



**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMO-CATALÍTICO DE GORDURA RESIDUAL COM LAMA
VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE COMO
CATALISADOR**

ROMERO MOREIRA DE OLIVEIRA

**Belém-PA
2019**



**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO
TERMO-CATALÍTICO DE GORDURA RESIDUAL COM LAMA
VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE COMO
CATALISADOR**

ROMERO MOREIRA DE OLIVEIRA

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

Orientador (es): Nélio Teixeira Machado

José Antônio da Silva Souza

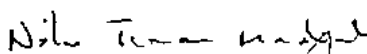
**Belém-PA
2019**

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TERMO-
CATALÍTICO DE GORDURA RESIDUAL COM LAMA VERMELHA
ATIVADA QUIMICAMENTE COMO CATALISADOR**

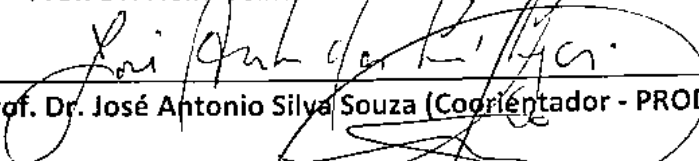
Romero Moreira de Oliveira

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

Aprovada por:




Prof. Dr. Nélito Teixeira Machado (Orientador - FAESA/ITEC/UFPA)

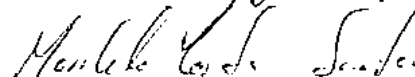


Prof. Dr. José Antonio Silva Souza (Coorientador - PRODERNA/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior (Membro Externo - UEA)



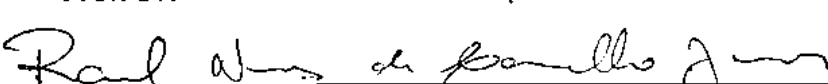
Prof. Dr. Sílvia Alex Pereira da Mota (Membro Externo - UNIFESSPA)



Prof. Dr. Marcelo Costa Santos (Membro Externo - UFRA)



Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida (Membro Externo - PPGEQ/UFPA)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho (Examinador Interno - PRODERNA/UFPA)

**Belém-PA
2019**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

O48p Oliveira, Romero Moreira de
Produção de biocombustíveis via craqueamento termo-catalítico de gordura residual com lama vermelha ativada quimicamente como catalisador / Romero Moreira de Oliveira. — 2019.
209 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Coorientador(a): Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Craqueamento termo-catalítico. 2. Gordura residual. 3. Biocombustíveis. 4. Lama vermelha. 5. Produto líquido orgânico. I. Título.

CDD 661.669

“Transmita a eles o que aprendeu. Força, maestria, insensatez e fracasso também. O fracasso é o maior dos professores. Eles crescem além de que nós somos. Esse é o verdadeiro fardo de todos os mestres.”

*“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)

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos meus amados filhos Maria Eduarda França de Oliveira e Thor França de Oliveira, que são a razão do meu viver, a minha maior inspiração.

Aos meus pais Elias Melo de Oliveira e Sônia Maria Moreira de Oliveira e madrastra 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, Mestre e amigo Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado pelo apoio, paciência, confiança e pelas orientações transmitidas a mim durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza pela paciência, orientações e pelo tempo que dedicou à realização deste trabalho.

Aos meus amigos Wenderson Gomes dos Santos, Emerson Cardoso Rodrigues, Dilson Nazareno Pereira Cardoso e Lauro Henrique Hamoy Guerreiro, sem os quais este trabalho não seria realizado.

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

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

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE GORDURA RESIDUAL COM LAMA VERMELHA ATIVADA QUIMICAMENTE COMO CATALISADOR

Romero Moreira de Oliveira

Orientadores: Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: **Uso e Transformação de Recursos Naturais**

RESUMO

Neste trabalho se realizou estudo da obtenção de biocombustíveis pelo processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto, da gordura residual proveniente das caixas de gordura do restaurante universitário da Universidade Federal do Pará (RU-UFPA), empregando como catalisador a lama vermelha ativada. A gordura residual utilizada nos experimentos foi tratada por operações de peneiramento, decantação, desidratação e armazenamento, para posteriormente ser introduzida no reator de craqueamento. A lama vermelha foi submetida a um pré-tratamento de desidratação em uma estufa a 100°C durante 24 horas, depois sujeita a um tratamento químico com solução de ácido clorídrico (HCl) nas concentrações 0,5M, 1M e 2M. Posteriormente foi realizada a calcinação deste material a 1000°C durante 2 horas, para assim ser aplicada como catalisador nas proporções 5%, 10% e 15% m/m. O processo de craqueamento foi realizado a temperatura fixa de 550°C, e o PLO gerado foi coletado por tempo de reação aos 20, 40, 60 e 80 minutos, estes então foram caracterizados e submetidos à destilação fracionada. A destilação foi realizada em uma coluna Vigreux com 12 estágios, e as frações condensadas foram coletadas de acordo com as faixas de destilação da gasolina (45°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado

(>305°C), para finalmente serem caracterizadas. O maior rendimento (PLO + gás) com 90%, foi obtido no experimento 5, o qual foi executado com 15% m/m catalisador tratado a 1M de HCl, apresentando também os biocombustíveis com melhores características físico-químicas como o índice de acidez da gasolina no ponto 4 (9,4 mg KOH/g), e composicionais com máxima de 92,91% de hidrocarbonetos totais para o querosene.

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

**PRODUCTION OF BIOFUELS THROUGH THERMO-CATALYTICAL
CRACKING OF RESIDUAL FAT WITH RED MUD CHEMICALLY
ACTIVATED AS A CATALYST**

Romero Moreira de Oliveira

Advisors: Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Research Area: **Use and Transformation of Natural Resources**

ABSTRACT

In this work, a biofuels study was carried out by the pilot scale thermo-catalytic cracking process, of the residual fat from the fat boxes of the university restaurant of the Federal University of Pará (RU-UFPa), using activated red mud as a catalyst. The residual fat used in the experiments was treated by sieving, decantation, dehydration and storage, to be introduced into the cracking reactor. The red mud was subjected to a pre-treatment of dehydration in an oven at 100°C for 24 hours, then subjected to a chemical treatment with 0,5M, 1M and 2M hydrochloric acid solution (HCl). Subsequently calcination of this material was carried out at 1000°C for 2 hours, to be applied as a catalyst in the proportions 5%, 10% and 15% m/m. The cracking process was performed at a fixed temperature of 550°C, and the generated PLO was collected by reaction time

at 20, 40, 60 and 80 minutes, these were then characterized and subjected to fractional distillation. Distillation was performed on a Vigreux column with 12 stages, and condensed fractions were collected according to the distillation ranges of gasoline (45°C-175°C), kerosene (175°C-235°C), light diesel (235°C-305°C) and heavy diesel (>305°C), to be characterized later. The highest yield (PLO + gas) was from experiment 5 with 90%, prepared with 15% m/m catalyst treated with 1M HCl. Also presenting biofuels with better physical-chemical characteristics such as the acid value of gasoline in point 4 (9,4 mg KOH/g) and composites with the highest of 92.91% of total hydrocarbons for kerosene. .

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. MOTIVAÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. OBJETIVO GERAL.....	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1. BIOMASSAS, ÓLEOS E GORDURAS	26
3.1.2. Triglicerídeos.....	27
3.1.3. Ácidos Graxos	28
3.1.4. Lipídios.....	30
3.2. ÓLEOS E GRAXAS NOS ESGOTOS	30
3.3. CAIXAS DE GORDURA	31
3.4. PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS	31
3.4.1. Petróleo.....	31
3.4.2. Produção de Derivados do Petróleo	34
3.4.3. Destilação	34
3.4.4. Gasolina.....	36
3.4.5. Querosene	38
3.4.6. Diesel.....	39
3.5. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	41
3.6. ROTA TECNOLÓGICA.....	42
3.6.1. Craqueamento de triglicerídeos	42
3.6.2. Craqueamento Térmico de Triglicerídeos	42
3.6.3. Craqueamento Termocatalítico de Triglicerídeos	44
3.6.4. Mecanismo do processo de craqueamento	46

3.7. PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E FRACIONAMENTO	48
3.8. CATALISADOR.....	50
3.8.1. Catalisadores Ácidos	50
3.8.2. Catalisadores Básicos	51
3.8.3. Lama Vermelha	53
3.9. MÉTODOS DE ANÁLISES	57
3.9.1. Espectrometria de infravermelho (IV).....	57
3.9.2. Cromatografia gasosa	58
3.9.3. Fluorescência de raio X (FRX).....	59
3.9.4. Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)	59
3.9.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
3.9.6. Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG).....	60
4. MATERIAIS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS	61
4.1. MATERIAL	61
4.1.1. Fluxograma de processo	61
4.2. RESTAURANTE UNIVERSITARIO E A OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	63
4.2.1. Restaurante Universitário	63
4.2.2. Caixas de gordura e material lipídico	63
4.3. COLETA DA GORDURA RESIDUAL E TRATAMENTO	64
4.3.1. Coleta.....	64
4.3.2. Pré-tratamento da gordura residual	66
4.4. CATALISADORES	68
4.4.1. Tratamento da lama vermelha	68
4.4.2. Ativação química da lama vermelha	70
4.4.3. Ativação térmica da lama vermelha	73
4.4.3.1. Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG).....	75
4.4.3.2. Difractometria de raios-X pelo método do pó (DRX).....	76

4.4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios-X (EDX)	76
4.4.3.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	76
4.4.3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	77
4.5. REAGENTES	77
4.6. PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL	78
4.7. DESTILAÇÃO FRACIONADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	83
4.8. MÉTODOS DE ANÁLISES	85
4.8.1. Caracterização físico-química da matéria prima utilizada nos procedimentos experimentais.....	85
4.8.1.1. Índice de Acidez	85
4.8.1.2. Viscosidade Cinemática	86
4.8.1.3. Densidade	87
4.8.1.4. Índice de Refração	88
4.8.2. Caracterização Físico-Química e de Composição do Produto Líquido Orgânico (PLO) e dos Produtos Destilados	88
4.8.2.1. Espectros na Região do Infravermelho (IV).....	88
4.8.2.2. Cromatografia - Análise de GC-MS	89
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
5.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA PRIMA	90
5.1.1. Espectrometria na região do infravermelho da matéria prima	90
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA	91
5.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)	92
5.2.2. Espectrometria na Região do Infravermelho	93
5.2.3. Difração de Raios-X	94
5.2.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x.....	95
5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	96

5.2.6. Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	97
5.3. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR LAMA VERMELHA ATIVADA	98
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
5.3.2. Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	101
5.4. BALANÇOS DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO NA PLANTA PILOTO	105
5.4.1. Balanços de Massa das reações de Craqueamento	105
5.5. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSICIONAIS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS APÓS CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO	112
5.6. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS QUANTITATIVAS E QUALITATIVAS DAS FRAÇÕES DE BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	116
5.6.1. Parâmetros de processo	116
5.6.2. Propriedades Físico-Químicas.....	119
5.6.3. Cromatografia dos biocombustíveis	126
5.7. BALANÇO DE ENERGIA E GASTOS	146
5.7.1. Processamento da gordura residual e catalisador	146
5.7.2. Gasto energético	147
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	150
7. REFERÊNCIAS	154
ANEXO A	166
ANEXO B	168
ANEXO C	181
ANEXO D	188
ANEXO E.....	199

FIGURAS

Figura 1: Formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964).	28
Figura 2: Mecanismo da reação do craqueamento primário. Fonte: (Santos, 2007)	46
Figura 3: Representação esquemática dos processos de descarbonilação e descarboxilação. Fonte: (Santos, 2007)	47
Figura 4: Fluxograma e Esquema do Processo Bayer. Fonte: (DA MOTTA, 2006). ...	54
Figura 5: Vista aérea da fábrica e da lagoa de disposição de lama vermelha da Hydro-Alunorte (https://www.hydro.com/pt-BR/a-hydro-no-brasil).	56
Figura 6: Fluxograma do processo global	62
Figura 7: Caixas de gordura RU.	64
Figura 8: Coleta da gordura residual.	65
Figura 9: Armazenamento da gordura.	65
Figura 10: Cozimento da gordura.	66
Figura 11: Peneiramento da gordura.	67
Figura 12: Perdas de material residual.	68
Figura 13: Desidratação da lava vermelha.	69
Figura 14: Moinho de bolas.	69
Figura 15: Ensacamento da lama vermelha cominuída.	70
Figura 16: Betoneira com lama vermelha em solução de HCl.	70
Figura 17: Ativação química da lama vermelha.	71
Figura 18: Mistura homogeneizada (Lama vermelha + HCl).	72
Figura 19: Mistura sólida da lama vermelha com solução 2 molares de HCl.	72
Figura 20: Desidratação da lama vermelha ativada quimicamente.	73
Figura 21: Armazenamento da lama vermelha ativada quimicamente.	74
Figura 22: Lama vermelha pré-calcinada.	74
Figura 23: Armazenamento do catalisador lama vermelha ativada.	75
Figura 24: Reator da unidade piloto de Craqueamento THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA.	78
Figura 25: Flange na parte superior do reator (alimentação do reator).	79
Figura 26: Painel de controle da planta piloto de craqueamento.	80
Figura 27: Sistema de resfriamento da planta piloto de craqueamento.	80
Figura 28: Queimador da unidade piloto de Craqueamento.	81
Figura 29: Vaso de coleta de aço inox.	81

Figura 30: Fracionamento e armazenamento do PLO.....	82
Figura 31: Unidade de Craqueamento Piloto	82
Figura 32: Aparato de destilação em escala de bancada no laboratório de processos de separações térmicas (THERMTEK).....	83
Figura 33: Frações de biocombustíveis destilados (Gasolina, Querosene, Diesel leve e Diesel pesado).	84
Figura 34: Espectro de infravermelho da gordura residual tratada.	91
Figura 35: Gráfico da análise de degradação térmica da lama vermelha.	92
Figura 36: Espectro de infravermelho da lama vermelha.....	93
Figura 37: Difratoograma de Raios X da Lama Vermelha.....	94
Figura 38: Mev da Lama vermelha in natura.	96
Figura 39: EDX da lama vermelha.	97
Figura 40: Mev do catalisador lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl).....	99
Figura 41: Mev do catalisador lama vermelha ativada (1 Molar de HCl).	99
Figura 42: Mev do catalisador lama vermelha ativada (2 Molares de HCl).....	100
Figura 43: EDX do catalisador lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl).	102
Figura 44: EDX do catalisador lama vermelha ativada (1Molar de HCl).	102
Figura 45: EDX do catalisador lama vermelha ativada (2 Molares de HCl).....	103
Figura 46: Gráfico dos rendimentos em PLO dos experimentos de craqueamento.	110
Figura 47: Gráfico dos rendimentos totais dos experimentos de craqueamento.	110
Figura 48: Gráfico das temperaturas iniciais dos experimentos de craqueamento.....	111
Figura 49: Gráfico dos índices de acidez dos PLOs por ponto de coleta.	115
Figura 50: Gráfico dos rendimentos no processo de destilação.	119
Figura 51: Gráfico da variação do índice de acidez dos biocombustíveis.....	125
Figura 52: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).....	127
Figura 53: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).	130
Figura 54: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).....	133
Figura 55: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).	135
Figura 56: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 3).....	138
Figura 57: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 4).	141

TABELAS

Tabela 1: Tabela de ácidos graxos conhecidos.....	29
Tabela 2: Propriedades físico-químicas da gasolina.....	38
Tabela 3: Composição do querosene em hidrocarbonetos.	39
Tabela 4: Propriedades físico-químicas do diesel.	40
Tabela 5: Características dos hidrocarbonetos.	40
Tabela 6: Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.	56
Tabela 7: Massa de amostra utilizada de acordo com índice de acidez.	86
Tabela 8: Propriedades físico-químicas da gordura residual.....	90
Tabela 9: Fluorescência de raios-x da lama vermelha in natura.....	95
Tabela 10: Composição encontrada via técnica de EDX.	98
Tabela 11: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl)....	103
Tabela 12: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (1 Molar de HCl).....	104
Tabela 13: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (2 Molar de HCl).....	104
Tabela 14: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com gordura residual utilizando 10% de catalisador 0,5M, 1M e 2M.	106
Tabela 15: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com gordura residual utilizando 5%, 10% e 15% de catalisador a 1M.....	108
Tabela 16: Resultados das análises físico-químicas realizadas nos produtos (PLO) obtidos da reação de craqueamento catalítico.	113
Tabela 17: Parâmetros físico-químicos estabelecidos pela ANP para derivados do petróleo.	113
Tabela 18: Parâmetros operacionais dos processos de destilação em escala de bancada.	117
Tabela 19: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 1 molar).....	120
Tabela 20: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 2 molar).....	121
Tabela 21: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 5% a 1 molar).....	122
Tabela 22: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 15% a 1 molar).....	123

Tabela 23: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 0,5 molar).....	124
Tabela 24: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).	128
Tabela 25: Composição da gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 1).....	129
Tabela 26: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).	131
Tabela 27: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 1).....	132
Tabela 28: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).	134
Tabela 29: Composição da gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 2).....	135
Tabela 30: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).	136
Tabela 31: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 2).....	137
Tabela 32: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 3).	139
Tabela 33: Composição do gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 3).....	140
Tabela 34: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 4).	142
Tabela 35: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 4).....	143
Tabela 36: Composição em hidrocarbonetos dos experimentos.	145
Tabela 37: Tabela de discriminação dos gastos relacionados aquisição e tratamento dos materiais residuais.	147
Tabela 38: Tabela descritiva do gasto energético total.....	148

NOMENCLATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP – Agência Nacional de Petróleo
AOCS - American Oil Chemists' Society
DRX – Difração de raios X
DTA - Análise Térmica Diferencial
FRX – Fluorescência de Raios X
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC/MS – Gas Chromatography Mass Spectrometry
GLP - Gás Liquefeito do Petróleo
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
IV- Infravermelho
LV – Lama Vermelha
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MPLO - Massa de Produto Líquido Orgânico
MG - Massa de Gordura
PLO - Produto Líquido Orgânico
RU- Restaurante Universitário
TGA – Thermal Gravimetric Analyser
UFPA – Universidade Federal do Pará

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

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 sofreu um acréscimo exponencial, e o consumo de energia nunca foi tão alto como é na atualidade, principalmente na área de transportes onde a necessidade de combustíveis supera um quinto da demanda global (MORTENSEN et al., 2011). Tendo como uma de suas principais fontes de energia consumida, os combustíveis derivados do petróleo, além do carvão mineral e gás natural.

Por décadas os derivados do petróleo foram às principais fontes de energia utilizadas nas indústrias e no cotidiano das pessoas, porém, este recurso é limitado além de ser um potencial causador de impactos negativos não somente sobre o meio ambiente, devido à presença em altos níveis de concentração de gases tóxicos, tais como monóxidos e dióxidos de carbono, compostos sulfurosos, compostos oxidantes catalisados por processos fotoquímicos, compostos de chumbo e particulados na atmosfera, mais também através do favorecimento do efeito estufa e aumento da temperatura global (ALMEIDA, 2015).

Visando amenizar estes problemas, as comunidades científicas em parceria com empresas privadas e estatais vêm intensificando as pesquisas em novas tecnologias com intuito de obter fontes renováveis de combustíveis, que não agridam o meio ambiente e com o menor custo econômico (MOTA, 2013). Algumas tecnologias de produção de energia a partir de biomassa são as que melhor se inserem no conceito de desenvolvimento renovável/sustentável, uma vez que o processo de produção de CO₂ é neutro e ambientalmente inofensivo. Dentre as diversas rotas tecnológicas estudadas e ratificadas para obtenção de biocombustíveis destacam-se: transesterificação, esterificação, fermentação e transformações térmicas como craqueamento (DA SILVA, 2011).

Nas últimas décadas, os biocombustíveis vêm sendo propostos e utilizados como uma das principais alternativas tecnológicas para a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis. Obtidos de fontes renováveis, como biomassa e óleos vegetais, que são materiais constituídos basicamente de triglicerídeos e ácidos graxos com um

elevado potencial energético, tornando-os altamente promissores para a produção de biocombustíveis (SUAREZ, 2007). Alguns óleos vegetais e gorduras com potencial para ser utilizado na produção de biocombustíveis são: o coco do babaçu, dendê, semente de girassol, soja, óleo de andiroba, óleos residuais, sebo bovino e resíduos sólidos de caixas de gordura. (SANTOS *et al.* 2009. ALMEIDA, 2015 e MOTA *et al.* 2010). Cabe salientar que, o uso de óleos vegetais como combustível ocorre desde a criação dos primeiros motores à combustão (OTTO, 1945). Os óleos e as gorduras animais, in natura ou modificados, tem sido utilizados desde épocas que datam aproximadamente 30 d.C., com a origem do sabão, até os dias atuais com diversas aplicações na produção de produtos químicos em muitos seguimentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros (SUAREZ *et al.*, 2007).

Dentre os processos de conversão termoquímica (combustão, carbonização, liquefação, gaseificação e esterificação), que representam os métodos mais congruentes de aproveitamento do potencial energético proveniente da biomassa, destaca-se os processos de liquefação, como a pirólise ou craqueamento, que necessitam de uma menor quantidade de energia envolvida no processo e fornecem produtos líquidos com mais possibilidades e vantagens sobre os processos que geram produtos gasosos (MAHER; BRESSLER, 2017).

O craqueamento é um dos processos mais importantes nas indústrias de refinaria de petróleo no mundo e é comumente utilizado para reduzir “melhorar” as frações “pesadas” de combustíveis derivados de petróleo, o qual também é aplicado na produção de biocombustíveis obtidos a partir de biomassas (WANG *et al.*, 2008). O método 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, 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 guerra mundial, 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 (KNOTH e STEIDLEY, 2005).

