72

Fonte: Autor.

Analisando a tabela referente aos resultados do experimento de destilação do PLO craqueado com 15 % de Lama Vermelha, nota-se que as frações apresentaram os menores rendimentos dentre os demais experimentos, com uma média em torno de 25% m/m de produto líquido, destes 94% na fração do diesel. Outro ponto a ser observado, e quanto ao produto residual de fundo, que apresentou valores muito elevados, levando a conclusão que o aumento da porcentagem do catalisador lama vermelha não ofereceu benefícios quanto a obtenção de hidrocarbonetos com cadeias menores, de 5 a 30 átomos.

O baixo rendimento pode estar relacionado com as dificuldades apresentadas no processo de craqueamento em escala piloto, visto que ele apresentou turbulências durante a sua realização, devido a lama vermelha ser constituída por uma gama de outros materiais e minerais, desta forma dificultando o andamento estável do experimento.

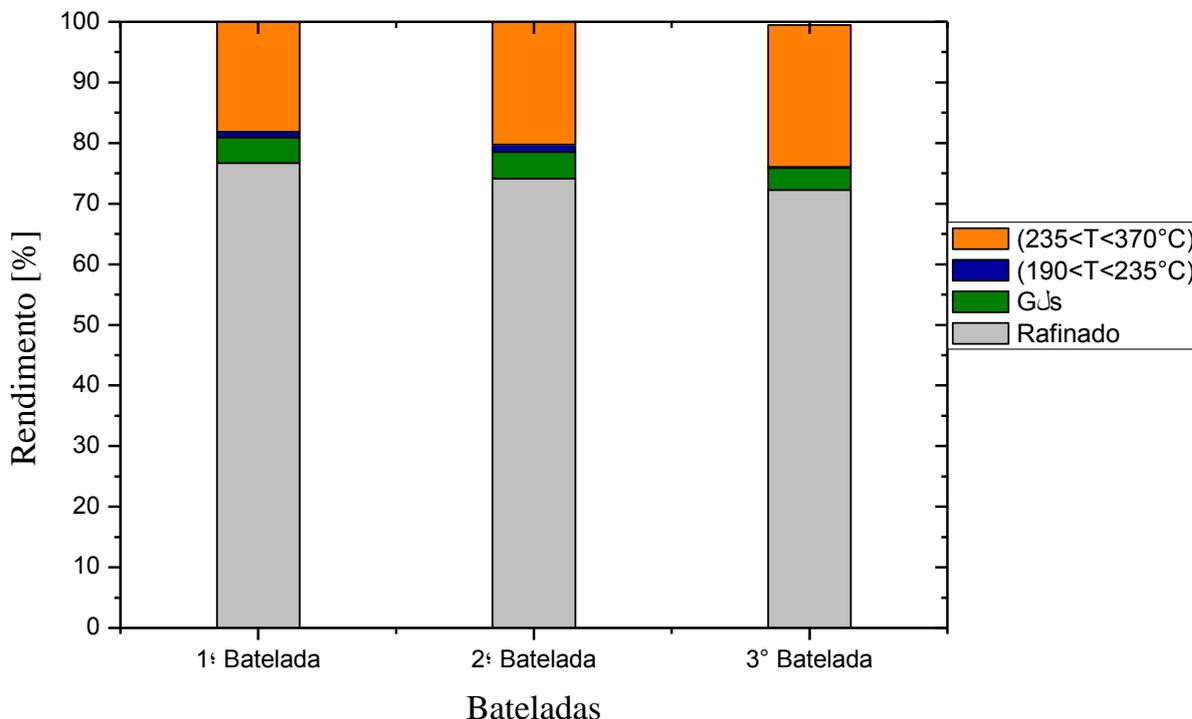


Figura 38: Gráfico do rendimento da destilação simples do PLO Craqueado com 15% de Lama Vermelha em escala de bancada.

Analisando os resultados dos balanços de forma geral, observou-se que o craqueamento utilizando carbonato de sódio como catalisador teve um rendimento mais elevado quando comparado com o realizado com lama vermelha, com destaque para o rendimento do craqueado a 15% da massa total como catalisador, que obteve um rendimento de até 66,88% de produto fracionado, com ressaltos na quantidade obtida na faixa de 60°C a 190°C (que possui um valor agregado de comercialização mais elevado), que ficou em torno de 4,20% da massa total destilada. Tal rendimento, efetiva mais uma vez a eficiência e seletividade do carbonato de sódio na rota de craqueamento primário, já que, foi notado um aumento no rendimento das frações do PLO de acordo com o aumento da massa de catalisador utilizado no processo de craqueamento.

Quanto a lama vermelha como catalisador, observou-se que ocorreu o inverso do estudado com Carbonato de Sódio, com o aumento da porcentagem da massa de lama vermelha no processo sucedeu uma diminuição significativa no rendimento, chegando a 49,8% de perda nas frações, tal fato devesse a composição apresentada pela lama vermelha, visto que ela é um composto multicomponente com diversos materiais, metais e compostos óxidos em sua constituição, tornando-o menos efetivo e menos seletivo.

5.7- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS APÓS DESTILAÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL

As Tabelas 19 e 20 apresentam as características físico-químicas das frações destiladas dos produtos obtidos a partir craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, variando-se a porcentagem de catalisadores em 10% e 15% ambos. Estes parâmetros foram associados com as especificações do querosene ANP Nº 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009 e do óleo diesel de petróleo conforme a ANP Nº 65 S 1800.

Tabela 19: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (190 - 235°C).

Propriedades	Uni.	Na ₂ CO ₃ (10%)	Na ₂ CO ₃ (15%)	Lama vermelha (10%)	Lama vermelha (15%)	ANP
Massa específica a 20°C	g/cm ³	0,7568	0,7405	0,7134	0,7320	0,77 - 0,83
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	0,6563	0,7353	0,5652	1,6902	Max. 8
Ponto de fulgor, mín.	°C	nd	nd	nd	nd	38
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1A	1A	1A	1A	1
Índice de acidez	mg KOH/g	8,0914	1,3148	1,9569	1,5645	0,015
Índice de saponificação	mg KOH/g	5,0461	nd	58,81	45,34	
Índice de refração	-	1,397	1,422	1,499	nd	
Índice de éster	mg KOH/g			56,8531	43,7755	
Teor de AGL	%					

Fonte: Autor.

Analisando a tabela 19, nota-se que o parâmetro massa específica em ambos experimentos apresentaram um valor um pouco abaixo dos estipulados pela norma da ANP, dando destaque para os valores obtidos com Na₂CO₃ a 10% e 15%, que apresentaram valores mais consoantes.

Quanto ao parâmetro índice de acidez, ambos resultados se apresentaram a acima dos limites estipulados pela norma da ANP, apesar dos esforços para reduzir a acidez dos produtos na etapa de destilação, onde se utilizou uma coluna com 6 estágios, visando uma maior pureza da fração e livre de boa parte dos ácidos graxos, logo, a acidez mais e lavada pode estar relacionada com a presença de ácidos graxos de cadeia longa (Linoleico, Oleico e

Palmítico), destacando o valor de 8,0914 apresentando pelo produto do Na₂CO₃ à 10% que ficou acima dos demais.

Para o parâmetro de corrosividade a lâmina de cobre pode-se notar que os resultados estão consoantes com o especificado acima.

O parâmetro viscosidade apresentou valores bem abaixo dos determinados pela norma da ANP Nº 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009

Tabela 20: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na faixa de (235-370°C).

Propriedades	Uni.	Na ₂ CO ₃ (10%)	Na ₂ CO ₃ (15%)	Lama vermelha (10%)	Lama vermelha (15%)	ANP
Massa específica a 20°C	g/cm ³	0,7967	0,7937	0,7974	0,8289	0,82- 0,88
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	1,7614	1,8384	1,699	2,9558	2 - 5
Ponto de fulgor, mín.	°C	nr	nr	49	nr	38
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1A	1A	1A	1A	1
Índice de acidez	mg KOH/g	19,2580	0,3936	0,9444	nr	Anota r
Índice de saponificação	mg KOH/g	17,49	31,14	22,49	93,87	Anota r
Índice de refração	-	1,435	1,446	1,441	1,439	
Índice de éster	mg KOH/g	nr	30,7471	21,5456	nr	
Teor de AGL	%					

Fonte: Autor.

Analisando a tabela 20, observa-se que o parâmetro massa específica em ambos experimentos apresentaram um valor um pouco abaixo dos estipulados pela norma da ANP Nº 65 S 1800, com exceção do valor apresentado pelo da lama vermelha à 15%, que ficou com o valor consoante com os limites determinados. O ligeiro aumento na massa específica comparado com a faixa de temperatura anterior, devido o diesel ser formado por hidrocarbonetos compostos por moléculas constituídas de 18 a 30 átomos de carbonos (THOMAS, 2001), portanto sendo considerado um combustível mais “pesado” do que a gasolina.

Quanto ao parâmetro índice de acidez, os valores se apresentaram relativamente baixos, frisando a utilização da coluna de 06 estágios na etapa de destilação com intuito de reduzir a acidez, com exceção novamente do produto de Na₂CO₃ à 10%, que, como na tabela anterior, foi copioso, cerca de 19,2580 mg KOH/g.

Para o parâmetro de corrosividade a lâmina de cobre pode-se notar que os resultados se apresentaram consoantes com o especificado pela norma.

Novamente o parâmetro viscosidade apresentou valores bem abaixo dos determinados pela norma da ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009, com exceção do produto craqueado com lama vermelha à 15%, que se estabeleceu entre os limites apresentados com valor de 2,9558.

5.8- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO DOS PLOs OBTIDOS APÓS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍCO

A análise por espectrometria de infravermelho permitiu identificar quais os principais grupos funcionais presentes na estrutura molecular dos bio-óleos obtidos no craqueamento através das bandas características dos grupamentos químicos presentes

5.8.1- Infravermelho das frações obtidas dos Produtos Líquidos Orgânicos

A análise composicional das frações obtidas por meio de infravermelho e de fundamental importância para realização deste estudo, pois através dela é possível ratificar a eficiência do processo de craqueamento na produção de hidrocarbonetos semelhantes aos obtidos do petróleo. Uma vez que o objetivo deste trabalho é quantificar e qualificar os bio-óleos obtidos na faixa da gasolina, querosene e o diesel.

- Carbonato de Sódio a 10%

Analisando os espectros de infravermelho para as frações obtidas do craqueamento com carbonato de sódio a 10% (Figura 39), nota-se que ocorre vibração na região de 1711 cm^{-1} a 1722 cm^{-1} que corresponde a Deformação Axial de cetonas (C=O) e Deformação axial de ácidos carboxílicos (C=O), ocorre também em ambos os gráficos a vibração na região de 2852 cm^{-1} , que indica a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Segundo Silva (2011) as vibrações ocorrentes na faixa de 2920 cm^{-1} a 2930 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial do

grupo hidroxila (OH); e em 1450 a 1470 cm^{-1} , referente à deformação angular CH_3 , CH_2 ; bandas com pouca intensidade na faixa de 3500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} que indicam a presença do grupo $-\text{OH}$, NH e Carbono-Hidrogênio referentes a presença de álcoois, fenóis, enóis e ácidos carboxílicos. A banda na frequência de 723,31 cm^{-1} encontrada nas frações de diesel e querosene é atribuída a deformação angular assimétrica no plano (torcedura) do CH_2 . O espectro apresenta bandas características de ácidos carboxílicos, referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, o qual indica a presença dos ácidos graxos livres coerentes com o moderado índice de acidez obtido no experimento.