Apesar de promissor, os combustíveis produzidos pelo craqueamento térmico ou termocatalítico de biomassas provenientes de fontes renováveis, não são isentos de problemas de produção, pois, normalmente são integrados de compostos oxigenados que são responsáveis por sua acidez e corrosividade. Segundo (SILVA et al., 2003) a corrosão diminui a vida útil e o desempenho dos equipamentos, resultando em perdas diretas e indiretas. Por esses motivos 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.

O processo de craqueamento de óleos vegetais ou de gorduras animais realiza-se em duas etapas sucessivas e distintas. A primeira etapa é caracterizada pela formação de ácidos graxos em altas concentrações, devido a decomposição térmica de moléculas de triglicerídeos. A segunda etapa é caracterizada pela degradação dos ácidos graxos produzidos na primeira etapa, formando hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados nos derivados de petróleo (ONG, Y. K. e BHATIA, S., 2009). O produto líquido orgânico (PLO), produzido na reação de craqueamento é convertido em frações similares à gasolina, querosene e diesel de petróleo, por meio de operações unitárias de separação física (decantação e filtração) e térmica (destilação), objetivando-se desta forma a obtenção de frações de combustíveis em conformidade com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

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, o presente trabalho investigou a viabilidade e aperfeiçoamento da produção de biocombustíveis semelhantes à gasolina, querosene e diesel, via craqueamento termocatalítico da gordura residual das caixas de gordura do restaurante universitário (RU) da UFPA, utilizando no processo as proporções 5, 10 e 15 % (m/m) do catalisador produzido a partir de um subproduto do processo Bayer, a lama vermelha, que devido apresentar em sua composição grandes quantidades de sílica e óxidos de ferro, alumínio, titânio; bem como elevada alcalinidade devido à presença significativa de hidróxido de sódio, a lama foi submetida a um tratamento químico com solução de HCl 0,5 molar, 1 molar e 2 molares, além de posterior calcinação a 1000 °C. O Produto líquido orgânico (PLO) gerado no processo de craqueamento foi destilado em uma unidade de destilação em escala de bancada. Desta forma, sendo possível comparar o processo realizado, com a literatura, sob os diversos aspectos como: o desempenho, rendimento, qualidade e aplicabilidade dos biocombustíveis produzidos.

Os catalisadores testados no presente trabalho foram submetidos a análises de degradação térmica (TG), espectro na região do infravermelho (IV) e difração de raio x. Os biocombustíveis produzidos foram submetidos a baterias de análises físico-químicas como densidade, viscosidade, corrosividade, índice de refração, índice saponificação, índice de acidez, curva de destilação além de análises de composição como infravermelho (IV) e cromatografia gasosa e espectro de massa (GCMs).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a obtenção de biocombustíveis via craqueamento termocatalítico dos resíduos sólidos de caixas de gordura do restaurante universitário do campus da UFPA, e utilizar a lama vermelha ativada quimicamente e termicamente como catalisador no processo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Caracterizar a gordura residual das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário-RU da Universidade Federal do Pará-UFPA, e propor métodos de separações físicas e térmicas para processamento desta gordura residual;

-Investigar o processo de ativação química da lama vermelha;

-Investigar o processo de ativação térmica da lama vermelha a 1000 °C;

-Caracterizar, morfologicamente, a lama vermelha ativada química e termicamente;

-Checar a eficiência do catalisador lama vermelha ativada no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto utilizando-se material residual tratado proveniente de caixas de gordura;

-Avaliar a viabilidade da utilização do material residual de caixas de gorduras no processo de craqueamento;

-Investigar e comparar o comportamento das propriedades dos PLOs obtidos através da coleta fracionada dos produtos no processo de craqueamento;

-Avaliar o processo de destilação em escala de bancada de cada fração de PLO obtida do processo de craqueamento termocatalítico do material lipídico residual;

-Comparar qualitativamente e quantitativamente todas as frações de biocombustíveis obtidos via destilação fracionada dos PLOs com os resultados encontrados na literatura;

-Comparar a qualidade de todas as frações de biocombustíveis obtidos via destilação fracionada dos PLOs com os padrões especificados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP;

-Propor um mecanismo de coleta no processo de craqueamento tempo/temperatura visando aumentar o rendimento final dos biocombustíveis obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOMASSAS, ÓLEOS E GORDURAS

O termo biomassa é por definição a quantidade de matéria orgânica capaz de ser produzida em uma determinada área, é um recurso naturalmente abundante com potencial para ser utilizado como fonte de energia renovável, englobando uma gama de matérias primas naturais de origem vegetal, animal e até residual, que tem como características principais: um baixo custo de obtenção, renovável e gera uma baixa quantidade de poluentes (BRAND, 2007).

É possível dividir as principais fontes de biomassa para a produção de biocombustíveis em dois grupos principais: os triglicerídeos e lignoceluloses. Ambos os materiais são convertidos em produtos líquidos orgânicos após as transformações térmicas, porém, os materiais gerados apresentam diferenças em suas propriedades físicas e em suas composições químicas (WIGGERS et al., 2013).

Os óleos e gorduras, puros ou modificados por reações químicas, são utilizados pela humanidade há séculos como insumos em diversas áreas, tais como alimentação, iluminação, sabões, etc. Porém, após a revolução industrial em meados de 1830, os materiais graxos foram sendo “desprezados”, e por motivos econômicos foram substituídos por derivados de petróleo. No entanto, recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores, como polímeros, combustíveis, tintas de impressão, e lubrificantes, entre outros (RAMALHO e SUAREZ 2012).

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 relacionada ao estado de agregação das moléculas e é definida pela resolução n° 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).

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo (SOLOMONS, 2002) e (SUAREZ, 2009).

Os ácidos graxos que compõem os óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila. As propriedades das moléculas de triglicerídeo dependem dos ácidos graxos que as formam. Os diferentes ácidos graxos são formados por um número diferente de átomos de carbono e hidrogênio e pela presença e posição de insaturações (SOLOMONS, 2002) e (DEMIRBAS, 2006).

3.1.2. Triglicerídeos

Os triglicerídeos são definidos como compostos formados a partir da esterificação de um tri-alcool (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, esteroides e 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 instauração (MORETTO, 1998). Em uma molécula de triglicerídeos, 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 triglicerídeos 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. Na figura 1 abaixo algumas formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964) com diferentes ácidos graxos.

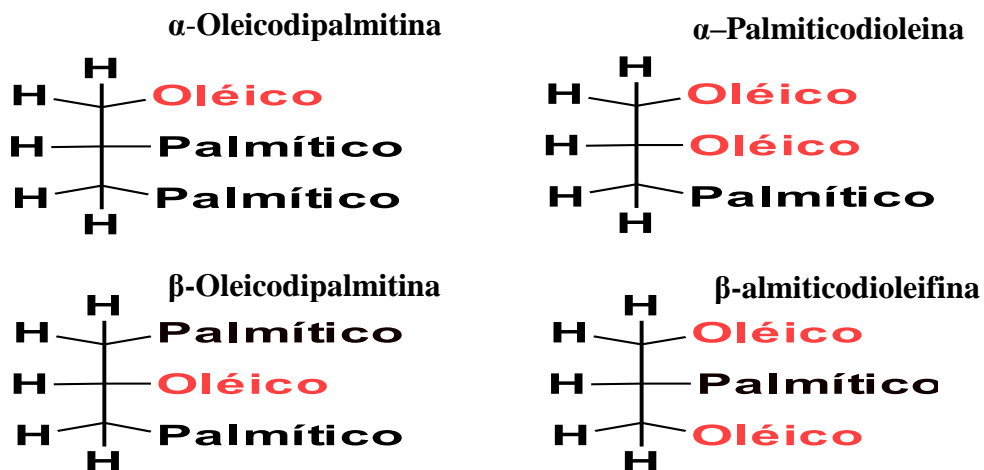


Figura 1: Formas isoméricas de triglicerídeos proposta por Mattil (1964).

3.1.3. Ácidos Graxos

Na natureza os ácidos carboxílicos graxos são encontrados como moléculas livres ou esterificados, 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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16:1
Ácido Oléico*	Ácido 9-octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1
Ácido Vacênico	Ácido 11-octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	18:1
Ácido Linoléico*	Ácido 9,12-octadecadienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
Ácido Linolênico	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	18:3
Ácido Araquidônico	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	20:4

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

3.1.4. 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 trigliceróis, os glicolipídeos, terpenos e esteroides. Os lipídeos podem ser classificados em 3 classes, lipídeos simples (óleos e gorduras), lipídeos compostos (fosfolipídios) e lipídeos derivados (insaponificáveis) (SOLOMONS, 2002).

3.2. ÓLEOS E GRAXAS NOS ESGOTOS

De acordo com JOÃO e PESSOA (2005), a gordura é um termo genérico geralmente utilizado para se referir ao material sólido encontrados nos esgotos, que podem ser os óleos, graxas e outros materiais semelhantes. Os óleos e graxas estão sempre presentes nos esgotos domésticos, sejam provenientes da preparação de alimentos ou de origem mineral como os derivados de petróleo, e encontram-se nas seguintes formas: Óleo livre (sem associação com água), emulsões físicas (óleo disperso na água em forma de gotículas), emulsões químicas (óleos dispersos na água com $<5\mu\text{m}$ formados por detergentes), óleo dissolvido (solubilizado no líquido) e sólido molhado com óleo (óleos que estão aderidos na superfície de sólidos dos esgotos).

Segundo PIVELI e KATO (2006), os óleos e graxas podem ser definidos como um conjunto de substâncias que um determinado solvente consegue extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C . São chamados de substâncias solúveis em hexano, os ácidos graxos, gorduras animais, graxas, ceras, óleos minerais e etc.

A presença de material graxo nos esgotos podem causar vários problemas operacionais no sistema de coleta e tratamento de esgoto como:

- Bloqueio da rede de esgotos, causando extravasamentos;
- Flotação de sólidos nos poços de sucção de estações elevatórias de esgoto;
- Ocorrência de altas concentrações de escumas no decantador primário, que causam arraste para outras etapas do processo de tratamento;
- Aderência em superfície de equipamentos e instrumentos;
- Dificuldade no manuseio e desaguamento do lodo;
- Redução dos desempenhos dos processos biológicos de tratamentos, podendo inclusive ocasionar a violação dos limites autorizados para os lançamentos do efluente final tratado.

Segundo Souza (2015), as gorduras provenientes de restaurantes, residências e indústrias são as causas mais comuns de obstruções nos sistemas de coletas, sendo responsáveis por 47% dos extravasamentos dos esgotos, pois, quando se solidificam acabam por bloquear o fluxo.

3.3. CAIXAS DE GORDURA

Segundo as normas da ABNT (NBR-8160), caixas de gorduras são as caixas destinadas a reter, na sua parte superior as gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto, formando camadas que devem ser removidas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma. Funciona como um sistema de pré-tratamento de materiais residuais provenientes das residências, restaurantes e indústrias e são responsáveis pela remoção do material graxo presente neles.

3.4. PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

3.4.1. 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 OilCreek, 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.

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.

3.4.2. 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).

3.4.3. 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, os componentes mais voláteis são removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2002).

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 à 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 uma mistura líquida 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).

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.

3.4.4. Gasolina

A 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 2 mostra especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

Tabela 2: 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 Nº 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

3.4.5. 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 elevadas 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 3.

Tabela 3: 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).

3.4.6. 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 4 apresenta algumas das principais exigências para o diesel a partir de ambas as normas ASTM e ANP.

Tabela 4: 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 5 mostra a caracterização em hidrocarbonetos, assim como a relação dos mesmos na qualidade da gasolina e do diesel derivados do petróleo.

Tabela 5: 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: FARAHA, (2012)

3.5. BIOCOMBUSTÍVEIS

Recebe essa nomenclatura todo combustível produzido de a partir de matérias primas renováveis, residuais, biológicas e de origem não fóssil, como: óleos vegetais, biomassas e outras fontes de matérias orgânicas como óleos de fritura, caixas de gorduras. De acordo com a *American Society of testing and Materials* (ASTM), o biodiesel é definido tecnicamente como: “combustível composto por mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”. Cabe salientar, que no Brasil, o biocombustível tem como o principal precursor o etanol, produzido principalmente a partir da fermentação dos açúcares provenientes da cana de açúcar (GUILHERME, 2014).

Devido a abrangência de termos, a partir de 2003, passou-se a adotar uma nomenclatura única para identificar a concentração de biodiesel na mistura. Trata-se da nomenclatura BXX, onde XX é a percentagem em volume de biodiesel na mistura diesel/biodiesel (LORA, 2012). Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2, 5, 20 e 100% de biodiesel, respectivamente.

A utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração:

- Aditivo de lubricidade (B2).
- Aditivo (B5).
- Misturas (B20-B30).
- Puro (B100).

As misturas em proporções volumétricas entre 5 e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura B5, não é necessária nenhuma modificação nos motores. O biodiesel é perfeitamente miscível com o óleo diesel, física e quimicamente semelhante ao mesmo, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas alterações (LORA, 2012).

3.6. ROTA TECNOLÓGICA

3.6.1. Craqueamento de triglicerídeos

O craqueamento consiste em uma metodologia na qual as ligações dos triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras, são fragmentadas 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). Os óleos e gorduras têm sido propostos como importantes fontes renováveis de matéria prima para a produção de biocombustíveis, inclusive no craqueamento, devido suas propriedades físico-químicas, principalmente em relação às quantidades mínimas compostos de enxofre, nitrogênio e mais pesados (HUA et al., 2008).

O craqueamento de triglicerídeos é subdividido em dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características diferentes: o craqueamento térmico, que ocorre na ausência de catalisadores, sendo, portanto o aquecimento o único efeito responsável pela quebra das ligações químicas, e o craqueamento catalítico, o qual é caracterizado pela presença de catalisadores.

3.6.2. Craqueamento Térmico de Triglicerídeos

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

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.

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.

Pedroza (2011) estudou a produção de biocombustíveis a partir do tratamento térmico de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo em escala de laboratório. O rendimento máximo de produto líquido orgânico foi de aproximadamente de 10%, obtido nas condições de 500 °C, rotações de centrifugação de 20 Hz, vazão de gás inerte de 200 mL/min e vazão mássica de biomassa de 22g/min. As amostras de bio-óleo apresentaram um valor do pH em torno da neutralidade e com baixos valores de viscosidade, o que pode ser um atrativo visando aplicação industrial do líquido. O bio-óleo apresentou alto poder calorífico (17,85 MJ/Kg), e um teor significativo de hidrocarbonetos alifáticos e alifáticos oxigenados, além da ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível ou ainda usado como insumo na indústria química.

Lima *et. al.* (2004) estudaram o craqueamento térmico dos óleos de soja, mamona e dendê, a temperaturas na faixa de 350°C a 400°C. Os produtos líquidos orgânicos obtidos foram destilados, separados em frações de acordo com as temperaturas de destilação. Os produtos do craqueamento do óleo de mamona apresentaram maior rendimento da fração pesada e maior percentual de ácidos graxos. A identificação dos diferentes produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico foi feita por CG-MS, sendo identificados alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos, mas não foram detectados compostos aromáticos.

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.

O que se observa na literatura em geral e que muitos estudos têm sido efetuados sobre a conversão de triglicerídeos em uma fração líquida rica em hidrocarbonetos, tais publicações mostram que as características da matéria prima, temperatura, tempo de residência, presença de água ou catalisadores têm uma influência significativa sobre a composição do produto final (WIGGERS et al., 2013).

Lappi e Alen (2011) estudaram o craqueamento de óleos saponificados (palma, oliva, canola e mamona) por cromatografia gasosa e detecção de ionização (Py - GC / MSD e FID). Em todos os experimentos foram mantidos a temperatura de processo a 750°C durante 20 segundos. Os autores relataram que os produtos líquidos recuperados a partir de óleos de palma, oliva e colza continham principalmente alcenos lineares (até C₁₉) e alcanos (até C₁₇), sendo ambos foram semelhantes aos encontrados em gasolina (C₄ - C₁₀) e diesel (C₁₁- C₂₂) para as frações de corte de derivados de petróleo, ao passo que no caso do óleo de rícino uma quantidade significativa de produtos indesejáveis contendo oxigênio (cetonas e fenóis) foram formados.

3.6.3. Craqueamento Termocatalítico 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 alumino silicatos 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).

Mota (2013) estudou o processo de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção e diferentes tipos de biomassas como óleo de palma, buriti, andiroba, girassol, óleo soja residual (óleo de fritura) e sebo bovino. Diferentes tipos de catalisadores, como Na_2CO_3 , CaCO_3 , HZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ e o material residual Lama Vermelha também foi testado. O PLO produzido a partir do óleo de fritura residual, tendo o Na_2CO_3 como catalisador, apresentou os melhores resultados como um baixo índice de acidez, a menor viscosidade cinemática, baixos valores de índices de saponificação e éster, assim como um elevado ponto de fulgor.

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.

Almeida (2015) estudou o craqueamento catalítico em escala piloto, da gordura residual de caixas de gordura do restaurante universitário da universidade federal do Pará (UFPA), utilizando como catalisadores o carbonato de sódio e a lama vermelha ativada termicamente a 1000°C. Obtendo do craqueamento com carbonato de sódio a 15% (m/m) um rendimento de 82% em PLO, e um índice de acidez de 14,97 mgKOH/g. Obteve resultados cromatográficos do experimento com 10% de carbonato de sódio apresentaram elevado teor de hidrocarbonetos PLO (78,98%), querosene verde (92,64% de hidrocarbonetos) e diesel leve (90,21% de hidrocarbonetos).

Santanna *et al* (2018) estudou o craqueamento catalítico do óleo de cozinha em escala de bancada a 450°C utilizando o pó de aciaria elétrica como catalisador, obtendo rendimento de 87 % em massa de produto líquido orgânico .

3.6.4. Mecanismo do processo de craqueamento

O processo de craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais ocorrem em dois estágios consecutivos, mas distintos. O primeiro estágio é conhecido como craqueamento primário, onde ocorre a formação de espécies ácidas através da decomposição das moléculas de triglicerídeos devido a quebra de ligações C-O dentro da parte glicerídica da cadeia do triglicerídeo. O segundo estágio é caracterizado pela degradação de ácidos produzidos no primeiro estágio levando a formação de hidrocarbonetos com propriedades similares aqueles produtos derivados do petróleo. Este é chamado de craqueamento secundário (PRADO e FILHO, 2009); (YAN et al., 2012).

O tamanho das moléculas formadas após o craqueamento depende muito da fonte e tipo de triglicerídeos utilizados no craqueamento. Como dito anteriormente, o craqueamento ocorre em duas etapas. A primeira etapa e onde acontece o craqueamento primário, nesta são formados principalmente ácidos carboxílicos, que posteriormente se decompõem em cadeias de hidrocarbonetos. Na segunda etapa, onde ocorre o craqueamento secundário, sucede a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, como se vê no mecanismo da figura 2, ilustrada a seguir (SANTOS, 2007).

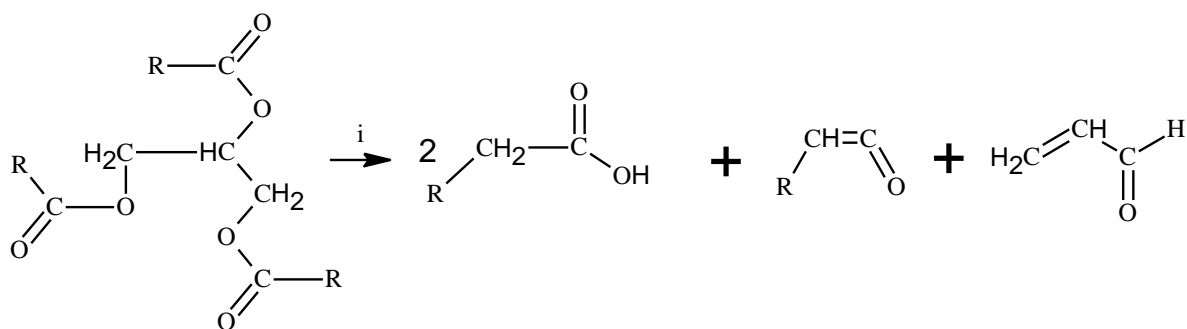


Figura 2: Mecanismo da reação do craqueamento primário. **Fonte:** (Santos, 2007)

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o craqueamento secundário (Figura 3). Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono.

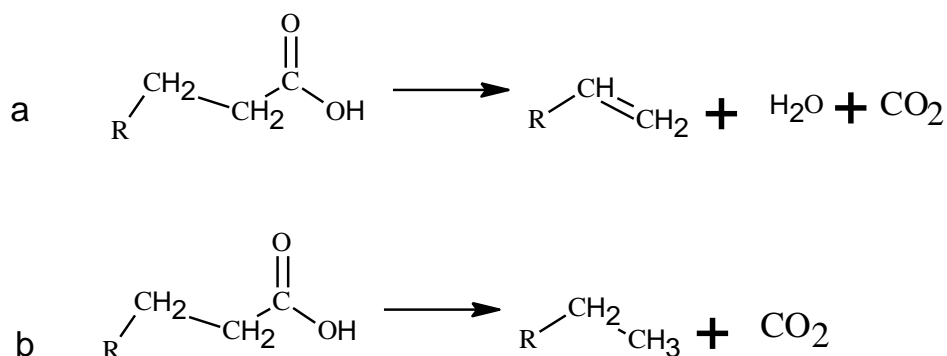


Figura 3: Representação esquemática dos processos de descarbonilação e descarboxilação. **Fonte:** (Santos, 2007)

Santos (2014) investigou o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização, resíduo da reação de neutralização do óleo de palma. Os experimentos foram realizados numa unidade em escala de bancada, tendo os autores avaliado a influência do teor de catalisador, Na_2CO_3 (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C), no rendimento e composição dos produtos líquidos orgânicos (PLOs), através da caracterização físico-química (índice de acidez e saponificação, densidade, índice de refração) e análise composicional por FIT-IR. Os resultados apresentados mostraram uma rota eficiente para a produção de biocombustível com qualidade, utilizando um resíduo gerado da etapa de neutralização do óleo de palma. Os melhores resultados, em relação aos parâmetros físico-químicos, foram obtidos na temperatura de 440 °C. O aumento da temperatura favoreceu a redução de produtos indesejáveis como ácidos graxos livres, e o aumento do rendimento. Já em relação ao teor de catalisador foi observado que o aumento deste implicou na redução significativa dos ácidos graxos livres, e no aumento do rendimento da fase orgânica (PLO), corroborando a ação catalítica do catalisador na etapa da reação secundária (descarboxilação e descarbolinação dos ácidos carboxílicos) para a produção de hidrocarbonetos similares aos combustíveis derivados do petróleo.