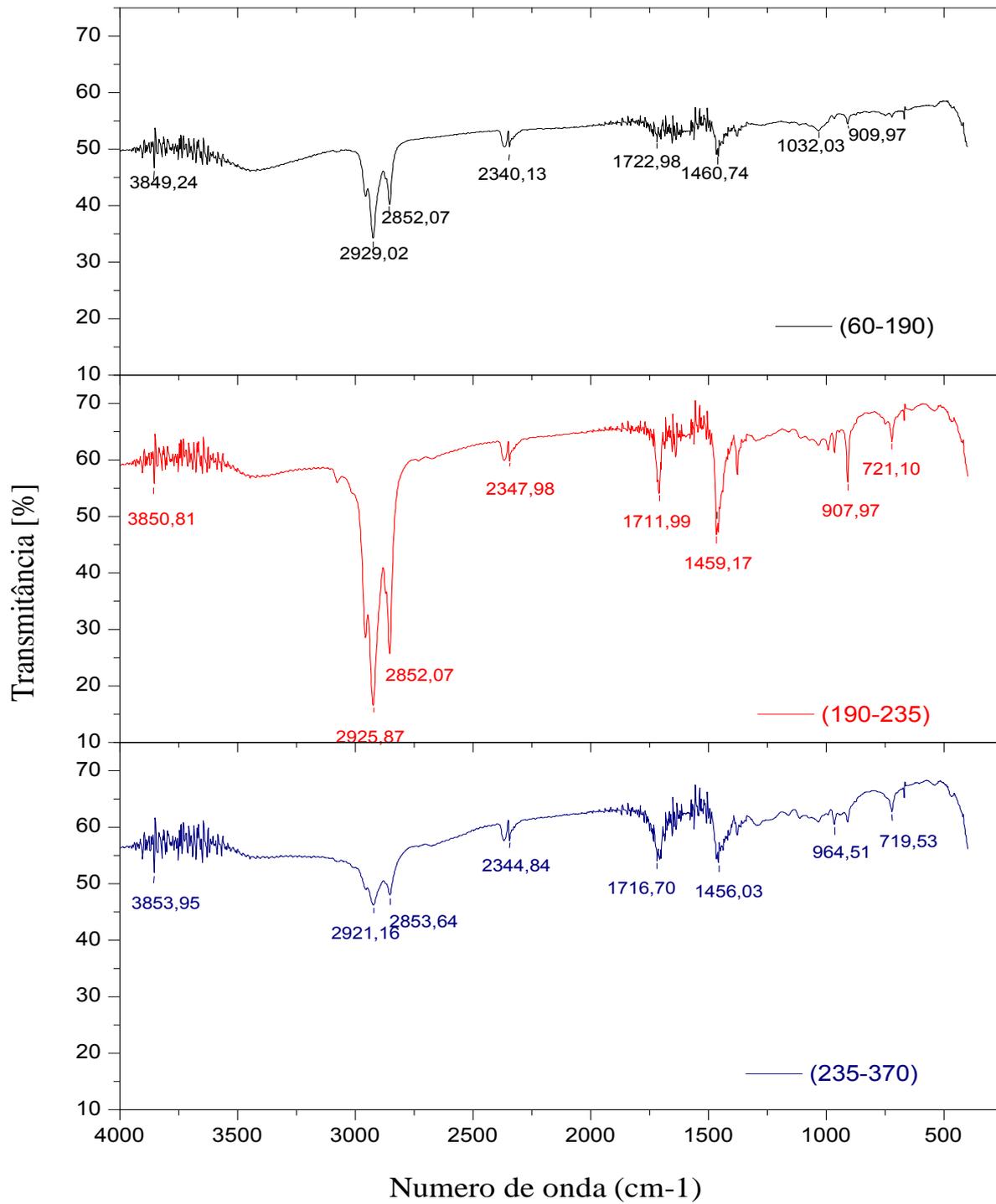


Figura 39: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Carbonato de Sódio a 10%

Tabela 21: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Na₂CO₃ à 10%.

(60-190)	(190-235)	(235-370)	Atribuído
3849,24	3850,81	3853,95	O-H- Ácidos Carboxílicos
2929,02	2925,87	2921,16	C-H- Deformação axial de alifáticos
2852,07	2852,07	2853,64	CH ₂ - Deformação axial simétrica.
2340,13	2347,98	2344,84	C≡C, C≡N, Aldeídos Deformação angular.
1722,98	1711,99	1716,7	C=O – Deformação axial de cetonas
1460,74	1459,17	1456,03	CH ₃ , CH ₂ Deformação angular
909,97	907,97	964,51	C ₂ H ₄ - Olefinas (alcenos-monossubstituídos)
-	721,1	719,53	CH ₂ - Deformação angular assimétrica no plano (torcedura).

Fonte: Autor.

- Carbonato de sódio 15%

Analisando os Espectros de Infravermelho da Figura 40, observa-se que ocorrem ambos os gráficos a presença de estiramento na banda de 721,10 cm⁻¹ a 722,67 cm⁻¹ referente deformação angular assimétrica no plano do CH₂ e também próximo a banda 910 cm⁻¹ referente a alcenos monossbstituídos. Nota-se também picos importantes na faixa de 1463,84 cm⁻¹ a 1465,45 cm⁻¹ e na faixa de 1710,42 cm⁻¹ a 1718,27 cm⁻¹ que é referente a deformação angular do CH₃,CH₂ e Deformação axial de cetonas C=O respectivamente, sendo que para o querosene e o diesel ocorreu uma diminuição de intensidade da banda (devido ao estiramento de C=O), o que leva a uma redução de ácidos carboxílicos livres no produto final. Os espectros obtidos para as faixas de bandas 2850, 50 cm⁻¹ a 2853, 64 cm⁻¹ e 2922,73 cm⁻¹ a 2925,87 cm⁻¹, representa a banda de absorção do estiramento de C-H sp³ (deformação axial), variando sensivelmente a largura da banda entre eles. Esta banda esta relacionada à formação de hidrocarbonetos alifáticos no produto (BORGES, 2006)

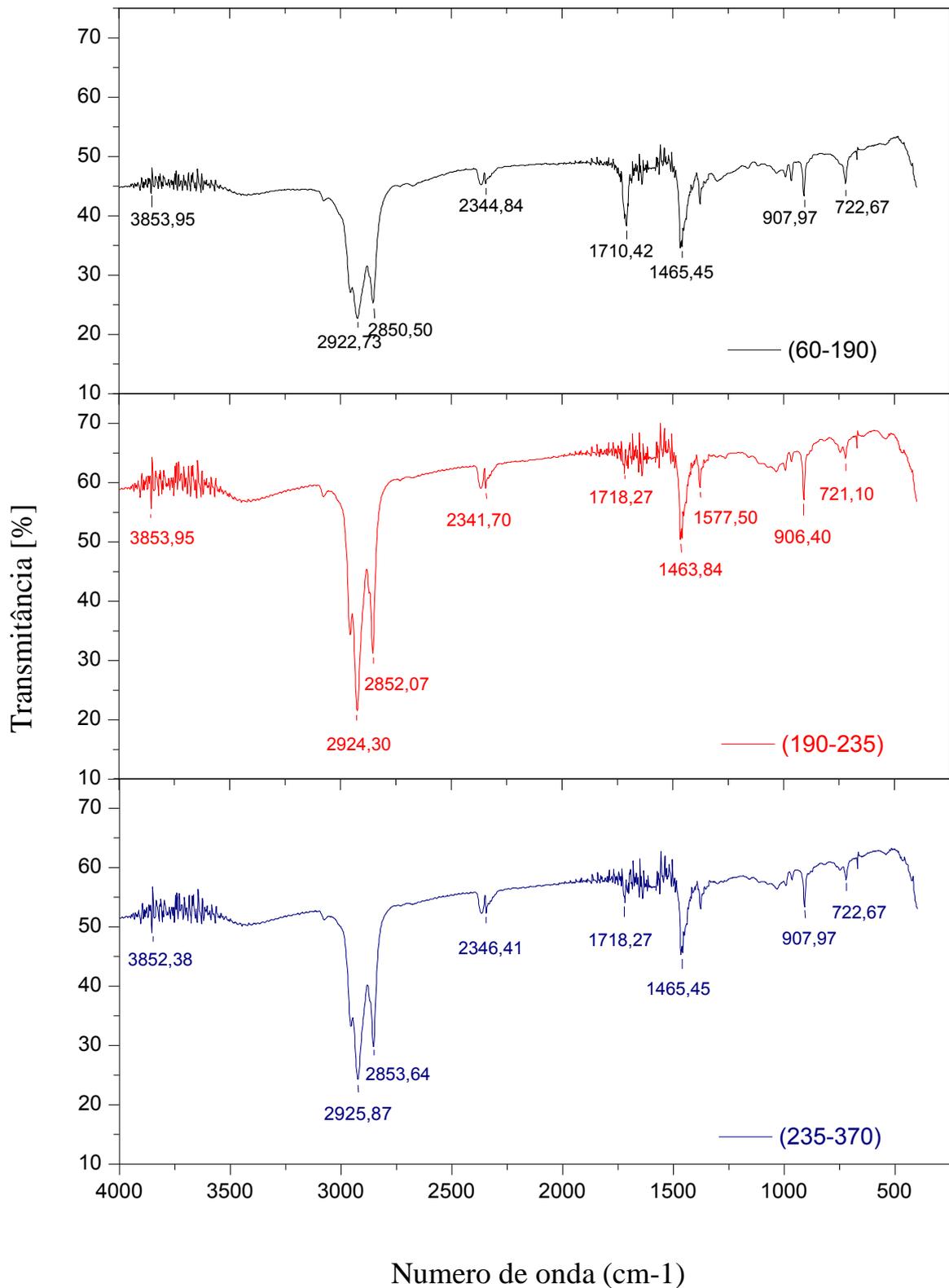


Figura 40: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Carbonato de Sódio a 15%

Tabela 22: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Na_2CO_3 à 15%.

(60-190)	(190-235)	(235-370)	Atribuído
3853,95	3853,95	3852,38	O-H- Ácidos Carboxílicos
2922,73	2924,3	2925,87	C-H- Deformação axial de alifáticos
2850,5	2852,07	2853,64	CH_2 - Deformação axial simétrica.
2344,84	2341,7	2346,41	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, Aldeídos Deformação angular
1710,42	1718,27	1718,27	$\text{C}=\text{O}$ – Deformação axial de cetonas
1465,45	1463,83	1465,45	CH_3 , CH_2 Deformação angular
907,97	906,4	907,97	C_2H_4 - Olefinas (alcenos-monosubstituídos)
722,67	721,1	722,67	CH_2 - Deformação angular assimétrica no plano (torcedura)

Fonte: Autor.

- Lama vermelha 10 %

Analisando os infravermelhos das frações oriundas do craqueamento catalítico com Lama Vermelha a 10% (Figura 41), observou-se vibrações em bandas com valores consoantes aos obtidos na literatura para frações de querosene e diesel, como observado em Mota (2013), que apresentou também vibrações de $721,10 \text{ cm}^{-1}$ referente de deformação angular assimétrica no plano do CH_2 , apresentando também picos característicos dos combustíveis e derivados, na faixa de $1711,99 \text{ cm}^{-1}$ a $1716,70 \text{ cm}^{-1}$ que é referente a deformação angular do CH_3, CH_2 evidenciando a presença de cadeias hidrocarbonadas. Nota-se também vibrações intensas na faixa de $2855,21 \text{ cm}^{-1}$ a $2925,87 \text{ cm}^{-1}$ que é referente Deformação axial simétrica do CH_2 e a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os picos intensos nas bandas de $1427,60 \text{ cm}^{-1}$ e $2925,87 \text{ cm}^{-1}$ indicam uma acidez mais elevada do produto, fato comprovado nas análises físico-químicas realizadas.

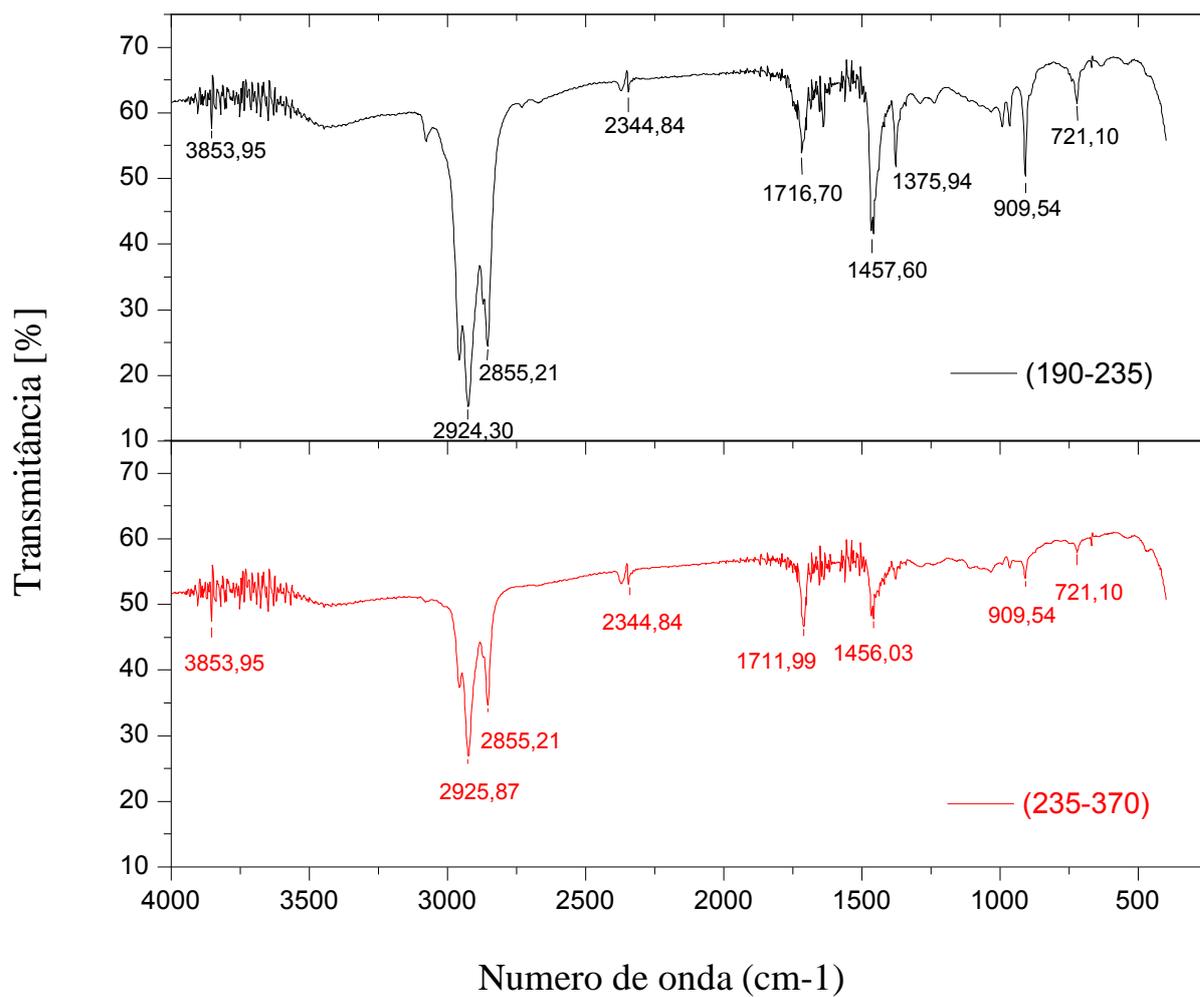


Figura 41: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Lama Vermelha a 10%

Tabela 23: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Lama Vermelha a 10%.