Prado e Filho (2009) estudaram os cromatogramas de biocombustíveis obtidos nos testes de craqueamento térmico e catalítico do óleo de soja, observaram que ocorre uma redução nos picos de ácidos de cadeia curta quando comparado com os respectivos sistemas de craqueamento térmico. Então, no processo de craqueamento térmico catalítico a reação de craqueamento secundário foi mais eficiente quando comparado com o craqueamento térmico, isto é, houve uma maior decomposição de espécies ácidas

formadas na primeira fase do craqueamento, em que ocorre através da descarboxilação e descarbonilação.

3.7. PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E FRACIONAMENTO

Como visto, o produto líquido orgânico (PLO) é o resultado final da quebra das moléculas de triglicerídeos via craqueamento, de óleos vegetais, gorduras animais e materiais residuais. Esse produto é constituído basicamente de cadeias de hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados no petróleo. Neste contexto, é de fundamental importância aplicar processos de separação térmicas, como a destilação, sobre o produto líquido orgânico obtido, a fim de se separar as frações por faixas de temperaturas, com características próximas ou até mesmo dentro dos limites especificados pelas agências regulamentadoras de combustíveis derivados do petróleo.

A destilação a pressão atmosférica, destilação a vácuo, destilação por arraste a vapor e alguns outros tipos de destilação têm sido aplicados ao fracionamento do produto líquido orgânico. Devido à sua complexa composição, a temperatura de ebulição do PLO inicia com valores inferiores a 100°C, sobre pressão atmosférica, em seguida, a destilação prossegue até temperaturas na faixa de 370°C. Porém, a sensibilidade térmica do PLO limita a temperatura de operação da destilação a pressão atmosférica. Diante dessa circunstância, alguns pesquisadores têm aplicado a destilação a vácuo para reduzir a temperatura de ebulição dos componentes presentes no PLO (WANG, 2013).

Na literatura encontram-se diversos trabalhos da área temática de craqueamento térmico ou termocatalítico, porém, são poucos que ampliam a pesquisa para investigar a etapa de fracionamento do produto líquido orgânico. Mas podemos destacar alguns, como Schwab *et al* (1988), que realizou uma decomposição térmica do óleo de soja em um aparato experimental de destilação padrão da ASTM. Os resultados de GCMS mostraram que aproximadamente 75% dos produtos consistiam de alcanos, alcenos, aromáticos e ácidos carboxílicos. O número de carbonos desses compostos variou de 4 a valores superiores a 20.

Dandik e Aksoy (1998) realizaram o craqueamento térmico catalítico de óleo de girassol em um reator acoplado a uma coluna de destilação, entre outros parâmetros de processo, investigaram o efeito do tamanho da referida coluna sobre a qualidade dos

biocombustíveis produzidos. Os resultados deste trabalho mostraram que os rendimentos dos produtos e suas composições foram afetados pelo comprimento da coluna. Com uma conversão quase completa do óleo utilizado em PLO, cerca de 96,6%, com rendimento em frações de hidrocarbonetos de no máximo 33% obtidos com a coluna de destilação de menor comprimento (180 mm).

Twaiq et al. (2004) realizaram o fracionamento de produto líquido em uma unidade de destilação a vácuo nas condições de 10 Pa e 200°C por 30 minutos. Além disso, os referidos autores denominaram a fração destilada de produto líquido orgânico o produto de fundo foi considerado como óleo residual.

Prado e Filho (2009) estudaram o craqueamento térmico catalítico em três sistemas diferentes, os quais consistiam de um reator acoplado a uma coluna de destilação, que e foram denominados de: craqueamento simples (CS), craqueamento simples modificado (CSM) e craqueamento fracionado (CF). Os autores relataram que os sistemas de craqueamento fracionado e craqueamento simples modificado foram mais eficientes na decomposição de ácidos graxos de cadeias longas. Isso se deve ao fato dos sistemas de condensação, que compõem o aparato experimental, provocarem o retorno dos referidos ácidos ao reator, submetendo-os desta forma a ao craqueamento novamente.

Santos et al. (2010) realizaram a destilação de produtos líquidos orgânicos em quatro frações na seguintes faixas de temperatura de destilação: (a) $T < 80$, (b) $80 \leq 140$, (c) $140 \leq 200$ e $T > 200^\circ\text{C}$ (fração pesada). A fração obtida acima de 200°C foi isolada e caracterizada por GC-FID, GC-MS e FT-IR. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a formação de olefinas, parafinas e alguns compostos oxigenados (ácidos carboxílicos ésteres). Além disso, as seguintes propriedades físico-químicas foram determinadas: densidade, viscosidade, curva de destilação, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre, índice de cetano, índice de acidez e valor de aquecimento, as quais foram comparadas com as especificações brasileiras para o diesel de petróleo.

Wiggers et al.(2013) produziram produto líquido orgânico através de craqueamento térmico e, em seguida, submeteram o PLO a um fracionamento por destilação simples a fim de obter produtos na faixa de temperatura inferior a 180°C. De acordo com os autores o processo de destilação favoreceu a concentração de hidrocarbonetos (com número de carbonos igual ou superior a 14) nas fases mais pesadas.

3.8. CATALISADOR

O catalisador é uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, porém 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 menor do que o da reação não catalisada. Logo, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade (FOGLER, 2009).

O catalisador é capaz de acelerar a formação de um produto em 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).

Nas 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 alumino silicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

3.8.1. Catalisadores Ácidos

O maior número de estudos sobre catalisadores ácidos se concentram nas zeólitas. As zeólitas são uma classe especial de alumino silicatos cristalinos com uma dimensão e estrutura de poro específica. Essas propriedades textuais 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. 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;

3.8.2. Catalisadores Básicos

Contrastando com os diversos estudos realizados objetivando a utilização dos catalisadores ácidos em reações químicas nas ultimas 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 linoleico, oleico, 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 linoleico e oleico, 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).

3.8.3. 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). Este processo foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza o Al_2O_3 como fixador para o tingimento do algodão. Porém somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-Heroult (1886), ganhou importância na metalurgia atual.

O processo Bayer é o principal método utilizado para o refino da bauxita na produção de alumina (Al_2O_3) no mundo. O qual foi desenvolvido para o então 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°C , remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ através da ação do CO_2 e, finalmente, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 4 abaixo:

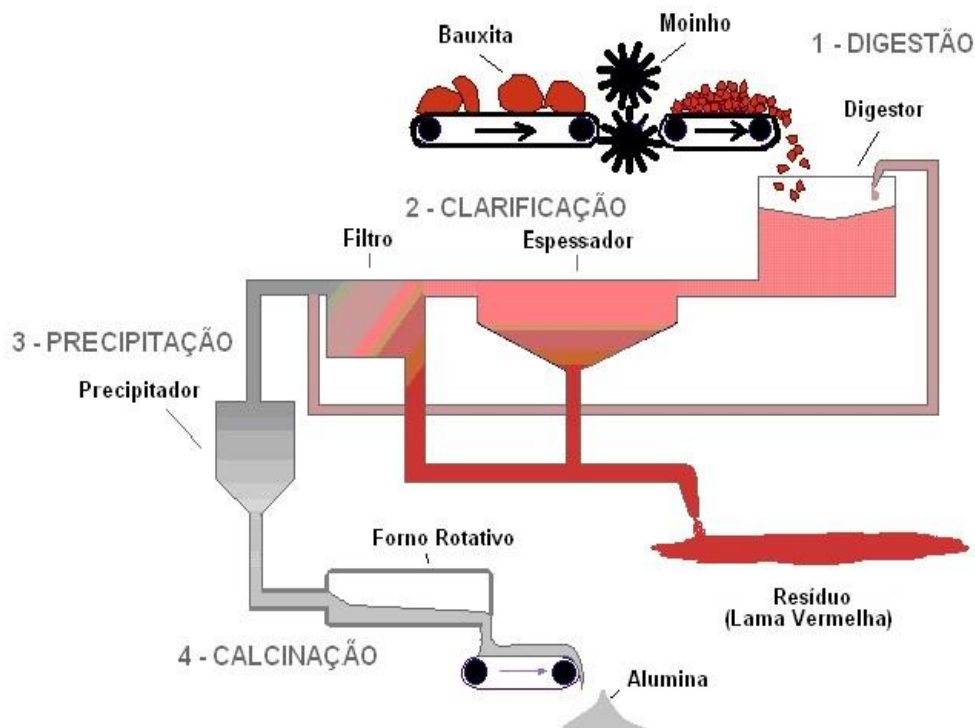


Figura 4: Fluxograma e Esquema do Processo Bayer. Fonte: (DA MOTTA, 2006).

O processo Bayer praticado aos minérios com características gibsíticas como é o caso do Brasil, consiste em: a britagem da bauxita seguida da cominuição em moinhos de bolas à via úmido, o material cominuído segue para um digestor onde é misturado com uma solução nova de hidróxido de sódio e água mãe recirculada da cristalização de gibsita; frequentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH), decompondo o carbonato de sódio porventura presente. A mistura de bauxita moída (diâmetro entre 0,80 mm e 0,06 mm) e solução de hidróxido de sódio são digeridas a 160°C e 170°C para dissolver o hidróxido de alumínio formando o aluminato de sódio segundo a reação reversível (SOUZA SANTOS, 1989).

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria do alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de “Lama Vermelha”. Este resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do Processo Bayer de produção da alumina é constituído por partículas muito finas tendo como principal característica uma elevada alcalinidade e alta área superficial (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2012).

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

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

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

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 gipsita, hematita, goetita, anatásio, quartzo, caulinita, sodalita e cancrenita.

A figura 5 apresenta a imagem por satélite da refinaria de alumínio Hidro Alunorte, onde: 1 é a área da refinaria; 2 é o depósito de resíduos de bauxita DRS1; 3 é o depósito de bauxita DRS2; 4 é o descarte de água licenciado para o Rio Pará; e 5 é a estação de tratamento de efluentes industriais.



Figura 5: Vista aérea da fábrica e da lagoa de disposição de lama vermelha da Hydro-Alunorte (<https://www.hydro.com/pt-BR/a-hydro-no-brasil>).

A Tabela 6 mostra a composição de alguns tipos de lama vermelha produzida em processos industriais.

Tabela 6: Composição da lama vermelha para diversos tipos de bauxita.

Composto	ALUNORTE	ALCOA	CBA	ALCAN	ALCAN	ALCOA
	Brasil	Brasil	Brasil	Canadá	África	Austrália
Al_2O_3	22,54	35,67	36,7	37,6	26,6	25,45
Fe_2O_3	29,54	33,78	29,89	32,45	48,4	34,5
SiO_2	17,24	3,45	6,78	3,67	5,5	17,06
TiO_2	4,56	4,56	5,67	4,12	2,8	4,9
Na_2O	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).

No mundo, há uma grande preocupação com a reutilização da lama vermelha do processo Bayer, devido às características físico-químicas deste material. (CUNHA, 2015). Como esse passivo ambiental sem um devido tratamento não apresenta boa reutilização em outros processos químicos, principalmente devido a sua característica composicional, seu elevado pH e nenhum valor agregados, ele não apresenta aplicabilidade in natura, porém quando ativada térmica ou quimicamente, ela passa a apresentar algumas características positivas como por exemplo aumento na área específica e aumentos no diâmetro dos poros, tornando-a promissora em operações de adsorção, visto que constitui um adsorvedor de baixo custo. Ou como catalisador em processos de transformações orgânicas, como por exemplo, em processos de craqueamento ALMEIDA (2015).

3.9. MÉTODOS DE ANÁLISES

3.9.1. 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 é similar geralmente, e a radiação infravermelha que se encontra na faixa aproximada de 100 cm^{-1} a 10.000 cm^{-1} , esta radiação quando absorvida por uma molécula orgânica e 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.

3.9.2. 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.

Ragunathan 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.

3.9.3. Fluorescência de raio X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra de forma qualitativa, bem como estabelecer a proporção e/ou concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia como, por exemplo, os raios X, esse átomo absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Deste modo o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”. Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (Beckhoff, 2006).

3.9.4. Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)

A espectrometria de raios X é uma das técnicas mais comuns implementadas em MEV para microanálise, nas quais os raios X característicos, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV, são gerados a partir da interação feixe-amostra de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra na forma de espectros (histogramas), nos quais elementos químicos individuais podem ser identificados em picos que correspondem a linhas de raios X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química quantitativa das amostras.

Geralmente esta análise pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto específico determinado da amostra. Neste segundo caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μm a 2 μm , e com alguns pontos e possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha e obter mapas de composição da amostra (Beckhoff, 2006).

3.9.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização micro estrutural que consiste na interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre uma área ou um micro volume a ser analisado, assim, gerando uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica e cristalografia (BOGNER, 2007).

A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura se deve à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra, baseando-se na varredura de uma região da superfície de uma amostra por um feixe de elétrons, e na detecção dos elétrons reemitidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retroespalhados pela amostra, com energia igual à do feixe, que podem ser coletadas pelos detectores e convertidas em um sinal de vídeo. O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. A microscopia eletrônica permite grandes profundidades de campos de aproximação, excelentes definições com imagens tridimensionais, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado. Na micrografia eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada (BOGNER, 2007).

3.9.6. Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG)

O método de análise térmica diferencial consiste no aquecimento em velocidade constante, de um material sólido juntamente com outro material termicamente inerte (óxido de alumínio), onde são registradas as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o material em estudo, quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termo diferencial. Já a análise termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a perda de massa é acompanhada pela curva decrescente em função do aumento da temperatura a cada instante, enquanto esta é submetida a uma programação controlada (KAHN, 2004).

4. MATERIAIS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo do trabalho foi apresentada a Unidade Piloto de Craqueamento /THERMTEK/LEQ/IME/UFPA, que possibilitou a realização dos experimentos e a obtenção dos produtos líquidos orgânicos e viabilizou investigar o desenvolvimento do processo de craqueamento termocatalítico utilizando-se dois passivos ambientais como matérias primas, a lama vermelha e a gordura residual das caixas retentoras de gordura do restaurante universitário RU-UFPA. Assim como, avaliar o potencial do catalisador produzido a partir da lama vermelha em diversas proporções.

4.1. MATERIAL

O presente trabalho teve como objetivo investigar o desenvolvimento do processo de craqueamento da gordura residual de caixas de gordura, retirada das caixas retentoras de gordura do restaurante universitário (RU), localizado no campus universitário de Belém. Abrangeu também a produção de catalisadores a partir do rejeito industrial do processo de beneficiamento da bauxita, a lama vermelha, que passou por uma rigorosa metodologia de tratamento, deixando-a apta para ser utilizada no processo, na unidade piloto de Craqueamento THERMTEK/ LEQ/IME/UFPA.

4.1.1. Fluxograma de processo

A figura 6 apresenta o fluxograma de todas as etapas de processo realizadas nesse estudo, desde o tratamento da matéria prima a ser utilizada no trabalho, até o fracionamento e análise dos biocombustíveis produzidos.

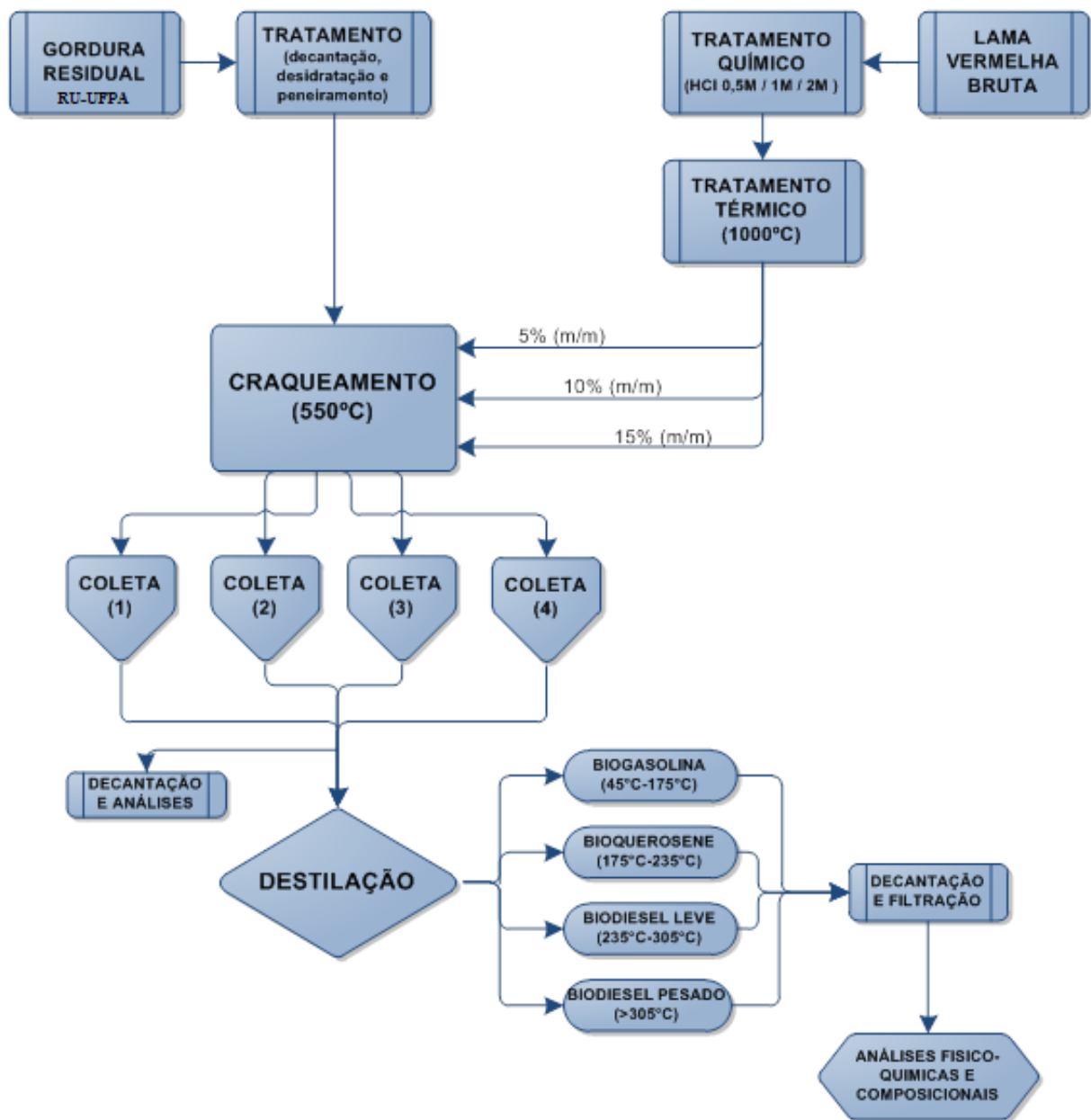


Figura 6: Fluxograma do processo global

4.2. RESTAURANTE UNIVERSITARIO E A OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

4.2.1. Restaurante Universitário

O restaurante universitário (RU) da UFPA foi inaugurado em 01 de outubro de 1993, atualmente possui a capacidade para produzir 3000 quilogramas/dia de alimentos, servindo em média 3500 a 4000 refeições/dia. Funcionando 5 dias na semana, com exceção nos feriados e período de férias. Esta situada no Campus Básico Professor José da Silveira Netto, conta com cerca de 80 funcionários envolvidos direta e indiretamente na produção das refeições servidas à Comunidade Universitária.

Por dia na produção de alimentos, são utilizadas em média, dependendo do cardápio, 25 garrafas de óleo de soja, 4 litros de azeite de oliva e 18 kg de margarina. Na limpeza e higienização do RU são gastos 13 l/dia de detergente neutro, 300 ml/dia desengraxante/desengordurante, 4 l/dia de detergentes (limpa inox /limpa alumínio), 3 kg/dia de detergente em pó, 5 l/dia de Sanitizante, 15 l/dia de água sanitária e 4 l/dia de Álcool 70 % (Memorando nº 056/13- Restaurante Universitário da UFPA) (ALMEIDA, 2015).

O RU-UFPA é um órgão da UFPA, que tem como objetivo principal o fornecimento de refeições nutricionalmente equilibradas à comunidade universitária, ao mesmo tempo em que, oferece estágio curricular e extracurricular aos discentes do curso de graduação em nutrição da UFPA e áreas afins (ALMEIDA, 2015).

4.2.2. Caixas de gordura e material lipídico

Situadas na área de preparação e distribuição de alimentos do restaurante universitário RU-UFPA, as caixas retentoras de gordura, que totalizam 8, recebem todo efluente oriundo da área da cozinha industrial, carboidratos e fibras da lavagem de alimentos de origem vegetal e derramamento de material lipídico em excesso proveniente do cozimento de proteínas de origem animal. Apesar de dispostas lado a lado, as 8 caixas retentoras (figura 7) recebem diferentes efluentes, não ocorrendo mistura de materiais, ou seja, não há conexão entre elas. Todo material acumulado nas caixas são separados fisicamente por decantação, e todo material sobrepajante

(Gorduras, graxas, proteínas, carboidratos, fibras e materiais sintéticos) e recolhido quinzenalmente por uma empresa terceirizada, a fim de realizarem a limpeza das caixas para a próxima quinzena de produção.



Figura 7: Caixas de gordura RU.

4.3. COLETA DA GORDURA RESIDUAL E TRATAMENTO

4.3.1. Coleta

A coleta da gordura residual das caixas retentoras do restaurante universitário RU-UFPA utilizada nos experimentos, foram sempre realizadas no 14º dia após sua última limpeza, portanto as caixas de gordura estavam quase em sua capacidade máxima. A equipe destinada a realização das coletas estavam equipadas com EPIs (equipamento de proteção individual), devido ao grau de contaminação da matéria prima. As coletas foram realizadas manualmente utilizando pequenos baldes de plástico de 3 litros (figura 8), e o material retirado foram acondicionados em tambores plásticos com capacidade para 60 litros (figura 9), depois transportados para a área externa do laboratório de engenharia química unidade piloto de craqueamento THERMTEK/LEQ/IME/UFPA.



Figura 8: Coleta da gordura residual.



Figura 9: Armazenamento da gordura.

O procedimento de coleta do material residual foi realizado em três etapas, devido à demanda de matéria prima para o processo de craqueamento, totalizando 350 quilogramas.

4.3.2. Pré-tratamento da gordura residual

No laboratório de engenharia química o material residual era pesado em uma balança industrial mecânica (MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e = 0,1 kg), e posteriormente armazenado durante 1 dia para que ocorresse a decantação e separação de fases (fase sólida e fase aquosa) da mistura heterogênea. No dia seguinte, o material que porventura contivesse alguma fase aquosa (água), já estaria parcialmente separado, dessa forma facilitando a remoção manual do material. Já pesado, a gordura era direcionada para um tacho de ferro fundido com capacidade para 60 quilogramas, no formato cilíndrico com 45 centímetros de altura e 46 centímetros de diâmetro, com um agitador manual e sistema de aquecimento no fundo composto por 1 queimador de gás de aço inoxidável, que opera em alta pressão conectado a um botijão de gás GLP P-13. Nessa etapa, a gordura era cozida durante 2 horas cronometradas a partir do início da fervura, objetivando principalmente a remoção por ebulição de qualquer resquício de água contida no material, mas também a eliminação parcial de parte de colônias de bactérias contidas no mesmo (Figura 10).



Figura 10: Cozimento da gordura.

Após as 2 horas no processo de cozimento/ebulição, o material era retirado por uma válvula de abertura na parte inferior do tacho, nessa etapa do tratamento eram

retirados por peneiramento quaisquer resíduos sólidos que contivessem na gordura (resto de alimentos, grãos, fibras, madeiras, plásticos, metais, etc.) (figura 11) deixando uma mistura homogênea.

Cabe salientar que na etapa de peneiramento, as perdas de material chegaram a 50% do total de biomassa introduzida no processo de cozimento/ebulição (figura 12). Após o cozimento e peneiramento o material lipídico era acondicionado em tambores de polietileno com capacidade para 60 litros, e armazenados para posterior utilização.



Figura 11: Peneiramento da gordura.



Figura 12: Perdas de material residual.

4.4. CATALISADORES

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados catalisadores produzidos a partir de um material residual (Lama Vermelha), o qual é proveniente da empresa Hydro-Alunorte localizada no Estado do Pará. Portanto, os catalisadores produzidos nesse trabalho possuem características básicas.

4.4.1. Tratamento da lama vermelha

A lama vermelha in natura utilizada neste trabalho para a produção dos catalisadores, foi fornecida pela indústria de refino Hydro-Alunorte localizada na região de Barcarena-PA. A primeira etapa do tratamento da lama vermelha consistiu na coleta e secagem do material em uma estufa (figura 13), localizada no laboratório de engenharia química, durante 24 horas a uma temperatura fixada em 100°C, onde posteriormente foi realizada análise de pH local, com phmetro de bancada digital (RBR modelo-0162) com eletrodo combinado em vidro para medições de ph em soluções

aquosas com sensor de temperatura e suporte para eletrodo. Indicando um valor de 12,80.



Figura 13: Desidratação da lava vermelha.

Em seguida a lama vermelha desidratada foi submetida a uma etapa de cominuição em um moinho de bolas marca CIMAQ modelo Work Index (série 005), com dimensões de 26 centímetros de diâmetro por 35 centímetros de comprimento, operando com 29 bolas sendo: 8 bolas com diâmetros iguais a 3,676 centímetros/bola totalizando 1825,84 gramas, 12 bolas de 2,879 centímetros/bola de diâmetro totalizando 1021,20 gramas e 9 bolas de 1,563 centímetros/bola de diâmetro totalizando 211,50 gramas; equipamento localizado na usina de materiais (FEQ/ITEC/UFPA). Cada batelada continha 3 quilogramas de lama vermelha seca e uma duração de 30 minutos aproximadamente (figura 14). Após a cominuição, a lama vermelha era acondicionada em sacos lisos com capacidade para 1 quilogramas e armazenado para utilização na próxima etapa (figura 15).



Figura 14: Moinho de bolas.



Figura 15: Ensacamento da lama vermelha cominuida.

4.4.2. Ativação química da lama vermelha

Nesta etapa, a ativação química da lama vermelha foi efetuada com uma solução de ácido clorídrico Vetec (37%) (HCl), nas concentrações 0,5 molar, 1 molar e 2 molares. Onde, foram realizadas bateladas (figura 16) em uma betoneira CSM com capacidade para 130 litros, monofásica e 0,75 Cv de potência, da lama vermelha seca e cominuida juntamente com a solução de ácido clorídrico em diversas concentrações e nas proporções mássicas de 2 para 3, respectivamente.



Figura 16: Betoneira com lama vermelha em solução de HCl.

Durante 60 minutos sobre agitação constante, as misturas com as concentrações 0,5 e 1 Molar, inicialmente mostravam-se ser uma reação exotérmica com liberação excessiva de calor e com aumento considerável de volume (figura 17). No decorrer do processo a mistura se tornava homogênea (figura 18). Já a mistura realizada com a solução de ácido clorídrico a 2 molares, demonstrou inicialmente um comportamento semelhante às demais reações químicas, porém, com poucos minutos ocorria uma reação fortemente exotérmica e a mistura se tornava sólida (Figura 19). Ao final, eram recolhidas alíquotas para medição do pH da mistura, logo em seguida as massas homogêneas eram retiradas manualmente, dispostas em bandejas de alumínio com capacidade para 2 quilogramas e acondicionadas em estufas durante 24 (vinte e quatro) horas a temperatura ambiente com objetivo de proporcionar a eliminação de diversas impurezas minerais e criação de sítios vazios (PRADO et al., 2012).



Figura 17: Ativação química da lama vermelha.



Figura 18: Mistura homogeneizada (Lama vermelha + HCl).



Figura 19: Mistura sólida da lama vermelha com solução 2 molares de HCl.

4.4.3. Ativação térmica da lama vermelha

Após as 24 horas com o material em repouso, a estufa era ligada novamente a uma temperatura fixa de 100 °C por mais 24 horas, a fim de se retirar o excesso de água contida na mistura. Ao final desta etapa, se observava a formação de uma camada espessa de carbonato de sódio (NaCO_3) (figura 20) sobre a superfície da lama vermelha e pequenas vacuidades no interior do material, após estes dois indicadores o material era submetido a uma recominuição no moinho de bolas (FEQ/ITEC/UFPA), e em seguida armazenados em recipientes de polietileno com vedação para evitar contato com a umidade do ar (figura 21), para posteriormente serem encaminhados para última etapa de tratamento, a calcinação.



Figura 20: Desidratação da lama vermelha ativada quimicamente.



Figura 21: Armazenamento da lama vermelha ativada quimicamente.

A última etapa para elaboração do catalisador foi a calcinação, onde a lama vermelha tratada e cominuída era acondicionada, em porções de 100 gramas, totalizando 1 quilograma, em um forno mufla elétrico (FEQ/ITEC/UFPA) (Figura 22), no qual, era setado uma temperatura final de 1000°C, e o material permanecia por um período de 2 horas. Após o termino, os catalisadores prontos eram retirados, pesados em balança analítica e armazenados para posterior utilização no processo de craqueamento (figura 23).



Figura 22: Lama vermelha pré-calcinada.



Figura 23: Armazenamento do catalisador lama vermelha ativada.

Dos catalisadores prontos, foram retiradas amostras para determinação da composição química elementar através da espectroscopia de fluorescência de raios X, a natureza das estruturas cristalinas e das composições químicas dos catalisadores foi determinada utilizando a análise de difração de raios-X e técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. As propriedades térmicas foram determinadas pela análise térmica diferencial e gravimétrica, e a morfologia física e química do catalisador foram determinadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

4.4.3.1. Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG)

As análises termodiferencial e termogravimétrica realizadas nos catalisadores, foram conduzidas em um equipamento modelo PL Thermal Scienses, constituído por um analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da Stanton Redcroft Ltda, com forno de formato cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh e um cadinho de alumina para aproximadamente 10 mg de amostra. O catalisador foi submetido a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e temperatura ambiente final estimada em até 900 °C, sob atmosfera estática.

4.4.3.2. Difratometria de raios-X pelo método do pó (DRX)

A caracterização por técnicas de difratometria de raios-X dos catalisadores a partir da lama vermelha foram em um difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical (radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e comprimento de onda ($\lambda=0,154$ nm), Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 4° e 75° . A velocidade de varredura foi de 1° min^{-1} e o passo de leitura foi de $0,01^\circ$.

4.4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios-X (EDX)

Nestas análises as amostras dos catalisadores foram introduzidas em um microscópio eletrônico de varredura (Hitachi modelo TM 3000) acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando a energia do feixe de 20 kV com corrente de 25 mA com leitura de 150 segundos, e a pressão de 10^{-1} mbar foi utilizado para determinar a composição morfológica física e química do catalisador lama vermelha. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através de fita adesiva de carbono antes da colocação na câmara de análise para a digitalização. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários (SE) e registradas em alta resolução.

4.4.3.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A composição química do catalisador lama vermelha ativada foi obtida por espectrometria fluorescência de raios X (FRX) no programa IQ+ semiquant utilizando o espectrômetro sequencial Axios Minerals, tubo de raios X cerâmico ânodo de Rh de 2,4 KW, PANalytical. Na análise de FRX dos catalisadores foram feitas duas pastilhas prensadas com cerca de 3 cm de diâmetro, contendo uma mistura de 3 g de cada amostra e 0,6 g de parafina, utilizada como aglomerante. A aquisição de dados foi feita com o software IQ+, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

4.4.3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizada na lama vermelha foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície do catalisador. Os espectros foram obtidos com espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21). As amostras sólidas foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução espectral utilizada foi de 16 cm^{-1} e faixa de varredura foi de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

4.5. REAGENTES

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

REAGENTES	MARCA	CONC.(%)
Hidróxido de Sódio Anidro	B. Herzog	97,0
Hidróxido de Potássio	Vetec	85,0
Álcool Isopropílico	Vetec	99,5
Tolueno	Vetec	99,5
Ácido Clorídrico	Vetec	37,0
Ácido Fosfórico	Merck	85,0
Solução Indicadora de Fenolftaleína	-	1,0
Ciclohexano	Vetec	99,5
Etanol Anidro	Vetec	99,8
Álcool Etílico	Vetec	99,0

Fonte: Autor

4.6. PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL

Após a etapa de tratamento da gordura residual e produção do catalisador lama vermelha ativada, se iniciou a etapa de preparação e alimentação do reator (R01) da unidade piloto de Craqueamento THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA. O reator (R01) (figura 24) consiste em uma estrutura de aço inox com agitador interno, com capacidade para 140 litros e formato cilíndrico, revestido por um sistema de isolamento térmico constituído externamente por uma manta isolante, e internamente por um material refratário. O reator possui 2 entradas e saídas de material, 1 na parte inferior que consiste em uma chapa de aço de 2 polegadas, fixada por oito parafusos com rosca total, e uma válvula tipo esfera para retirada de material caso necessário, e outra na parte superior constituída por flanges com diâmetros de 15 centímetros.



Figura 24: Reator da unidade piloto de Craqueamento THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA.

A alimentação do reator (R01) com a gordura residual foi realizada por uma flange localizada na parte superior do reator (figura 25), a flange é fixada com quatro parafusos de 1 polegada, porém ao se retirar os parafusos a flange se torna móvel e possibilita a introdução de material dentro do reator. Para a introdução da matéria dentro

do reator, primeiramente se pesava em uma balança da marca BALMAK modelo BK50, 20 quilogramas de gordura residual e proporcionalmente 5%, 10% e 15% (m/m) de catalisadores por experimento, ambos os materiais eram introduzidos pela abertura na parte superior do reator.



Figura 25: Flange na parte superior do reator (alimentação do reator).

Após a introdução dos materiais, realizava-se o acionamento dos comandos automatizados dos sistemas operacionais através de um painel de controle (figura 26) constituído por um controlador lógico programável (N1100), de onde é possível programar funções específicas, tais como lógica, sequenciamento, rotação, temporização, contagem e aritmética, controlando por sensores todos os módulos de entradas e saídas dos equipamentos da planta piloto de craqueamento. Assim, a chave geral era acionada se iniciando uma varredura em todo o sistema, objetivando-se identificar falhas ou mau funcionamento de algum sensor.



Figura 26: Painel de controle da planta piloto de craqueamento.

Posteriormente era acionado o sistema de bombeamento da água de resfriamento, a qual compõe o sistema de resfriamento (Figura 27), onde são utilizados 4 tanques constituídos de amianto, sendo 2 com capacidade para 500 litros que são utilizados no sistema de resfriamento do condensador e 2 com capacidade de 350 Litros utilizados no ciclo de resfriamento do selo mecânico do agitador.



Figura 27: Sistema de resfriamento da planta piloto de craqueamento.

Após o acionamento da bomba de água do sistema de resfriamento, ligava-se o sistema de queima do reator (R01) (figura 28), constituído por um ventilador de ar acoplado em um sistema de injeção de combustível, controlado por 2 solenoides que limitam a entrada de gás (GLP) no equipamento.

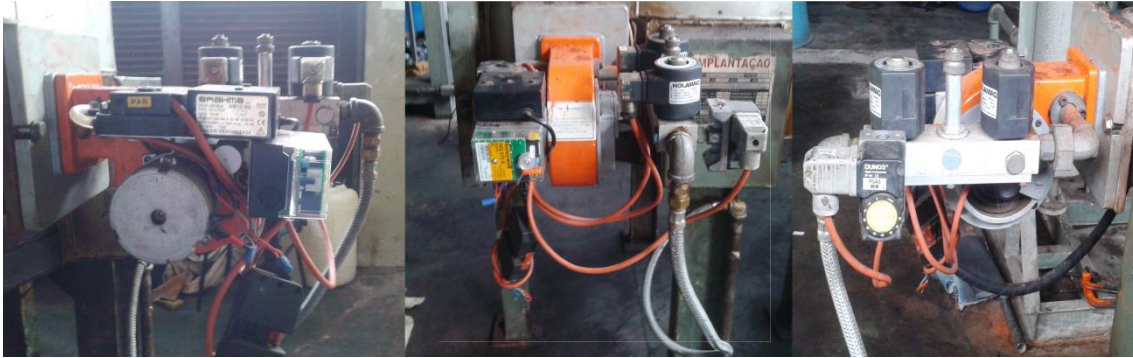


Figura 28: Queimador da unidade piloto de Craqueamento.

Iniciando o aquecimento do reator (R01) até uma temperatura pré-estabelecida de 550°C, ao decorrer do processo, o material craqueado condensava no sistema de troca térmica, e passava a ser coletado em um vaso de coleta de aço inox (Figura 29), com capacidade de 30 L, no qual foi instalado um sistema de co-geração de gases não condensáveis.



Figura 29: Vaso de coleta de aço inox

O produto líquido orgânico (PLO) era então coletados em recipientes de vidro com capacidade para 5 litros (Figura 30), de forma sequencial estabelecida após a primeira coleta, com acréscimo de 20 , totalizando 80 minutos ou 4 coletas.



Figura 30: Fracionamento e armazenamento do PLO.

A Figura 31 abaixo corresponde ao equipamento experimental utilizado no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto realizado na unidade piloto de craqueamento (THERMTEK/LEQ/IME/UFPA).

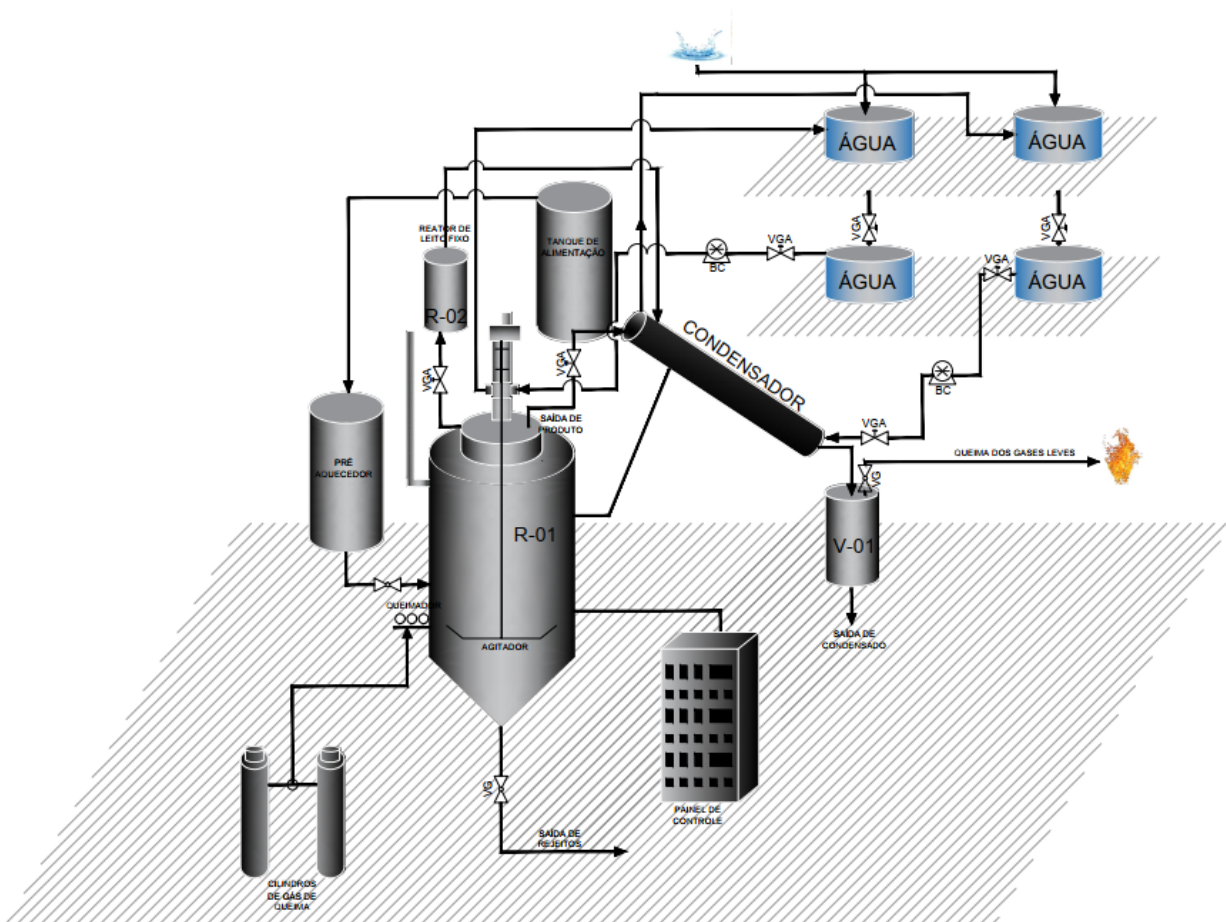


Figura 31: Unidade de Craqueamento Piloto

Cabe salientar que, neste trabalho considerou-se que o tempo inicial de craqueamento ($t= 0$) dos experimentos realizados era sempre definido quando se iniciava o processo de condensação do produto líquido orgânico, o qual era observado por um medidor de nível acoplado ao vaso de coleta. Os dados estão representados na tabela 14.

4.7. DESTILAÇÃO FRACIONADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Após a realização de experimentos na unidade de craqueamento em escala piloto descritas no item 4.6, a etapa conseguinte consistiu no fracionamento do produto líquido orgânico (PLO) obtido, através do processo de destilação fracionada, sendo realizada em escala de bancada (Figura 32), no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK).



Figura 32: Aparato de destilação em escala de bancada no laboratório de processos de separações térmicas (THERMTEK).

O aparato utilizado no processo de destilação em escala de bancada foi composto por um balão volumétrico de boro-silicato com uma capacidade para 1 litro em volume, no qual ficou armazenado o produto líquido orgânico, o equipamento utilizado para aquecimento do (PLO) no processo foi uma manta térmica QUIMIS modelo (Q321A25) com potência de 380W. O balão volumétrico estava conectado a

uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento e constituída de 12 estágios revestida por uma manta térmica isolante, a qual estava acoplada no topo por uma curva macho/fêmea 24/40 com encaixe pra um termopar, a um sistema de troca térmica (condensador). O condensador era do tipo casco e tubo feito de boro-silicato, com um comprimento de 60 centímetros, conectado a um funil de decantação de boro-silicato com capacidade para 250 mililitros, com uma válvula para o controle de vazão no momento da coleta da fração. Além destes o sistema era provido de um banho ultra termostático QUIMIS modelo (Q214M2), programado para fazer à circulação da água de resfriamento no sistema a temperatura por volta de 10°C.

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 400 gramas de produto líquido orgânico produzidos de cada coleta, e em seguida, o produto era acondicionado em balão volumétrico constituído de boro-silicato com capacidade de 1 litro, o qual era fixado em uma manta térmica com 380 Watts de potência. Ao dar-se início ao processo de destilação, anotavam-se todas as temperaturas do sistema de forma periódica e preestabelecida em 10 minutos, a fim de se controlar todos os parâmetros do processo objetivando-se condensar as frações desejadas. No decorrer do processo de destilação as leituras de temperaturas foram realizadas com intervalos de 10 minutos até o término das destilações, as quais variavam entre 305°C a 370°C.