(190-235)	(235-370)	Atribuído
3853,95	3853,95	O–H- Ácidos Carboxílicos
2924,3	2925,87	C-H- Deformação axial de alifáticos
2855,21	2855,26	CH ₂ - Deformação axial simétrica.
2344,84	2344,84	C≡C, C≡N, Aldeídos Deformação angular
1716,7	1712,99	C=O – Deformação axial de cetonas
1457,6	1456,03	CH ₃ , CH ₂ Deformação angular
1375,94	-	CH ₃ - Deformação angular
909,54	909,54	C ₂ H ₄ – Olefinas (alcenos-monossubstituídos)
721,1	721,1	CH ₂ - Deformação angular assimétrica no plano (torcedura)

Fonte: Autor

- Lama vermelha 15%

Na Figura 42 pode-se observar os Infravermelhos das frações obtidas do craqueamento do óleo de palma com 15% do catalisador Lama Vermelha, assim como os anteriores apresentou espectros com bandas semelhantes nas faixas entre 2922,73 cm⁻¹a 2850 cm⁻¹ características de Hidrocarbonetos alifáticos CH, CH₂ e CH₃. Nota-se a presença de pequenos picos das bandas 1719,84 cm⁻¹ e 1641,33 cm⁻¹ referentes de cetonas e alcenos respectivamente, além das bandas a 910 cm⁻¹ referentes aos estiramentos C–H de alcenos monossubstituídos e bandas médias próximas de 1460 cm⁻¹e 1375 cm⁻¹ de alcanos (SILVERSTEIN et al, 2006). Além de apresentar um pico de baixa intensidade em 2344,84 cm⁻¹ característico do CO₂ na fase gasosa.

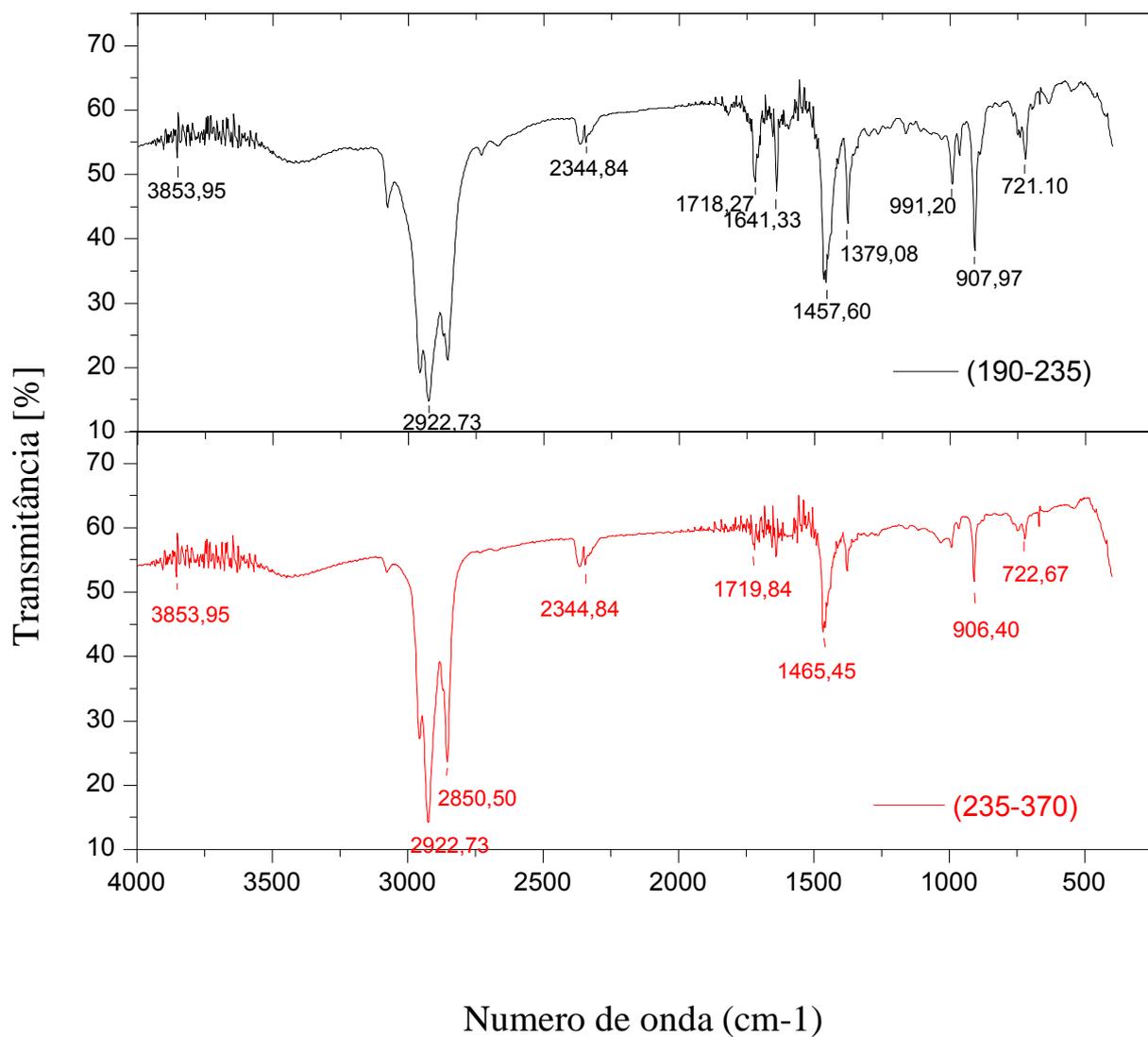


Figura 42: Espectro de Infravermelho das frações obtidas do craqueamento com Lama Vermelha a 15%

Tabela 24: Principais picos presentes nos espectros de infravermelho das frações obtidas com Lama Vermelha à 15%.