As temperaturas de fracionamento dos produtos condensados foram estipuladas de gasolina (45°C < T < 175°C), querosene (175°C < T < 235°C), diesel leve (235°C < T < 305°C) e diesel pesado (T > 305°C). As frações foram coletadas, pesadas, armazenadas e catalogadas de acordo com as faixas de temperaturas conforme a figura 33, para posteriormente serem realizadas as análises físico-químicas e composicionais.



Figura 33: Frações de biocombustíveis destilados (Gasolina, Querosene, Diesel leve e Diesel pesado).

4.8. MÉTODOS DE ANÁLISES

4.8.1. 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)).

4.8.1.1. 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 da gordura/óleo, cuja massa foi determinada segundo a tabela 7 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 7: 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).

4.8.1.2. 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).

$$v = K.(t - e) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

v – viscosidade cinemática;

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, (segundos)

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

4.8.1.3. 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 .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

ρ = densidade (g/cm^3);

m = massa da amostra (g);

V = volume ocupado pela amostra (cm^3)

4.8.1.4. 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, limpam-se os prismas do refratômetro, após os mesmos estarem secos, colocaram-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.

4.8.2. 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.

4.8.2.1. 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 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

4.8.2.2. Cromatografia - Análise de GC-MS

As análises cromatográficas foram realizadas na Central Analítica da Universidade do Estado do Amazonas (UEA-Brasil). A composição química presente nos produtos líquidos orgânicos e frações destiladas foi determinada através de um cromatógrafo gasoso Agilent-Technologies Modelo CG-7890B acoplado a um espectrômetro de massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLB™-5ms (30mm x 0,25mm x 0,25um). As condições/parâmetros utilizados no CG-MS foram: temperatura do injetor: 250°C ; com Split (taxa de separação): 1:50; a temperatura do detector fonte: 310°C e quadrupolo: 150°C ; temperatura de forno: $60^{\circ}\text{C}/(1\text{ min.}) - 3^{\circ}\text{C}/\text{min.} - 200^{\circ}\text{C}/(2\text{ min.}) - 20^{\circ}\text{C}/\text{min.} - 240^{\circ}\text{C}/(4\text{ min}) - 15^{\circ}\text{C}/\text{min.} - 300^{\circ}\text{C}$; com volume de injeção: $1,0\ \mu\text{L}$. Os compostos químicos presentes nas amostras de biocombustíveis foram identificados através da comparação com espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1ª v14).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA PRIMA

A tabela 8 abaixo apresenta as análises físico-químicas: densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez, realizada na gordura residual tratada utilizada nos experimentos de craqueamento em escala piloto, no laboratório de processos de separações térmicas, os quais foram comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 8: Propriedades físico-químicas da gordura residual.

Propriedades	Gordura residual	Valores obtidos por Almeida (2015)	ANP para o diesel
Densidade (g/cm ³)	0,96	0,98	0,82 - 0,85
Viscosidade Cinemática (cSt)	10,64	9,4	2,0 - 4,5
Índice de Acidez (mg KOH/g)	135,07	72,73	-

Fonte: Autor

Pode-se observar na tabela que, os valores da densidade e viscosidade cinemática obtidas da matéria prima são próximos aos valores obtidos por ALMEIDA (2015), porém superiores quando comparados com os valores normativos da ANP para o diesel. Segundo o mesmo autor, o índice de acidez obtido em seu material foi 72,73 mg KOH/g, muito inferior quando comparado com o valor encontrado no material residual utilizado neste trabalho, que apresentou um elevado índice de acidez, cerca de 135,07 mg KOH/g, tal fato corrobora a presença de uma grande quantidade de ácidos graxos livres e evidenciando o alto grau de deterioração da gordura.

5.1.1. Espectrometria na região do infravermelho da matéria prima

A figura 34 mostra o resultado da análise de infravermelho da gordura residual tratada utilizada nas reações experimentais de craqueamento. Análise a qual corrobora a presença de bandas características de grupos funcionais carboxílicos.

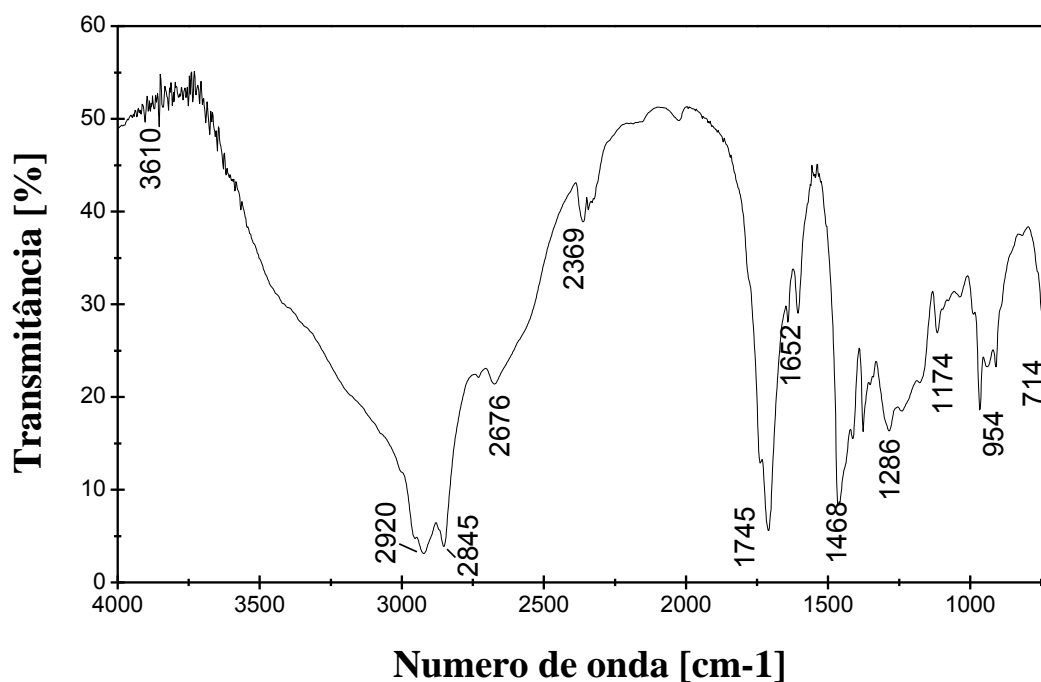


Figura 34: Espectro de infravermelho da gordura residual tratada.

Analisando o espectro de infravermelho da gordura residual, verificou-se que ela apresentou bandas de 954 cm^{-1} a 714 cm^{-1} que se caracterizam como sendo as vibrações de deformações angulares fora do plano de C-H, entreluzindo a presença de compostos aromáticos como benzeno. Além destas temos, vibrações que ocorrem nas faixas de 1468 cm^{-1} a 1174 cm^{-1} e 1745 cm^{-1} a 1652 cm^{-1} e 2676 , que são bandas típicas que ratificam a presença forte de ácidos carboxílicos referentes ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, bem como também a presença de ésteres alifáticos saturados. A faixa de vibração de 2845 cm^{-1} é referente a deformação axial de C-H, e a banda de 3610 cm^{-1} representa a presença de água na forma de vapor. Cabe salientar que os espectros de infravermelho analisados são espectros típicos de óleos e gorduras, portanto, destaca-se a intensificação das bandas características das funções ésteres e ácidos carboxílicos.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Neste item foram abordadas algumas análises físico-químicas e composicionais realizadas na lama vermelha utilizada para a preparação do catalisador aplicado nas

reações de craqueamento, tais como, análise termogravimétrica, infravermelho e difração de raios-x.

5.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

Visando verificar a resistência à degradação térmica do material a ser utilizado no processo de craqueamento termocatalítico de gordura residual, realizaram-se análises termogravimétricas (TG e DTG) da lama vermelha (figura 35), as quais monitoram a variação da massa 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 550 °C.

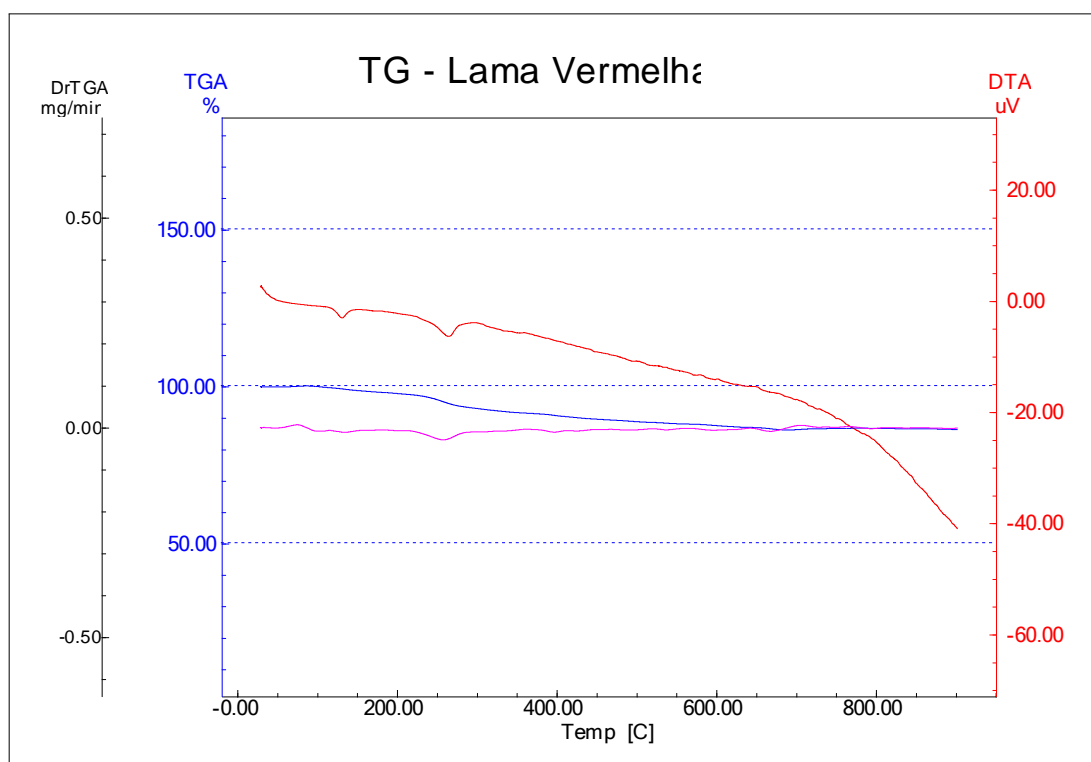


Figura 35: Gráfico da análise de degradação térmica da lama vermelha.

Na Figura 35 pode-se observar os resultados da análise termogravimétrica (DTG, DTA e TGA) para a lama vermelha in natura. O perfil termogravimétrico da amostra analisada 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 da matéria prima utilizada no desenvolvimento do estudo, foi realizada análise de espectrometria na região do infravermelho (figura 36) da lama vermelha.

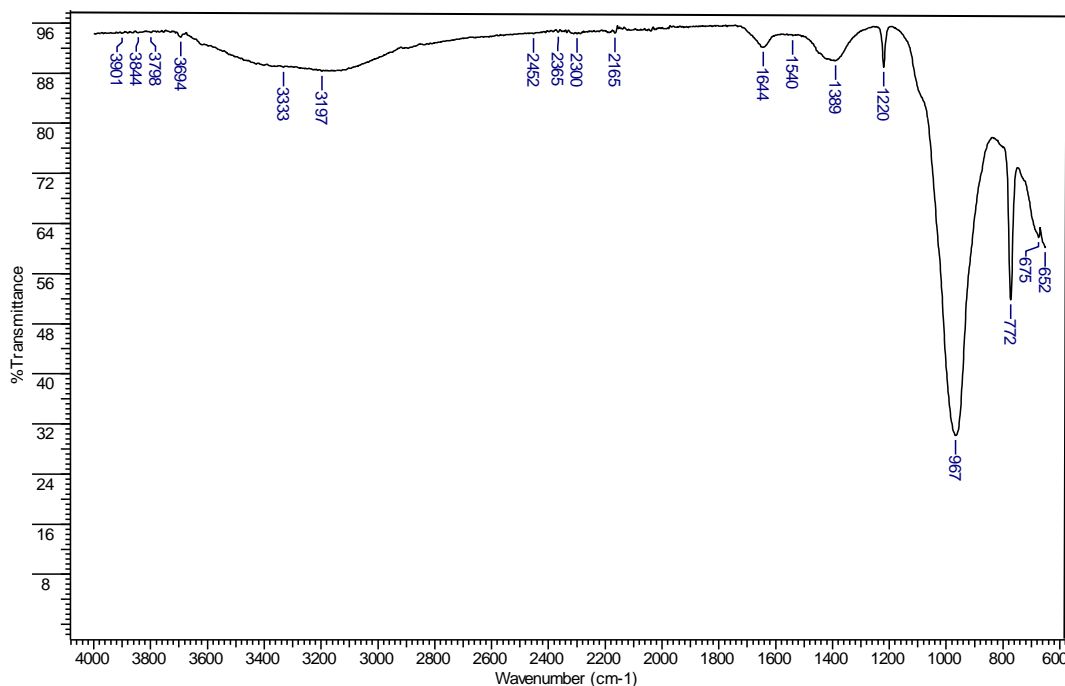


Figura 36: Espectro de infravermelho da lama vermelha.

Analisando o espectro da região do infravermelho da lama vermelha in natura é possível determinar a presença compostos como: óxidos de ferro, óxidos de silício e óxidos de alumínio. Estes materiais enquanto reação com hidróxido de sódio formam estruturas com ligações Si-O-Al, o que pode indicar a presença de sodalita, que é uma zeólita com estrutura de faces quadradas (sem o prisma), com grande capacidade de

troca catiônica devido ao Si e Al, responsável pela maior de adsorção em materiais porosos (LACERDA, 2015).

Pode-se verificar também a presença de bandas no intervalo de 3333 cm^{-1} a 3197 cm^{-1} que são referentes ao estiramento de grupos O-H indicando a presença de água no material (CASTALDI et al, 2008). A vibração na banda 1644 cm^{-1} corresponde há presença de Fe-O e o indício dos carbonatos é confirmada pela presença da banda característica em 1389 cm^{-1} , indicativo da ligação C-O (SAHU et al, 2010). Já a presença de sílica é confirmada através da absorção na banda 1540 cm^{-1} , referente à vibração de Si-O, e os picos localizados entre a região 967 cm^{-1} a 652 cm^{-1} corroboram a presença de ligações Al-O em coordenada tetraédrica (CLAYDEN et al, 1999).

5.2.3. Difração de Raios-X

Com o objetivo de se determinar a composição da lama vermelha utilizada no desenvolvimento deste trabalho, foi realizada a análise de difração de raios-x a lama vermelha in natura (figura 37).

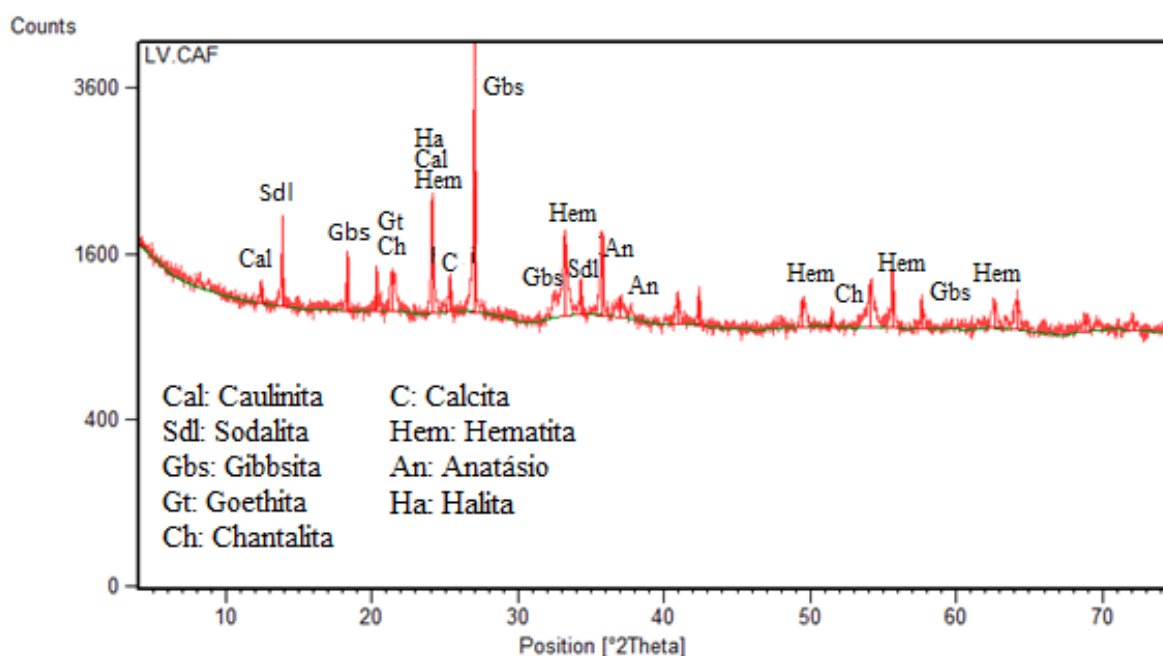


Figura 37: Difratoograma de Raios X da Lama Vermelha.

De acordo com a análise mineralógica lama vermelha in natura (Figura 37), ao se analisar os picos apresentados no difratograma, pode-se observar uma complexidade em sua composição, onde foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade como: (14°) que é o pico referente a sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$) e ($19,3^\circ$) que representa o pico da gibbistita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), os picos ($24,1^\circ$) para o hematita (Fe_2O_3), caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e halita (NaCl), (27°) que corresponde os óxidos de alumínio, ($33,11^\circ$; 36° ; 50° ; $55,9^\circ$) que são os picos representados pelo óxido de ferro e titânio (FeTiO) na forma de hematita e anatásio,. Pode-se ressaltar que, dados semelhantes foram observados por Silva et al (2018).

5.2.4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x

A Fluorescência de raios-x trata-se de um método particularmente eficaz e versátil para análise das composições elementares dos materiais como a lama vermelha (tabela 9), possui como principal característica a não destrutividade das amostras.

Tabela 9: Fluorescência de raios-x da lama vermelha in natura.

Constituintes	Massa %
Fe_2O_3	50,65
SiO_2	22,48
Na_2O	13,58
TiO_2	6,24
Al_2O_3	3,04
CaO	2,26
ZrO_2	0,63
Ag_2O	0,25
ClO	0,24
MnO	0,14
CO	0,12
SO_2	0,1
K_2O	0,09
VO_2	0,09
Cr_2O_3	0,05
Nb_2O_5	0,04

De acordo com os resultados da análise espectrometria de fluorescência de raios-x da lama vermelha, observa-se a grande presença de óxidos característicos destes materiais como: óxido de ferro (50.65 %), óxido de silício (22,48%), sódio remanescente (13.58%), óxido de titânio (6,24%) e alumina (3,04%).

5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 38 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da lama vermelha in natura, verificou-se que a amostra de lama vermelha consiste em uma formação de aglomerados de partículas com características amorfas. Esses resultados estão de acordo com aqueles que foram obtidos por Mâncio (2015), a qual relata também que a estrutura superficial irregular somada a presença de fases higroscópicas podem ser alguns dos principais fatores relacionados a elevada capacidade da lama vermelha em remover água do ambiente.

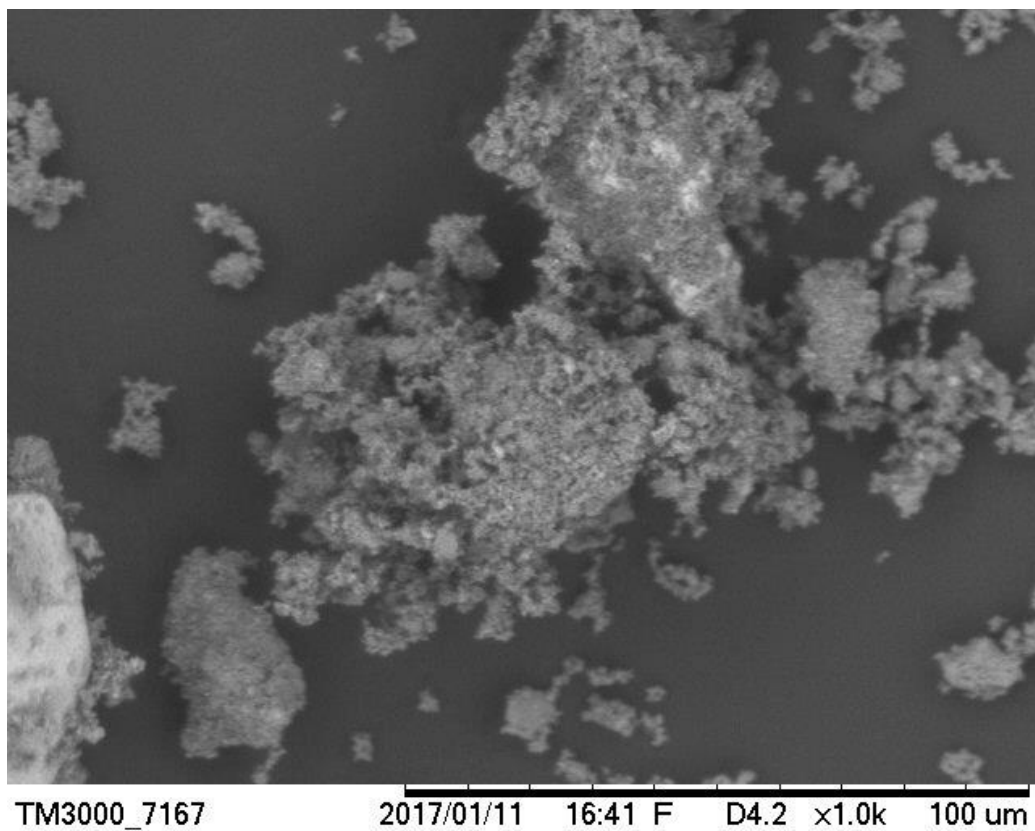


Figura 38: Mev da Lama vermelha in natura.

5.2.6. Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

A figura 39 obtida por MEV apresenta o espectro EDS para análise química da área específica da lama vermelha in natura e Tabela 10 apresenta os resultados da análise química dos elementos encontrados na lama.

Eletro Imagem

Largura da Imagem : 1.656 mm

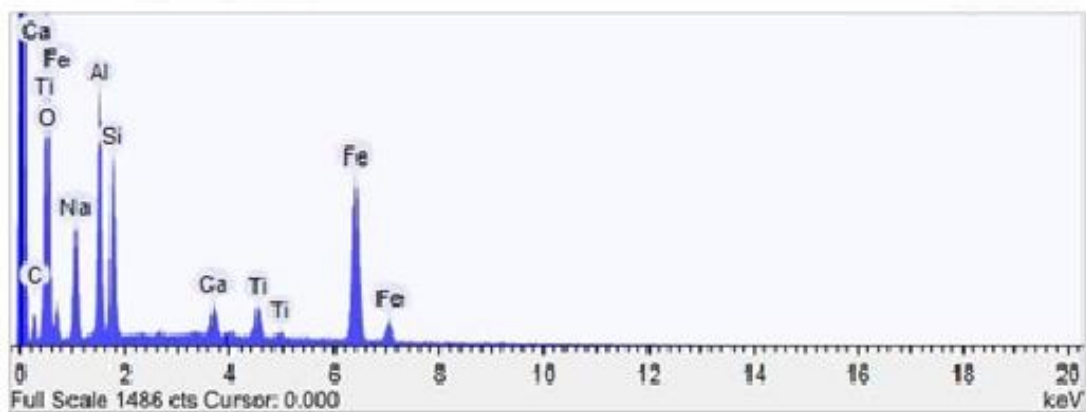
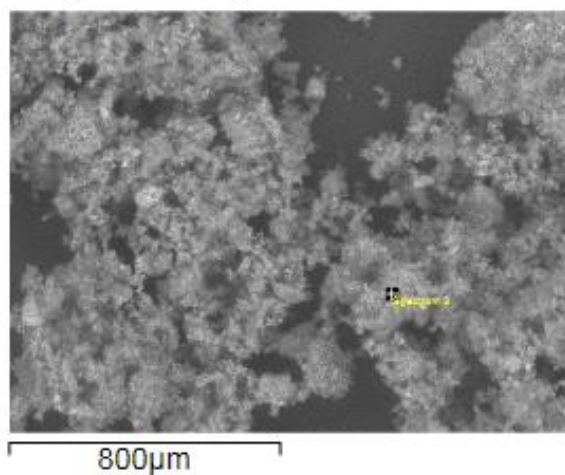


Figura 39: EDX da lama vermelha.

Tabela 10: Composição encontrada via técnica de EDX.

Elementos	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico
Oxigênio	45,66	0,65	55,31
Ferro	27,99	0,28	18,69
Aluminio	8,58	0,18	8,71
Sódio	6,63	0,21	7,29
Silício	4,96	0,14	5,04
Carbono	3,42	0,75	3,56
Titânio	1,39	0,08	0,81
Cálcio	1,37	0,08	0,59

A análise por EDX apresenta de forma quantitativa os componentes através de uma varredura da superfície da amostra em um determinado ponto específico. O resultado obtido e mostrado na tabela da acima. Podemos observar que Fe, Al, Si, O, Na, Ti e Ca estão presentes como constituintes majoritários da lama vermelha, corroborando os resultados apresentados pela fluorescência de raios X na tabela 9, o qual, também apresenta como constituintes majoritários os elementos apresentados.

5.3. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR LAMA VERMELHA ATIVADA

Este tópico apresenta algumas análises físico-químicas e composicionais realizadas no catalisador lama vermelha ativada nas concentrações 0,5, 1 e 2 molar de ácido clorídrico, utilizado nos experimentos de craqueamento catalítico da gordura residual, tais como, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) análise termogravimétrica, Análise por Energia dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios x (FRX).

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 40, 41 e 42 abaixo exibem as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores lama vermelha ativada, tratados quimicamente com 0,5, 1 e 2 Molar de HCl respectivamente, e termicamente à uma temperatura final de 1000 °C. A partir das figuras, verificou-se que as amostras de lama vermelha não apresentaram mudanças estruturais significativas e visíveis em sua morfologia pós-

tratamento, apresentando de uma forma geral apenas um aumento dos aglomerados de micropartículas com características amorfas.

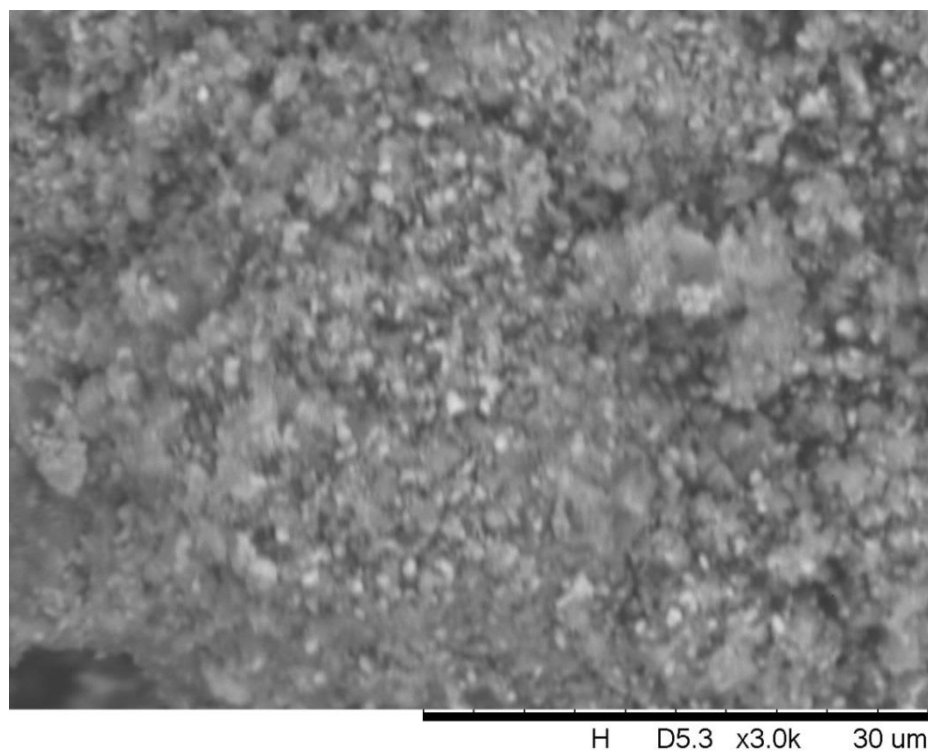


Figura 40: Mev do catalisador lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl).

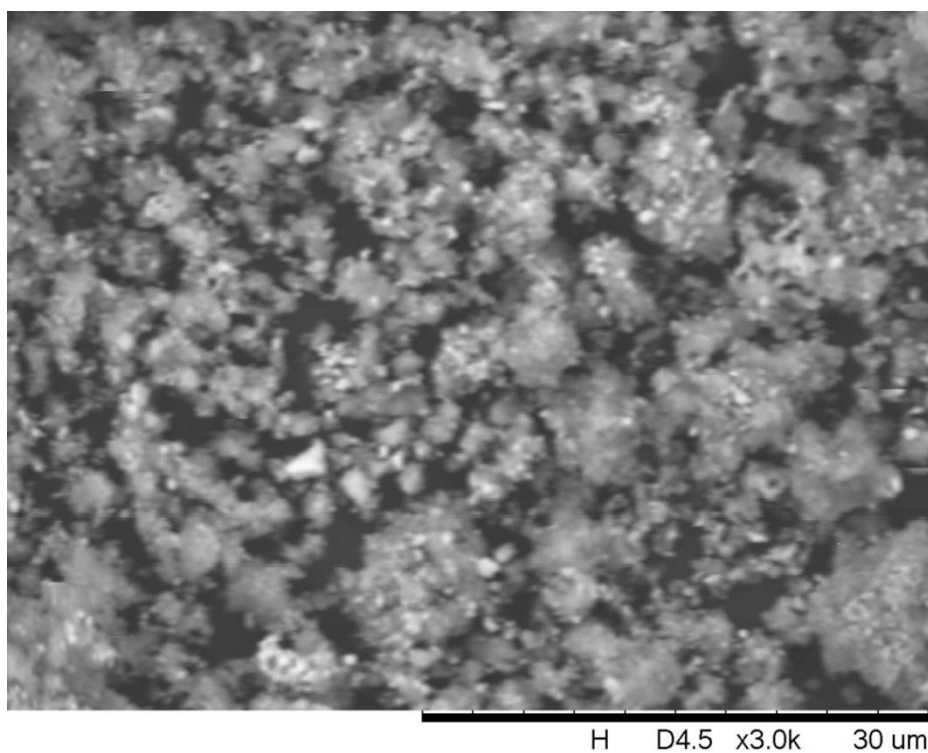


Figura 41: Mev do catalisador lama vermelha ativada (1 Molar de HCl).

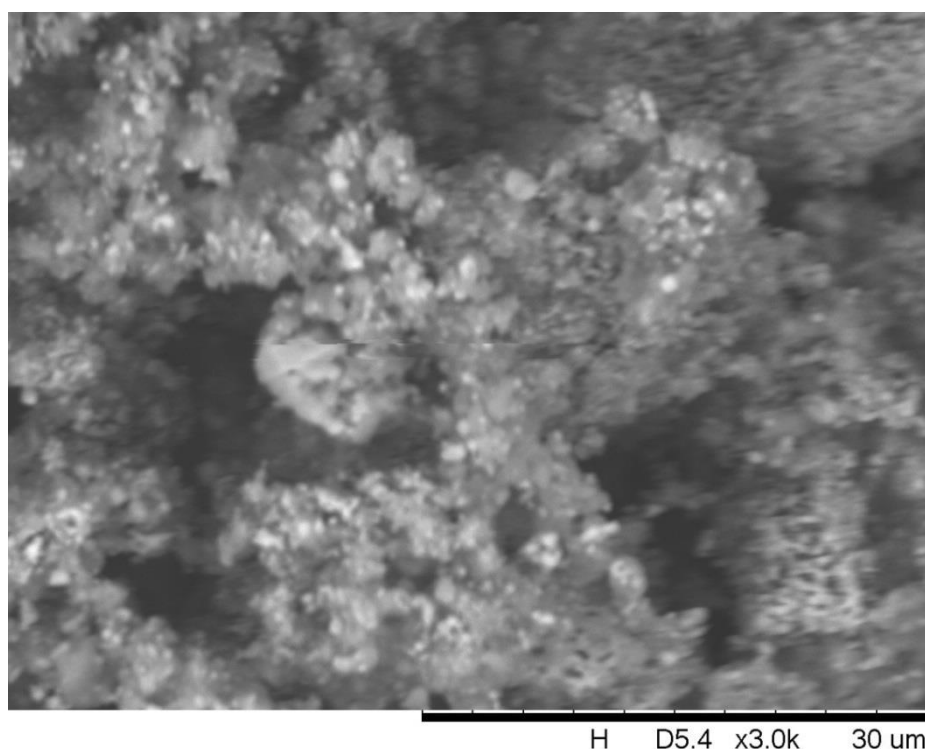


Figura 42: Mev do catalisador lama vermelha ativada (2 Molares de HCl).

Segundo Prado (2012), que realizou a ativação química da bauxita com ácido clorídrico nas concentrações 1M e 4M, constatou que de forma geral, o tratamento ácido com solução de 1M de HCl proporcionou o aumento da área específica do sólido de 10,24 m²/g para 178,75 m²/g e o volume dos poros de 0,03 nm para 5,85 nm, isto devido à desorganização da estrutura, bem como à eliminação de diversas impurezas minerais e criação de sítios vazios.

De acordo com Resende (2013), que executou o tratamento da lama vermelha com ácido nítrico (HNO₃) na proporção de 1/10 (m/m), visando à utilização da mesma como catalisador em processos de oxirredução, e constatou que o tratamento proporciona um aumento na área superficial, bem como o aumento no volume de poros, e sugere que ocorrem mudanças na estrutura da lama vermelha, proporcionadas pelo tratamento com ácido. Em contrapartida Andrade (2015) verificou que, o aumento da concentração da solução ácida (HCl) influencia negativamente na evolução da área superficial específica da lama vermelha, o autor demonstra através de análises comparativas, que quanto maior a concentração do ácido, menor é a área superficial da lama vermelha ocorrendo também a eliminação de impurezas minerais como Na e Ca dispersos na superfície da lama.

Quanto ao tratamento térmico, Liu (2013) realizou a ativação térmica de lama vermelha em varias temperaturas (100-1000°C) e constataram que o maior valor de área superficial da lama vermelha calcinada é alcançado a 400°C. Segundo Garcia (2012), o aumento da área pode ser devido à liberação da estrutura zeolítica presente na lama vermelha. Soma-se ainda o fato de que a água contida no interior dos poros da zeólita só pode ser evaporada acima de 200°C. O contínuo aumento da temperatura resultará na eliminação de moléculas de água que estão localizadas nos poros mais internos. O autor demonstra, que a eliminação total de água zeolítica presente na lama vermelha seca ocorre à 400°C, resultando na total liberação dos poros em relação às zeólitas. Esse fato indica que nessa condição, atinge-se a maior área possível para a referida estrutura. Para temperaturas acima de 400°C, proporcionou o crescimento das partículas, o que resultou na diminuição da área que compõe a superfície da lama vermelha.

Andrade (2015) estudou evolução da área superficial específica à medida em que se eleva a temperatura de ativação para a lama vermelha. Constatou que ao se ativar a lama vermelha a 400°C, a área superficial específica aumenta quando comparada com a lama seca, no entanto, quando submeteu a lama vermelha a uma temperatura de ativação igual ou maior a 600°C, o valor da área superficial reduziu para um valor inferior ao da lama vermelha seca.

5.3.2. Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

As figuras 43, 44 e 45 obtidas por MEV apresentam respectivamente, as análises por energia dispersiva de raios-x dos catalisadores lama vermelha ativada (0,5M, 1M e 2M de HCl), a partir de um ponto específico da amostra, assim podemos determinar a verificação dos elementos químicos presentes no catalisador.

Electron Image
Largura da Imagem: 1.656 mm

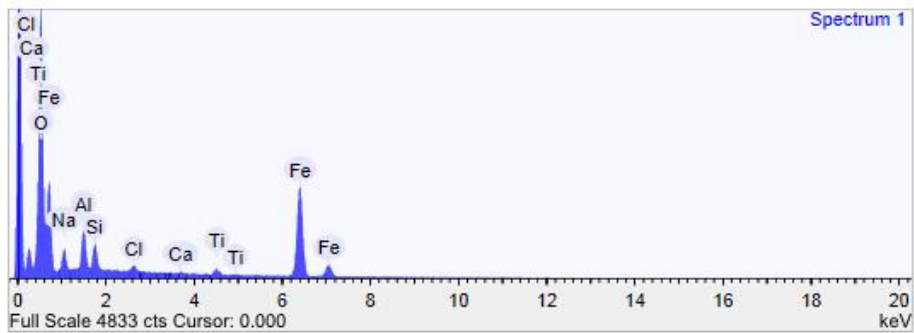
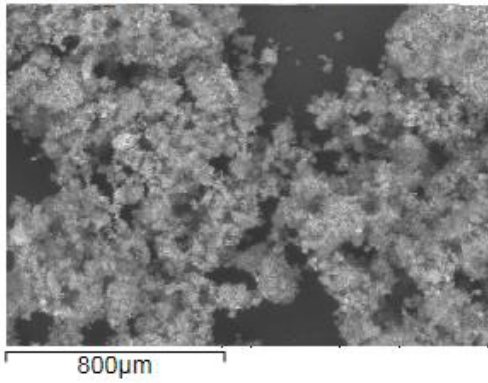


Figura 43: EDX do catalisador lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl).

Eletro imagem
Largura da imagem: 1.656

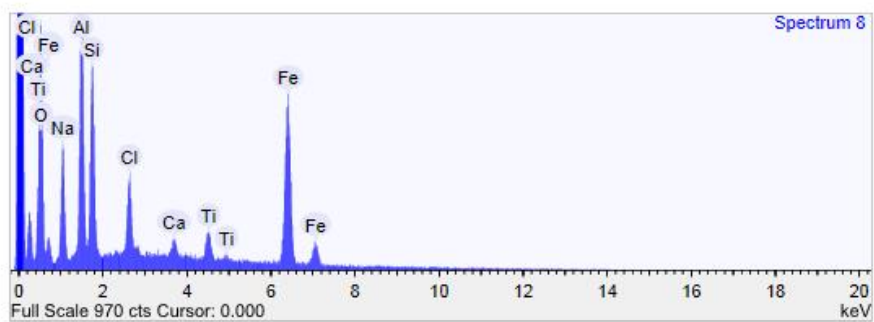
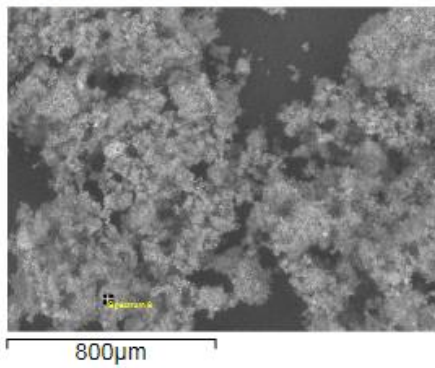


Figura 44: EDX do catalisador lama vermelha ativada (1Molar de HCl).

Eletro Imagem
Largura da Imagem: 4.1 mm

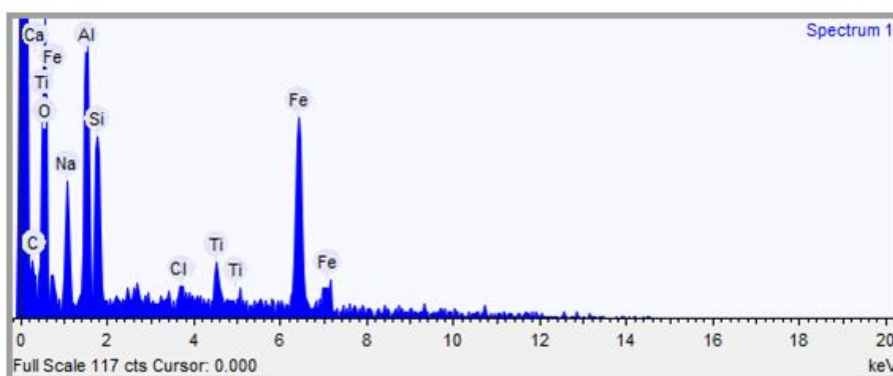
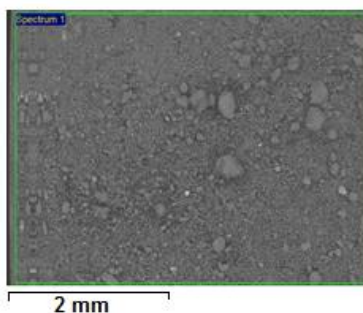


Figura 45: EDX do catalisador lama vermelha ativada (2 Molares de HCl).

As tabelas 11, 12 e 13 abaixo apresentam de forma quantitativa a composição química dos elementos que compõem os catalisadores.

Tabela 11: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (0,5 Molar de HCl).

Elementos	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico
Oxigênio	58,16	0,39	77,58
Ferro	26,63	0,29	10,18
Sódio	5,55	0,22	5,15
Alumino	5,08	0,13	4,02
Silício	2,91	0,11	2,21
Titânio	0,85	0,07	0,38
Cloro	0,62	0,07	0,37
Cálcio	0,2	0,05	0,11

Fonte: Autor

Tabela 12: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (1 Molar de HCl).

Elementos	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico
Oxigênio	42,6	0,69	66,76
Ferro	24,82	0,4	9,1
Aluminio	10,31	0,25	6,69
Sódio	9,5	0,33	5,61
Silício	6,91	0,28	7,47
Titânio	2,06	0,15	1,11
Cloro	2,93	0,14	2,76
Cálcio	0,87	0,11	0,5

Fonte: Autor

Tabela 13: Elementos que compõem a lama vermelha ativada (2 Molar de HCl).

Elementos	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico
Oxigênio	41,57	0,81	46,38
Ferro	24,14	0,65	8,71
Carbono	10,58	0,49	29,03
Alumino	9,34	0,42	6,32
Sódio	6,65	0,5	4,61
Silício	4,75	0,33	2,47
Titânio	2,23	0,33	0,86
Cloro	0,41	0,18	1,37
Calcio	0,33	0,16	0,25

Fonte: Autor

Pode-se observar nas tabelas 11, 12 e 13 que elementos como Fe, Al, Si, O, Na, ainda estão presentes de forma majoritária quando comparados com a lama vermelha in natura, porém nota-se uma leve diminuição na quantidade de Fe nas amostras, bem como, a presença significativa do elemento químico Cloro (Cl) em todas as amostras tratadas quimicamente com uma solução de ácido clorídrico. Ao se comparar tabelas, nota-se que houve o aparecimento de traços de carbono tabela 13 (lama vermelha ativada 2 Molar de HCl), provavelmente está relacionado com formação de sais como carbonato e bicarbonato de sódio.