(190-235)	(235-370)	Atribuído
3853,95	3853,95	O–H- Ácidos Carboxílicos
2922,73	2922,73	C-H- Deformação axial de alifáticos
2852,52	2850,5	CH ₂ - Deformação axial simétrica.
2344,84	2344,8	C≡C, C≡N, Aldeídos Deformação angular
1718,27	1719,84	C=O – Deformação axial de cetonas
1457,6	1465,45	CH ₃ , CH ₂ Deformação angular
1379,08	-	CH ₃ - Deformação angular
991,2	-	C ₂ H ₄ – Olefinas (alcenos-monossubstituídos)
907,97	906,4	C ₂ H ₄ – Olefinas (alcenos-monossubstituídos)
721,97	722,67	CH ₂ - Deformação angular assimétrica no plano (torcedura)

Fonte: Autor

As demais bandas dos espectros estavam presentes em todas as amostras. Pequenas vibrações não catalogadas na região de 3.500 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento (Deformação axial) do grupo hidroxila (OH), e no intervalo de 2850 cm^{-1} a 2922 cm^{-1} , referente ao estiramento C–H de CH₃ e CH₂, sobrepostos à larga banda de estiramento O–H (ALBUQUERQUE et al., 2005;). As demais bandas com pouca intensidade na faixa de 3500 cm^{-1} e 3900 cm^{-1} são referentes a presença de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos.

Ao comparar os resultados e eficiência dos dois catalisadores (carbonato de sódio e lama vermelha). Pode-se ressaltar que é nítida a superioridade do catalisador carbonato de sódio, seja em relação as propriedades físico-químicas e composicionais, representada pelas bandas presentes em cada amostra. Porém, deve-se ressaltar que os estudos desenvolvidos com o catalisador lama vermelha são estudos preliminares ou iniciais, os quais devem sofrer

ajustes futuros, uma vez que apesar de não ter apresentado valores considerados muito bons, a lama vermelha dentro de um cenário analítico discursivo apresentou uma potencialidade catalítica para a rota tecnológica de craqueamento de triglicerídeos.

6- ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO

Para o estudo da variação do índice de acidez do processo de craqueamento, foi selecionado o experimento craqueado com Na_2CO_3 á 15%, que apresentou os melhores valores físico-químicos e composicionais. No estudo, foram realizadas coletadas das amostras na saída do vaso V-02, em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito (08) amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado. A cinética do índice de acidez (I.A) em função do tempo de reação estão apresentadas na Figura 43 abaixo.

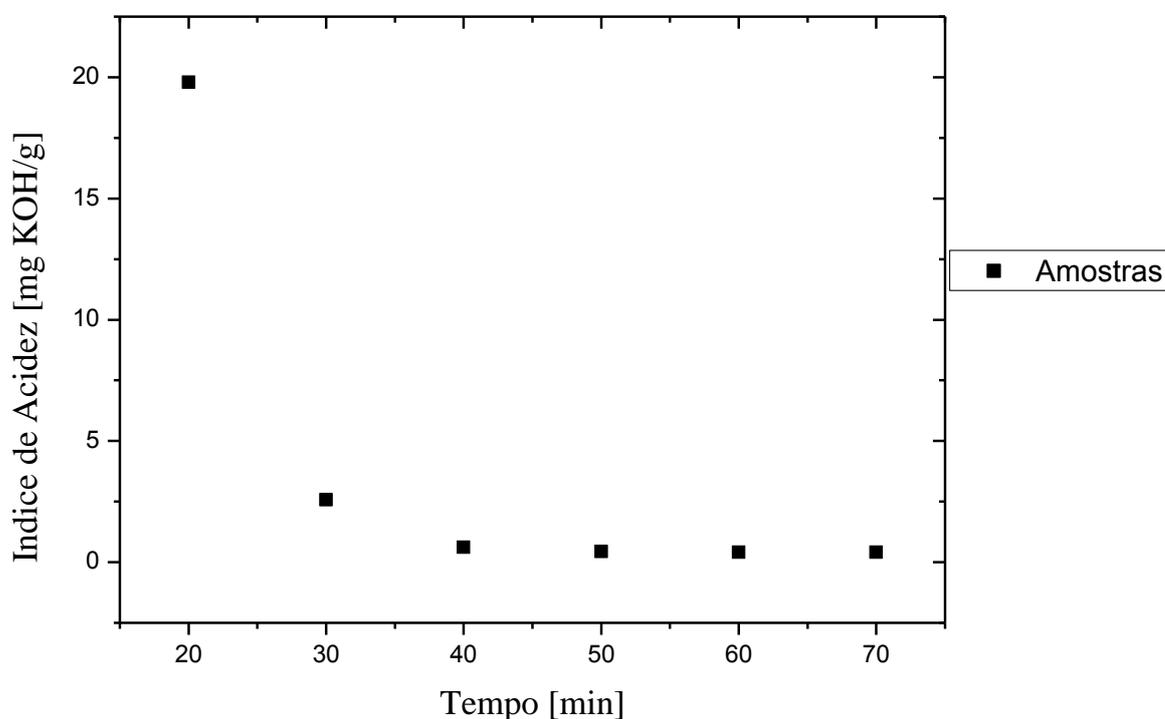


Figura 43: Cinética do Índice de Acidez em função do Tempo.

Analisando os gráficos, observa-se que já em 20 minutos de craqueamento o índice de acidez da amostra já se encontra bastante elevada. Demonstrando que nesse curto intervalo de

tempo à predominância do craqueamento primário. Fato pode ser decorrente da não homogeneidade entre matéria prima e catalisador, caracterizando em principio um craqueamento puramente térmico. Após de 30 minutos de craqueamento, o Índice de Acidez decresceu significativamente, devido a quebras dos ácidos graxos por meio da descarboxilação e da descarbonilação no craqueamento secundário, apresentando valores de acidez abaixo de 3 mg KHO/g, logo, pode-se afirmar que a mistura de óleo-catalisador dentro do reator (R02) estava uniforme. A partir dos 40 minutos observou-se um decréscimo quase linear, atingindo valores mínimos quando decorridos 70 minutos de processo apresentando o I.A de 0,4065 mgKOH/g.

No gráfico abaixo está representado à curva corrigida por regressão por decaimento exponencial.