5.4. BALANÇOS DE MASSA E PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO NA PLANTA PILOTO

5.4.1. Balanços de Massa das reações de Craqueamento

Neste item foram analisados os resultados dos experimentos de craqueamento catalítico da gordura residual, visando comparar a influência da variação de concentração de HCl operado na preparação de catalisador, bem como a variação das porcentagens mássicas de catalisador em relação a quantidade de gordura introduzida no processo. Foi utilizado o princípio da conservação da matéria, para as correntes materiais de entrada e saída do processo, desta forma, pode-se calcular os rendimentos através da equação 4 e compará-los conforme descrito nas tabelas 14 e 15.

$$\text{Rendimento} = \frac{(MPLOs)}{MGe} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, MPLOs é a massa de produto líquido orgânico que sai do sistema e MGe é a massa de gordura residual introduzida na reação de craqueamento.

Tabela 14: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com gordura residual utilizando 10% de catalisador 0,5M, 1M e 2M.

PARÂMETROS	EXPERIMENTO 6 (LAMA VERMELHA 10% À 0,5 MOLAR)	EXPERIMENTO 2 (LAMA VERMELHA 10% À 1 MOLAR)	EXPERIMENTO 3 (LAMA VERMELHA 10% À 2 MOLAR)
Temperatura de craqueamento	550	550	550
Massa de gordura (Kg)	20	20	20
Massa de catalisador (Kg)	2	2	2
Tempo de craqueamento (min)	110	120	120
Temperatura inicial de craq.(°C)	300	406	420
Tempo inicial de craq. (min)	45	40	40
Primeira coleta (°C)	410	454	461
Segunda coleta (°C)	496	529	531
Terceira coleta (°C)	539	538	541
Quarta coleta (°C)	506	490	491
Massa de total de PLO (Kg)	12,3	13,15	8,9
Material de fundo (Kg)	3	2,3	4
Massa de gás gerado (Kg)	3,7	4,55	7,1
Massa de água residual (Kg)	1	0	0
Rendimento em PLO (%)	61,5	65,75	44,5
Rendimento total (%)	80	88,5	79,43

Fonte: Autor

A tabela 14 apresenta os dados dos parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de craqueamento da gordura residual utilizando 10% de catalisador tratado a 0,5M, 1M e 2M. É notável que o catalisador tratado com solução ácida a 1 molar apresentou os melhores rendimentos em PLO e rendimento total, com 65,75% e 88,5% respectivamente. Destaca-se também que a elevação na concentração do ácido no tratamento da lama vermelha utilizada como catalisador influenciou negativamente nos rendimentos dos produtos finais no processo, que pode ser observado no experimento 3 realizado com 10% de catalisador a 2M, que apresentou apenas 50% de rendimento em PLO.

Na tabela 15 a seguir, podem-se observar os dados obtidos dos experimentos realizados com o catalisador produzido a partir da lama vermelha tratada com solução de ácido clorídrico à 1 molar, variando-se apenas as proporções de massa de catalisador utilizado em 5%, 10% e 15%. Pelos resultados apresentados na tabela 15 é possível evidenciar a eficiência do catalisador no processo de craqueamento no que tange a conversão da biomassa em PLO, onde o experimento 5, realizado com 15% de catalisador à 1M apresentou 90% de rendimento total, muito superior ao experimento 4 com 5% de catalisador.

Tabela 15: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com gordura residual utilizando 5%, 10% e 15% de catalisador a 1M.

PARÂMETROS	EXPERIMENTO 4 (LAMA VERMELHA 5% À 1 MOLAR)	EXPERIMENTO 2 (LAMA VERMELHA 10% À 1 MOLAR)	EXPERIMENTO 5 (LAMA VERMELHA 15% À 1 MOLAR)
Temperatura de craqueamento	550	550	550
Massa de gordura (Kg)	20	20	20
Massa de catalisador (Kg)	1	2	3
Tempo de craqueamento (min)	100	120	120
Temperatura inicial de craq.(°C)	410	406	460
Tempo inicial de craq. (min)	38	40	50
Primeira coleta (°C)	410	454	492
Segunda coleta (°C)	496	529	559
Terceira coleta (°C)	539	538	542
Quarta coleta (°C)	506	490	511
Massa de total de PLO (Kg)	10	13,15	13
Material de fundo (Kg)	2,8	2,3	2
Massa de gás gerado (Kg)	2,6	4,55	5
Massa de água residual (Kg)	4,6	0	0
Rendimento em PLO (%)	50	65,75	65
Rendimento total (%)	61,7	88,5	90

Fonte: Autor

Analisando e comparando os dados apresentados nas tabelas 14 e 15, ratificando que foram mantidas constantes apenas as variáveis de processo como temperatura de craqueamento a 550°C, e massa de gordura introduzida no reator por experimento que foi de 20 Kg, verificou-se que o experimento 5, o qual se utilizou 15% de catalisador lama vermelha ativada a um 1 molar de HCl, apresentou o maior rendimento com cerca de 90%, considerando a soma do produtos, líquido (PLO) e os gases não condensados, apresentando também a maior temperatura inicial de craqueamento de aproximadamente 460 °C, cerca de 10% a 53% maiores que os demais, comportamento que esta relacionado a uma presença maior de material sólido no processo além de maior deposição de material sobre o sensor de temperatura, o que dificulta a difusão térmica e a leitura pelo sensor. Em contrapartida, o experimento 4, o qual foi utilizado a menor quantidade do catalisador, apresentou o menor rendimento 61,7% e a menor temperatura inicial de craqueamento, destacando-se negativamente por uma maior cogeração de água no processo de craqueamento.

Destaca-se na tabela também o experimento 3 (10% de lama vermelha m/m a 2 molares de HCl), o qual apresentou a menor conversão de gordura em produto líquido orgânico (PLO), porém apresentou a maior formação de gases não condensados e acroleína, expondo uma deficiência do catalisador no que tange ao mecanismo de descarboxilação e a descarbonilação. Segundo o mecanismo proposto por Parshall e Ittel (1992) (Mecanismo de transferência de hidrogênio beta) o tamanho das cadeias formadas no processo de degradação dos triglicerídeos depende diretamente da composição do triglicerídeo e do catalisador utilizado na reação. O autor propõe que o hidrogênio disposto 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, 2 eliminações betas sequenciais e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e uma molécula de acroleína.

As figuras 46, figuras 47 e figura 48 apresentam os gráficos comparativos entre os rendimentos em PLO, rendimentos total e as temperaturas iniciais de craqueamento respectivamente.

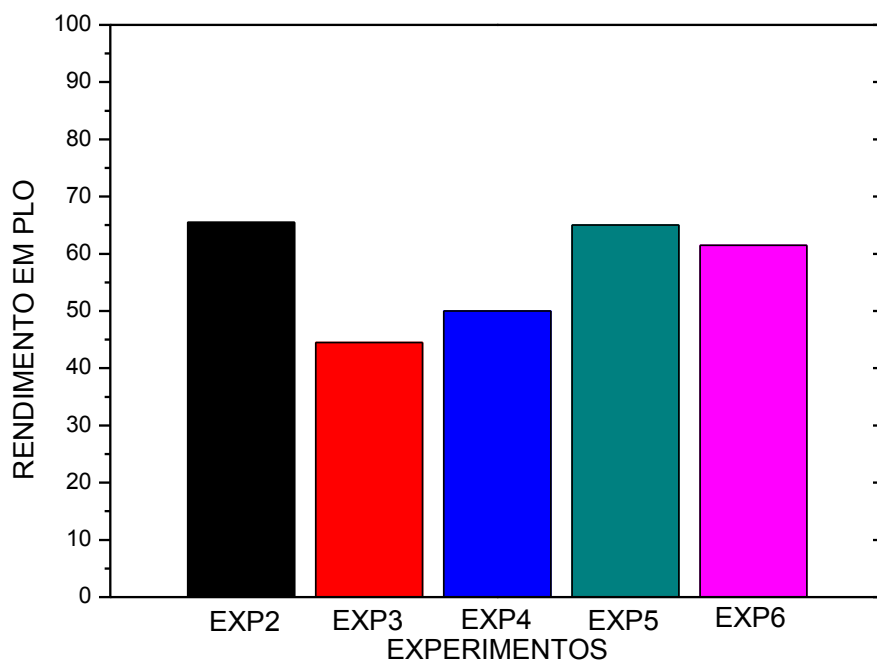


Figura 46: Gráfico dos rendimentos em PLO dos experimentos de craqueamento.

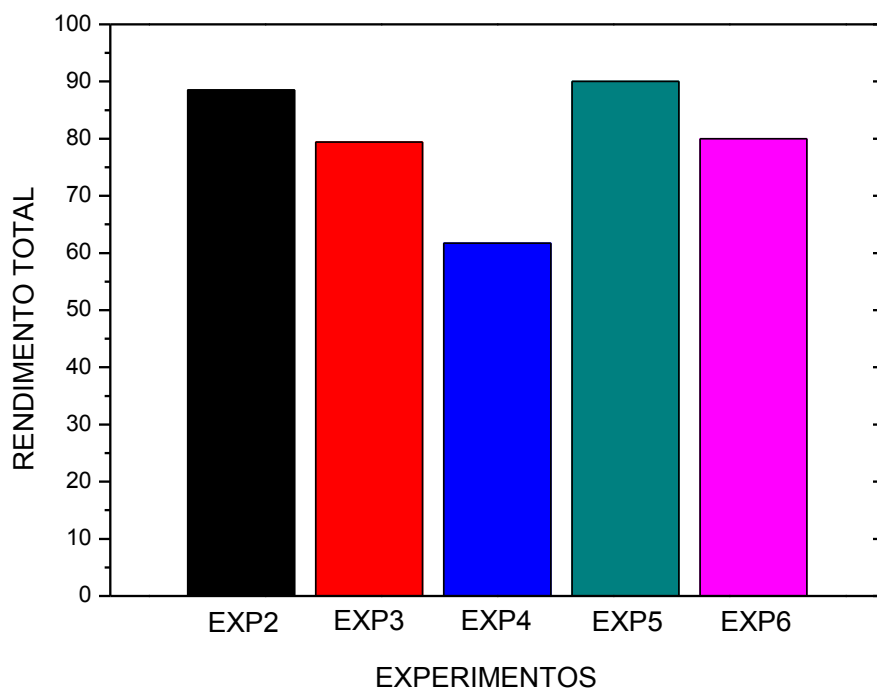


Figura 47: Gráfico dos rendimentos totais dos experimentos de craqueamento.

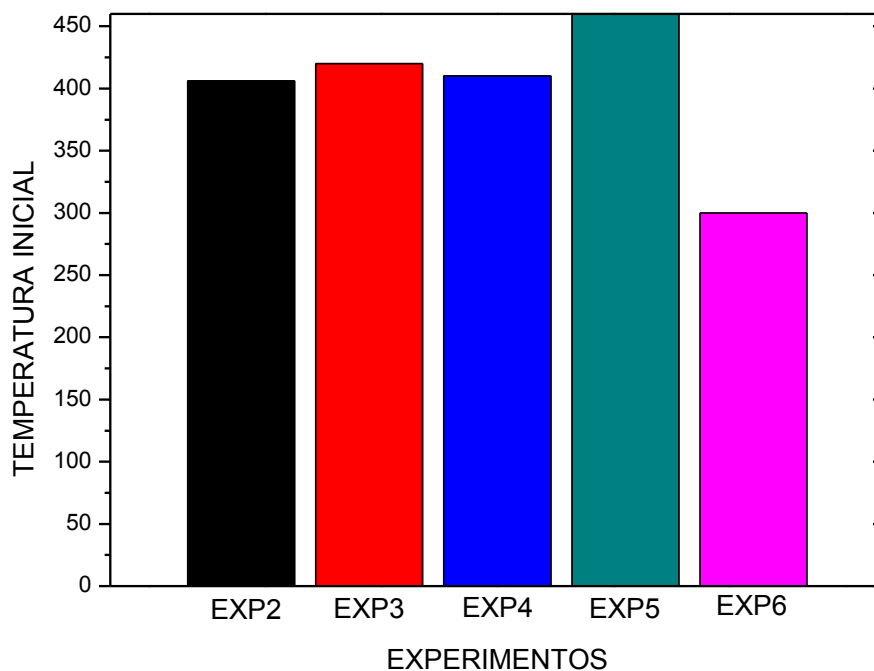


Figura 48: Gráfico das temperaturas iniciais dos experimentos de craqueamento.

Cabe salientar, que ao se observar a figura 48 nota-se que o experimento 6 apresentou uma temperatura inicial de degradação das moléculas de triglicerídeos de aproximadamente 35% menor do que os demais experimentos, iniciando à 300°C, fato pode estar relacionado com a maior alcalinidade do catalisador ou a não eliminação de impurezas devido a baixa concentração de HCl utilizada na sintetização do catalisador. Este comportamento pode ser observado no estudo realizado por Mota 2013, onde o autor utilizou lama vermelha como catalisador nas proporções 10% m/m, 15% m/m e 20% m/m no processo de craqueamento do óleo de palma, no qual utilizou 50 kg de matéria prima por experimento e apresentou respectivamente os resultados das temperaturas iniciais de craqueamento 292°C, 121°C e 157°C.

5.5. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSICIONAIS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS APÓS CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

Na Tabela 15 apresentada abaixo se pode observar os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas nos produtos líquidos orgânicos após a reação de craqueamento, salientando que todos os experimentos apresentaram especificamente 4 pontos de coleta, o ponto 1 recolhido com 20 minutos após o início da reação de craqueamento e/ou início da condensação do PLO, o ponto 2 coletado após 40 minutos do início da reação, o ponto 3 coletado com 60 minutos e o ponto 4 aos 80 minutos, totalizando 20 amostras, e assim comparando-os com os resultados estipulados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) (tabela 16).

Tabela 16: Resultados das análises físico-químicas realizadas nos produtos (PLO) obtidos da reação de craqueamento catalítico.

PARÂMETROS	Experimento 2				Experimento 3				Experimento 4				Experimento 5				Experimento 6			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Densidade g/cm³	0.8201	0.8129	0.7819	0.7798	0.8497	0.8368	0.8202	0.7951	x	0.8019	0.7792	0.8044	0.7865	0.7794	0.7913	0.8016	0.8184	0.8097	0.7799	0.7903
Viscosidade cSt	15,989	14,712	9,997	6,644	13,515	14,216	10,364	9,953	x	13,879	10,991	10,013	15,856	12,478	6,890	5,172	16,201	14,744	10,009	11,112
Índice de acidez mg KOH/g	149,25	118,21	25,85	19,34	165,16	119,08	42,99	20,16	x	133,42	107,53	28,78	129,50	79,43	48,66	18,35	149,5	97,11	21,89	11,3

Fonte: Autor

x: Dados não determinados

Tabela 17: Parâmetros físico-químicos estabelecidos pela ANP para derivados do petróleo.

PARÂMETROS	Querosene	Diesel
Densidade g/cm³	0.77 - 0.83	0,82 - 0,85
Viscosidade cSt	8	2,0 - 4,5
Índice de acidez mg KOH/g	Máx 0,015	Anotar

Analisando os resultados das análises físico-químicas realizadas nos PLOs e apresentados na tabela 16, pode-se observar que o parâmetro densidade em todos os pontos descritos apresentaram valores tangentes aos estipulados pelas normas da ANP para o petróleo e derivados de petróleo oscilando entre $0,7798 \text{ g/cm}^3$ no ponto 4 do experimento 2, a $0,8497 \text{ g/cm}^3$ no ponto 1 do experimento 3 .

Observa-se também que a propriedade viscosidade cinemática dos experimentos apresentaram valores acima dos estipulados pela norma da ANP, com exceção dos pontos 3 e 4 do experimento 5, e ponto 4 do experimento 2, que apresentaram valores de 6,89 cSt, 5,172 cSt e 6,644 cSt respectivamente, que são próximos aos valores estabelecidos pelo órgão normativo. Quando contrapomos os resultados obtidos nos experimentos com trabalhos encontrados na literatura, os quais utilizaram como matéria prima a gordura residual no processo de produção de biocombustíveis, observa-se que os valores encontrados estão consoantes, como no estudo elaborado por Almeida (2015) que realizou o craqueamento catalítico de gordura residual de caixas de gordura, utilizando lama vermelha calcinada a 1000°C nas proporções 5% m/m, 10% m/m e 15% m/m, e obteve as viscosidades 10,96 cSt, 10,083 cSt e 13,43 cSt respectivamente.

Nota-se também que ao se comparar os dados das viscosidades cinemáticas dos 5 experimentos por pontos de coleta, verifica-se que este parâmetro tende a ser mais elevado nos produtos líquidos orgânicos (PLOs) coletados nos primeiros 40 minutos de reação de craqueamento e diminuindo significativamente no decorrer do processo.

Com relação ao índice de acidez, observou-se que esta propriedade apresentou de forma geral valores elevados, como por exemplo, no ponto 1 (20 minutos) do experimento 2 (10% de catalisador 1M de HCl), com 165,16 mg KOH/g, o que corrobora a efetivação da reação de craqueamento, porém, gerando produtos com índices de acidez muito a cima dos estipulados pela ANP para o diesel do petróleo.

Um fato importante há se destacar ao se observar a tabela 16, é quanto à variação do índice de acidez em relação ao tempo de coleta (ponto de coleta) após o início do craqueamento, nota-se que os índices de acidez apresentam valores muito elevados nos 40 minutos iniciais de reação, ou seja, nos pontos de coleta 1 e 2 de todos os experimentos, ratificando uma maior produção/conversão de triglicérides em compostos oxigenados e ácidos carboxílicos no início da reação de craqueamento catalítico. Seguido por uma redução efetiva da acidez dos produtos nos pontos 3 e 4, dando ênfase para o experimento 5, o qual foi utilizado o catalisador lama vermelha ativada na proporção de 15% m/m e se obteve PLOs com índices de acidez 48,66

KOH/g e 18,35 KOH/g respectivamente, índices menores do que os apresentados por Ratton (2012) que realizou o craqueamento a 480°C de gordura residual em escala de bancada, e Mota (2012) que estudou o craqueamento do óleo de palma bruto em escala piloto, utilizando a lama vermelha in natura como catalisador, nas pro porções de 5% m/m, 10% m/m, 15% m/m e 20% m/m e obteve produtos com índices de 3,00 mg KOH/g, 83,90 mg KOH/g, 62,90 mg KOH/g e 51,37 mg KOH/g, respectivamente.

Almeida (2015) que realizou o craqueamento da gordura residual caixas de gordura em escala piloto, utilizando lama vermelha tratada termicamente nas proporções 5 % m/m, 10% m/m e 15% m/m e obteve produtos com acidez de 84.656 mg KOH/g, 84.890 mg KOH/g e 109.55 mg KOH/g, respectivamente. Na figura 49 abaixo pode observar de forma quantitativa a variação dos índices de acidez dos experimentos realizados, nota-se a expressiva redução da acidez dos produtos líquidos orgânicos a partir do ponto 3 que representa a o material extraído após 60 minutos do início da reação de quebra das moléculas de triglicerídeos da gordura residual.

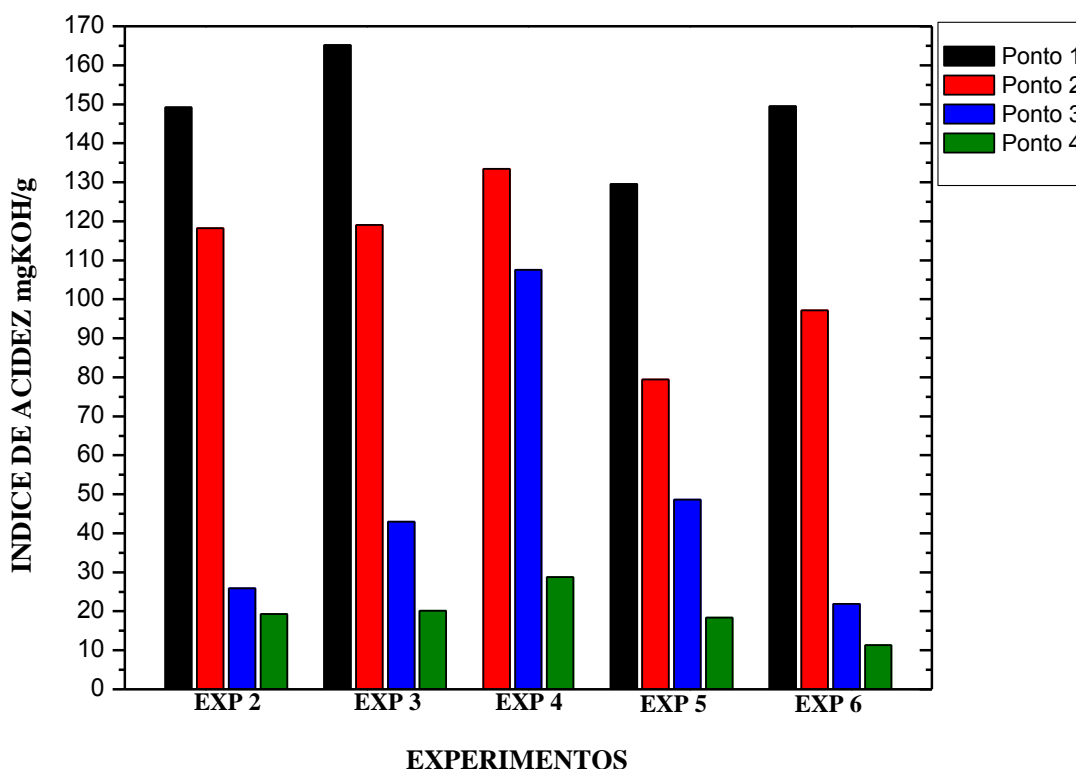


Figura 49: Gráfico dos índices de acidez dos PLOs por ponto de coleta.

5.6. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS QUANTITATIVAS E QUALITATIVAS DAS FRAÇÕES DE BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS NO PROCESSO DE DESTILAÇÃO FRACIONADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

Com o objetivo principal de desenvolver o estudo das composições e das características das frações finais dos produtos líquidos orgânicos, realizou-se os experimentos de destilação fracionada em escala de bancada dos PLOs produzidos a partir do processo de craqueamento termocatalítico da gordura residual proveniente das caixas de retenção do restaurante universitário da UFPA (Universidade Federal do Pará).