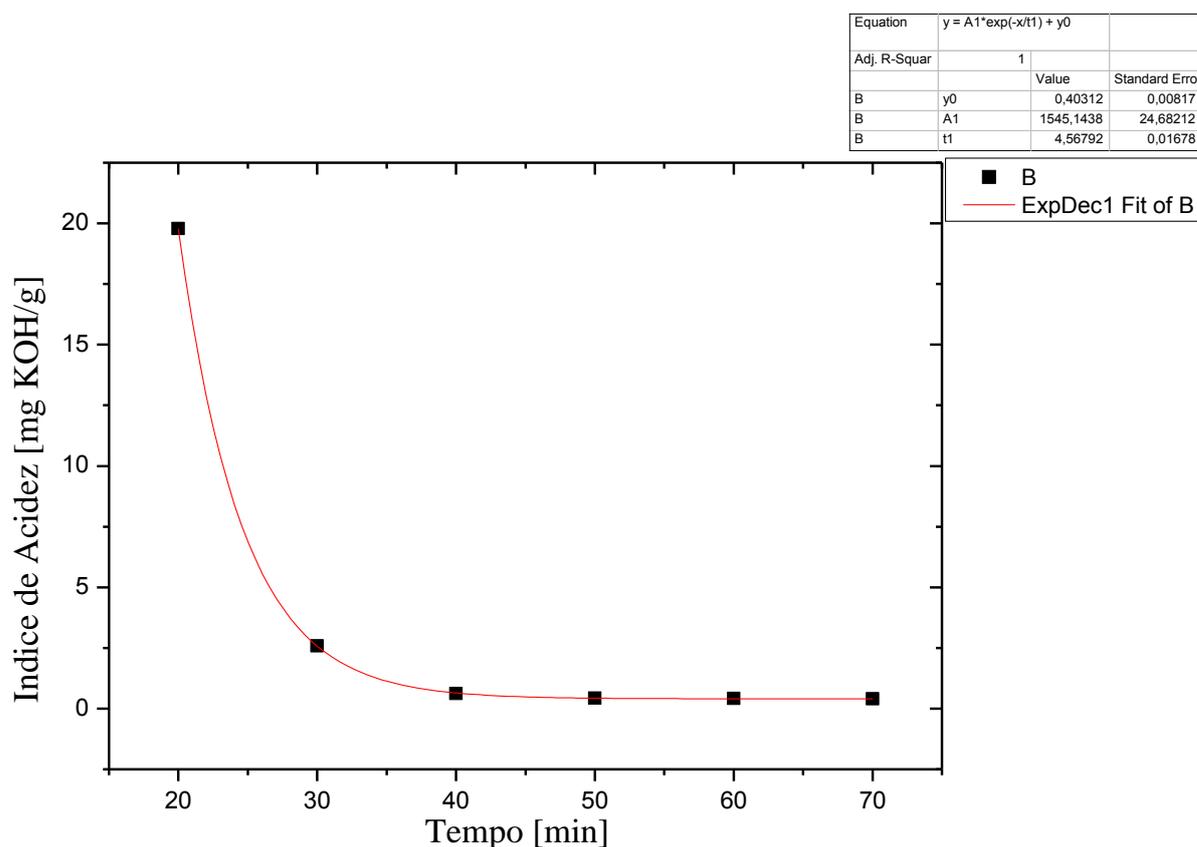


Figura 44: Cinética do Índice de Acidez em função do Tempo corrigido.

Notando que a variação do índice de acidez com o tempo ocorria de forma não linear. Aplicou-se uma função do software Origin de ajuste não linear para se observar o decaimento do índice de acidez de forma mais clara.

7- CONCLUSÃO

Com base no desenvolvimento desse trabalho e considerando as análises contidas neste estudo é possível concluir que, a matéria prima, o óleo de palma bruto é uma das opções mais promissoras dentre os diversos tipos de óleos vegetais existentes, para a utilização em processos de produção de biocombustíveis (transesterificação e pirólise), visto ele, além de possuir boas características físico-químicas, possui um bom rendimento de óleo por fruto.

Destacou-se também a possibilidade da utilização de um subproduto da reação do processo Bayer, a “Lama Vermelha”, empregada como catalisador na reação de craqueamento termocatalítico (10% m/m e 15% m/m), apresentando esta potencialidade catalítica corroborada com a obtenção de um bom rendimento de PLO, chegando a 64,18%. Além de ratificar a seletividade deste catalisador para a formação de moléculas grandes de hidrocarbonetos ou moléculas na faixa do diesel.

A utilização do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) no craqueamento do óleo de palma bruto se mostrou efetivo quanto à desoxigenação dos produtos gerados no craqueamento primário. Ratificando a elevada potencialidade do catalisador carbonato de sódio, no que tange a produção de biocombustíveis (bio-gasolina, bio-querosene e bio-óleo). Observou-se também que ele melhorou as propriedades físicas químicas dos produtos conseguintes, em comparação ao teste com o catalisador lama vermelha. pode-se dizer que o carbonato de sódio (Na_2CO_3), propiciou um bom rendimento na conversão do óleo de palma bruto e favoreceu o processo de craqueamento secundário, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos, destacando o experimento com 15% m/m de Na_2CO_3 , que apresentou alto rendimento nas frações de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas menores

Comparando os experimentos e os catalisadores utilizados neste estudo, bem como o aumento de suas percentagens m/m, nota-se que os resultados físico-químicos e composicionais apontaram o carbonato de sódio a 15% m/m como o catalisador e a proporção mais eficientes quanto ao processo de produção a partir da rota tecnológica de craqueamento.

A destilação dos produtos líquidos orgânicos gerados no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma em uma coluna do tipo Vigreux com seis (06) estágios mostrou-se eficiente quanto a redução da acidez nas frações líquidas obtidas, ratificando a eficiências da coluna na remoção de boa parte dos ácidos graxos livres nos produtos líquidos finais. Em ambas as etapas de destilação obtiveram-se um maior percentual de hidrocarbonetos formados na fase diesel.

A realização da cinética do processo permitiu a observação em forma de gráfico do mecanismo reacional em etapas sequenciadas, que, futuramente pode contribuir para uma otimização e aperfeiçoamento dos equipamentos da usina de craqueamento em escala piloto.

Sugestões

Uma das sugestões para trabalhos futuros é a continuidade dos experimentos com a lama vermelha, no que se refere a variação da porcentagem de catalisador, um pré-tratamento mais rigoroso (etapas de calcinação), visando investigar melhor a potencialidade dele

Uma elevação no número de estágios da coluna Vigreux, visando a otimização no processo de separação de fases e qualidade físico-químicas dos produtos.

Quanto ao reator, uma sugestão futura é a formulação de um novo projeto que torne o equipamento autossustentável, aproveitando as correntes de gases formatos no processo de craqueamento.

Estudar o desempenho dos produtos obtidos nos testes em motores de combustão interna, visando uma futura utilização comercial do produto, seja puro ou em blends.

REFERÊNCIAS

ABREU, D. H. S. **Análise de dados experimentais obtidos do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) em escala semi-piloto.**TCC. Faculdade de Engenharia Química, Universidade federal do Pará. Belém, 2011.

ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTRA Jr., P.; MOREIRA, S. G. C. “**Infra red absorption spectra of buriti (*Mauritia flexuosa L.*)oil**”. *Vibrational Spectroscopy*, v. 33, p. 127-131, 2003.

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

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel.** 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR 2010.

BARCELOS, E. **Orçamento padrão para implantação de dendeicultura.** Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental, 2002.

BUENO, A. F. **Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo.** 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas-SP 2004.

CAVALCANTE, P. B. **Frutas Comestíveis da Amazônia.** 5° ed. Belém: Ed. CEVUP, 1991. p. 168-171.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; SANTONA, et al., **XRD, FTIR and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals.** *Clays Clay Minerals.*, Vol.56, (4), pp.461-469, The Clay Minerals Society, 2008.

CZERNIK, S. ; BRIDGWATER, A. V. **Overview of application of biomass fast pyrolysis oil.** *Energy and fuels* 18, 590-598, 2004.

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

CHEVRON.<<http://www.chevron.com>>. Acessado em 10 de outubro de 2013.

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

DANDIK, L; AKSOY, H.A.; ERDEM-SENATALAR, A. “**Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor**”.Energy& Fuels, n.12, p. 1148-1152, 1998.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conversion and Management**, 44, 2003, 2003.

EMBRAPA/SPI. **Dendê**. Brasília-DF, 1995. (Sain Parque Rural Série Vermelha Fruteiras).

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

FAROUQ A. TWAIQ A, ABDUL RAHMAN MOHAMED B, SUBHASH BHATIA. “**Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over alumino silicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios**”. Microporous and Mesoporous Materials. V. 64, p. 95–107, 2003.

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

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

GOMES, F. M. **Imobilização da enzima lipase em celulignina: Estabelecimento da metodologia e caracterização do sistema imobilizado**. 2003. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena-SP 2003.

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

HIGMAN, E.B., SCHMELTZ, I., HIGMAN, H.C. e CHORTYK, O.T. “**Studies on Thermal Degradation of Naturally Occurring Materials – Products from Pyrolysis of Triglycerides at 400°C**”. J. Agr. Food Chem.; v. 21, p. 202-204, 1973

IDEM, R. O., KATIKANENI, S.P.R., BAKHSFI, N.N. “**Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution**”. Fuel Processing Technology, 51101-125, 1997.

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

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. **Liquid fuels from Messuaferia L. seed oil**. J. Am. Oil Chem. Soc 1989; 66:223- 226.

KNOTHE G.; STEIDLEY, K. R. **kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petro diesel fuel components**. V.84, n.9, p.1059-1065, 2005.

LHAMAS, D. E. L. **Investigação do processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*elaeis guineensis*)**. 2009. 113 f. (Pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém-PA 2009.

LUCCHESI C. F. **Petróleo**. 12 Estudos avançados (1998).

MACHADO. P. R. M. **Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel**. 2003. 212 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS 2003.

MAGALHÃES, E. M. **Estudo da extração dos compostos de ferro da lama vermelha visando a concentração e/ou extração dos compostos de titânio**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

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.

MARZULLO R. C. M. "**Análise de eco eficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**". 2007. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química)- Escola Politécnica Da Universidade De São Paulo. São Paulo-Sp 2007.

MATEUS F. A. D. "**Desenvolvimento de modelo computacional para craqueamento térmico**". 2008. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química)- Universidade Estadual De Campinas. São Paulo 2008.

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

MOTA, S. A. P. **Estudo do processo de separação e purificação da transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineenses Jacq*)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Pará. Belém-PA 2009.

MOTA, S. A. P. “**Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção**”. 2013. PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em engenharia Química)-Universidade do Pará. Belém-PA 2013.

MOTA, S. A. P.; LHAMAS, D. E. L., COSTA, E. C., MACHADO, N. T., ARAÚJO, M. E., COSTA, J. M. M., BRANCO, E. R. N. C. “**Investigação da Aplicabilidade de Metodologias Voltadas para a Obtenção de Biodiesel de Óleos Vegetais Na Amazônia**”. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2010.

NATALI, A. A. **Dendê: nascido para dar muito óleo**. Agrianual, São Paulo, 219-226, 1996.

NETO, F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB 2008.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 2nd ed. CRC Press. 2004.

OTTO, R.B. “**Gasolina derivada de óleos vegetais**”. Boletim do Instituto de Óleos, n. 3, p. 91-99, 1945

OOI, Y.S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A., BHATIA, S. **Catalytic Conversion of Palm Oil-Based Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel**. Biomass and Bioenergy 2004;27:477-484.

PARSHALL, G. W.; Ittel, S. D.; Homogeneous Catalysis, John Willey & Sons: New York, 1992.

PERRY, R. H. PERRY'S Chemical Engineer's Handbook, 6th edition. PINES, H. J. A.; VESELEY, V. N.; IPATIEFF, J. Am. Chem. Soc., 1955.

PINES, H. J.A., VESELEY, V.N. E IPATIEFF. J. Am. Chem. Soc. 1955; 77: 6314.

PIMENTEL, V. S. B. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia**. 2002. 179 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ 2002.

PRADHAN, J.; DAS, S. N.; DAS, J.; RAO, S. B.; THAKUR, R.S. “**Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values**”. Light Metals, pp. 87-92, 1996.

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

QUIRINO R. L. "Estudo do efeito da presença de alumina dopada com tio₂ e zro₂ no craqueamento do óleo de soja" 2006. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade de Brasília. Brasília-DF 2006.

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

RITTNER, H. **Óleo de Mamona e Derivados**. 1^oed. 1996. São Paulo

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília-DF 2007.

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

SANTOS, W. G. “**Análise E Interpretação de Dados no Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo De Buriti(*Mauritia flexuosa* L.)**”. 2011. 62 f.TCC. (Faculdade de Engenharia Química). Universidade federal do Pará. Belém, 2011.

SANTOS, W. G. “**Craqueamento Termocatalítico Do Óleo De Fritura Residual**”. 2013. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade federal do Pará. Belém, 2013.

SEAGRI. Cultura Dendê. Disponível em:<<http://www.seagri.ba.gov.br/dende.htm>> Acesso em: 10. out. 2010.

SILVA, S. M. **Desacidificação por via física de Óleo de Buriti**. 2009. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2009.

SILVA, R. M.; **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais Gorduras**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

SOARES, F. A. S. M. **Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma**. 2010. 171 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo. São Paulo-SP 2010.

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

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

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

SPEIGHT, J. G. **Synthetic fuels handbook: properties, process, and performance**. Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 2008.

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

TWAIQ, F. A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA, S. **Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals**. *Fuel Processing Technology*, 2004; 85: 1283-1300.

VENANCIO, L. C. A.; **“Projeto e Construção de Unidade Piloto de Transferência de Massa Gás/Líquido, para Processamento de Resíduo da Indústria de Alumina e Gás de Combustão, Estudando Parâmetros da Reação Para Ph, SO₂ e Captura de CO₂”**. 2013. 189 f. Tese Dr. Eng. Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.

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