5.6.1. Parâmetros de processo

A tabela 18 abaixo apresenta os parâmetros operacionais utilizadas nos experimentos de destilação fracionada de todos PLOs obtidos na etapa de craqueamento termocatalítico, bem como, apresenta também os parâmetros quantitativos referentes ao cada material destilado.

Tabela 18: Parâmetros operacionais e resultados dos processos de destilação em escala de bancada.

PARÂMETROS	EXPERIMENTO 2				EXPERIMENTO 3				EXPERIMENTO 4			EXPERIMENTO 5				EXPERIMENTO 6			
	1	2	3	4	1	2	3	4	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Ponto de coleta																			
Massa da amostra (g)	401,8	404,0	402,4	401,8	405,9	402,3	400,9	400,8	401,9	401,9	400,9	399,7	399,9	401,3	403,5	395,5	401,2	406,5	400,3
Temperatura inicial (°C)	33	33	32	33	31	32	33	34	33	33	32	34	32	33	33	32	32	32	31
Gotejamento (°C)	69	45	40	50	41	37	44	51	58	54	52	59	62	58	51	51	72	56	49
Temperatura final (°C)	300	302	307	328	299	306	312	322	332	345	352	314	309	358	356	306	306	308	320
Massa (45 -175°C) (g)	59,91	29,34	75,52	85,70	63,56	32,41	59,54	97,89	18,80	50,45	50,43	23,69	38,58	26,48	56,80	22,61	18,21	18,60	32,30
Massa (175 - 235°C) (g)	35,65	28,97	62,33	68,55	75,08	44,60	47,91	72,72	43,30	58,38	61,21	24,95	45,31	33,01	46,98	26,34	25,68	34,60	38,01
Massa (235-305°C) (g)	65,16	100,80	147,08	158,49	89,29	107,60	110,66	126,57	74,49	123,87	105,40	74,17	87,92	63,55	88,03	53,31	42,68	75,11	79,90
Massa (>305°C) (g)	0,00	0,00	0,00	44,12	0,00	0,00	118,34	70,83	123,80	104,65	95,20	8,79	19,47	233,31	185,39	0,00	15,00	12,00	43,48
Massa de água (g)	163,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Material de fundo (g)	218,68	217,82	97,06	22,24	161,82	197,00	50,56	19,91	129,20	58,14	31,22	237,81	181,89	15,01	10,23	278,77	280,43	249,20	185,15
Massa de gás (g)	22,41	27,08	20,43	22,69	16,18	20,69	13,90	35,65	12,31	6,41	14,44	30,26	26,72	29,92	16,05	14,49	19,20	16,99	21,41
Rendimento frações (%)	40,00	39,38	70,80	88,81	56,30	45,88	83,92	91,81	64,79	83,94	77,88	32,93	47,83	88,80	94,18	25,85	25,31	34,52	48,41
Rendimento (%)	45,58	46,09	75,88	94,46	60,14	51,03	87,39	95,03	67,85	85,53	92,21	40,50	54,51	96,26	97,46	29,52	30,10	38,70	53,74

Fonte: Autor

Analisando os dados apresentados pela tabela 18, observa-se o comportamento das amostras no que tange as temperaturas iniciais de gotejamento, relativamente baixas, variando entre a mínima de 37°C no ponto 2 do experimento 3 até a máxima de 72°C no ponto 2 do experimento 6. A temperatura média para início do gotejamento nos experimentos foi de 52°C, esse comportamento pode estar relacionado a presença ímpar de hidrocarbonetos de cadeias curtas C₅H_n a C₉H_n e de outros compostos voláteis como triclorometano, o qual possui ponto de ebulição próximo a 60°C.

Quanto ao parâmetro temperatura final de destilação, nota-se que todos os experimentos apresentaram temperaturas finais elevadas no topo da coluna de destilação, ressaltando os pontos 3 e quatro 4 do experimento 5, o qual utilizou 15% de catalisador m/m, que apontaram temperaturas a cima de 355°C, indicando a presença de hidrocarbonetos de cadeias longas.

Outra característica importante que se pode destacar observando a tabela 17 é no tange a massa de gás gerado nas destilações, logrando valores em massa de até 29,92 gramas no ponto 3 do experimento 5. Cabe salientar que, as destilações realizadas nos PLOs provenientes dos experimentos executados com uma quantidade mais elevada de catalisador m/m, apresentaram maior cogeração de gases não condensáveis, indicando que o catalisador atuou de forma efetiva e seletiva no processo de craqueamento. Tal afirmação se expõe mais evidente quando observamos o parâmetro rendimento, onde os pontos 3 e 4 do experimento 5 apresentaram rendimentos de 96,26% e 97,46% respectivamente.

Cabe enfatizar, que os rendimentos em frações líquidas de todos os experimentos de destilação, apresentaram significativa elevação nos pontos 3 e 4, ou seja, nos PLOs coletados a partir de 60 minutos e 80 minutos de craqueamento em cada experimento, indicando que esse material apresenta uma mistura de hidrocarbonetos com melhores propriedades. Na figura 50 pode-se observar este comportamento.

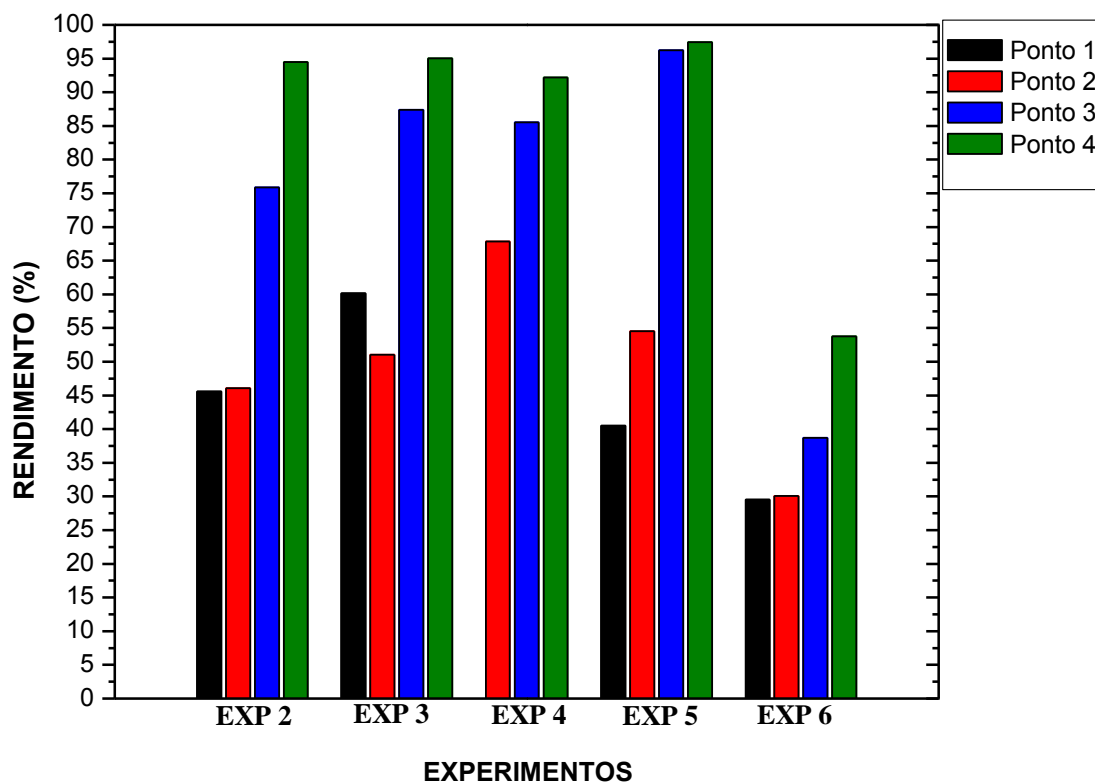


Figura 50: Gráfico dos rendimentos no processo de destilação.

5.6.2. Propriedades Físico-Químicas

As Tabelas 19, 20, 21, 22 e 23 apresentam os resultados das análises físico-químicas dos biocombustíveis obtidos na etapa de destilação fracionada por pontos de coleta, deste modo, facilitando a visualização das mudanças nas características físico-químicas dos PLOs produzidos em diferentes etapas do processo de craqueamento. As destilações foram realizadas em escala de bancada no laboratório de processos de separação térmica (THERMITEK/UFPA).

Tabela 19: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 1 molar).

EXPERIMENTO 2					
Ponto de coleta	Frações	PARÂMETROS			
		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Refração
1 (20 min)	Gasolina	0,7554	0,7346	106,1076	1,4
	Querosene	0,861	2,322	209,5973	1,422
	Diesel leve	0,8441	3,69	146,8342	1,433
2 (40 min)	Gasolina	0,7562	0,7835	271,3491	1,409
	Querosene	0,8428	2,875	160,7319	1,424
	Diesel leve	0,8397	4,1281	140,2817	1,443
3 (60 min)	Gasolina	0,7506	0,8012	17,8849	1,416
	Querosene	0,7917	1,5184	16,3385	1,432
	Diesel leve	0,8034	2,3505	15,613	1,44
4 (80 min)	Gasolina	0,7137	0,7986	20,4917	1,418
	Querosene	0,8017	1,351	13,619	1,437
	Diesel leve	0,8242	2,4372	11,6054	1,449

Fonte: Autor

Ao analisar a tabela 19 de biocombustíveis referentes ao processo de craqueamento com 10% m/m de catalisador lama vermelha a 1 molar, observa-se inicialmente que o parâmetro densidade em todos os pontos de coletas e faixas de temperatura, apresentaram valores próximos às normas da ANP para o querosene (0,77-0,83) e diesel (0,82-0,85), com exceção dos valores no ponto de coleta 1 e 2 na faixa de temperatura do querosene, que se encontraram acima dos limites determinados pela ANP N° 37 de 1/12/2009-DOU 2/12/2009, para querosene derivado de petróleo. O parâmetro viscosidade cinemática apresentou, de forma geral, valores bem abaixo dos limites estabelecidos pela norma vigente que estabelece um limite de 8 cSt (querosene) como, por exemplo, 1,351 cSt na faixa do querosene do ponto 4.

O parâmetro índice de acidez dos biocombustíveis apresentou decréscimo acentuado a partir da destilação do ponto 3, que representa o material coletado acima de 40 minutos do início da reação de craqueamento, e acentuando a redução no ponto 4, onde se obteve o valor de 11,60 mg de KOH/g de óleo, para o diesel leve. Cabe salientar que os índices de acidez do experimento 2 estão elevados, porém tangentes, quando comparados com os valores apresentados por Almeida (2015) que realizou o craqueamento da gordura residual de caixas de gordura utilizando lama vermelha 10%

m/m como catalisador, e apresentou resultados nos índices de acidez dos biocombustíveis 70,203 mg de KOH/g de óleo, para o diesel leve.

Tabela 20: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 2 molar).

EXPERIMENTO 3					
Ponto de coleta	Frações	PARÂMETROS			
		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Refração
1 (20 min)	Gasolina	0,8222	0,9485	202,8137	1,411
	Querosene	0,874	2,7796	215,1407	1,434
	Diesel leve	0,8531	4,7646	152,2523	1,445
2 (40 min)	Gasolina	0,816	0,6669	76,8391	1,373
	Querosene	0,8483	1,9654	155,8505	1,433
	Diesel leve	0,8462	3,6076	129,9499	1,442
3 (60 min)	Gasolina	0,7727	0,8087	23,0079	1,425
	Querosene	0,8228	2,5332	56,6846	1,457
	Diesel leve	0,8316	3,941	41,0972	1,463
	Diesel pesado	0,854	3,9281	15,9177	1,471
4 (80 min)	Gasolina	0,7541	0,7924	19,5124	1,42
	Querosene	0,7675	1,9936	15,3222	1,452
	Diesel leve	0,817	3,0269	19,6029	1,461
	Diesel pesado	0,8589	3,8452	13,2135	1,474

Fonte: Autor

Analisando a tabela 20 referente ao processo de craqueamento com 10% m/m de catalisador lama vermelha a 2 molar, nota-se que o parâmetro densidade em todos os pontos de coletas e faixas de temperatura aumentaram sensivelmente em relação ao experimento anterior, apresentando também valores próximos às normas da ANP. O parâmetro viscosidade cinemática dos biocombustíveis apresentaram um ligeiro aumento, este fato deve estar relacionado com o aumento da concentração de ácido clorídrico no tratamento do catalisador, que proporcionou à reação de craqueamento uma rota para síntese do biocombustível mais seletiva para a geração de cadeias de hidrocarbonetos maiores, explicando a maior geração de combustíveis na faixa de temperatura a cima de 305°C.

O parâmetro índice de acidez apresentou também o mesmo comportamento do experimento anterior, mostrando uma redução significativa da acidez após 40 minutos

de reação de craqueamento, com o valor máximo de 215,14 mg de KOH/g de óleo no ponto 2 na faixa do querosene, e o mínimo de 13,21 mg de KOH/g de óleo, para o diesel pesado no ponto 4 de coleta.

Tabela 21: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 5% a 1 molar).

EXPERIMENTO 4					
Ponto de coleta	Frações	PARÂMETROS			
		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Refração
2 (40 min)	Gasolina	0,7394	0,7664	75,7938	1,421
	Querosene	0,8352	1,7642	197,7117	1,441
	Diesel leve	0,8312	4,192	79,2643	1,465
3 (60 min)	Gasolina	0,7105	0,5349	44,7078	1,408
	Querosene	0,8184	1,863	135,7804	1,435
	Diesel leve	0,8173	3,3719	95,6549	1,45
4 (80 min)	Gasolina	0,6909	0,7047	28,7149	1,402
	Querosene	0,7878	1,3904	41,9728	1,441
	Diesel leve	0,8413	2,334	20,414	1,452
	Diesel pesado	0,8987	6,1477	15,842	1,469

Fonte: Autor

A tabela 21 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas nos biocombustíveis obtidos na destilação dos PLOs do experimento 4, o qual foi executado com 5% de catalisador m/m. Observa-se que não ocorreram mudanças significativas nos parâmetros densidade e viscosidade quando comparado com os resultados anteriores. Quanto ao parâmetro índice de acidez, nota-se que houve um significativo aumento acidez dos combustíveis fracionados no ponto de coleta 3, justificado pela diminuição da quantidade de catalisador utilizado no experimento, tendo em vista que, a alcalinidade moderada da lama vermelha tratada com a solução de 1 molar de HCl (Ph±8,0) utilizada nos processos de craqueamento catalítico, influenciam diretamente no acidez do produto final.

Destaca-se também, que o experimento 4 não apresentou resultados no ponto de coleta 1, gerando unicamente água, este ocorrido está relacionado com a matéria prima utilizada no processo de craqueamento, no qual a gordura continha uma presença elevada de água na composição, devido ser a ultima fração de matéria prima armazenada na ocasião do experimento.

Tabela 22: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 15% a 1 molar).

EXPERIMENTO 5					
Ponto de coleta	Frações	PARÂMETROS			
		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Refração
1 (20 min)	Gasolina	0,7326	0,6112	145,8111	1,398
	Querosene	0,8005	1,7402	131,5654	1,435
	Diesel leve	0,8193	5,0256	129,9403	1,441
2 (40 min)	Gasolina	0,7344	0,6221	137,3308	1,401
	Querosene	0,7957	1,6198	132,7714	1,422
	Diesel leve	0,8139	4,7326	150,0683	1,445
3 (60 min)	Gasolina	0,7207	0,6421	36,9663	1,396
	Querosene	0,7916	1,7266	60,7662	1,422
	Diesel leve	0,8158	4,1666	34,3884	1,444
	Diesel pesado	0,8397	6,1298	31,5257	1,458
4 (80 min)	Gasolina	0,7802	0,5143	9,4919	1,408
	Querosene	0,7857	1,3872	15,893	1,439
	Diesel leve	0,8094	3,6247	11,3742	1,457
	Diesel pesado	0,837	6,4289	9,3079	1,493

Fonte: Autor

Na tabela 22 acima, podemos observar os resultados das análises físico-químicas realizadas nos combustíveis destilados dos PLOs gerados no processo de craqueamento da gordura residual com 15% de catalisador lama vermelha 1 molar de HCl. Nota-se que, com o aumento na quantidade de catalisador, ocorreu uma ligeira diminuição nas densidades dos biocombustíveis finais, proporcionando uma melhor para os produtos, haja vista que todos os pontos apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pelas normas ANP N° 37 de 1/12/2009-DOU 2/12/2009 para o querosene e ANP N° 65 de 9/12/2011-DOU 12/12/2011 para diesel de petróleo. As viscosidades, como nos experimentos anteriores apresentaram valores abaixo dos limites estabelecidos, bem como o parâmetro índice de acidez que apresentou o mesmo comportamento regressivo, corroborando a diminuição da acidez dos biocombustíveis a partir do ponto 3 de coleta (>40 minutos).

A utilização de 15% m/m de catalisador proporcionou um aumento considerável na geração de hidrocarbonetos de cadeias longas, corroborado pelos resultados mostrados na tabela 17, onde se obteve rendimento de 296,86 gramas de biocombustível destilado na faixa do diesel por 401,3 gramas de PLO utilizado no processo.

Tabela 23: Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 0,5 molar).

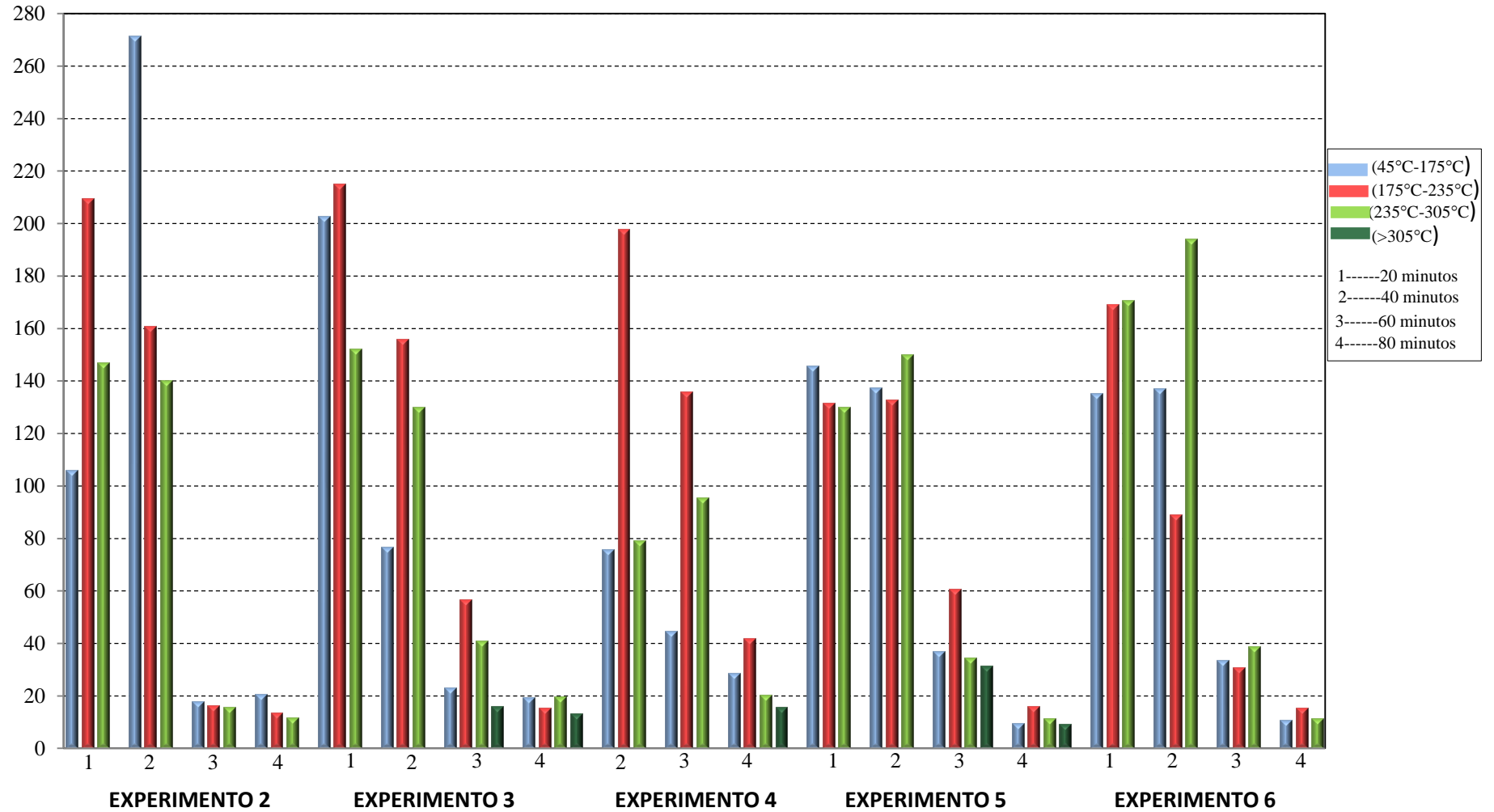
EXPERIMENTO 6					
Ponto de coleta	Frações	PARÂMETROS			
		Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Refração
1 (20 min)	Gasolina	0,7614	0,6475	135,2034	1,392
	Querosene	0,8321	1,6786	169,1083	1,425
	Diesel leve	0,8632	4,5168	170,8146	1,443
2 (40 min)	Gasolina	0,7594	0,6607	137,0051	1,398
	Querosene	0,8491	1,672	88,8884	1,431
	Diesel leve	0,8473	3,9981	194,0211	1,442
3 (60 min)	Gasolina	0,7519	0,6425	33,6152	1,392
	Querosene	0,7898	1,4182	30,8647	1,435
	Diesel leve	0,8071	3,9915	38,7627	1,447
4 (80 min)	Gasolina	0,7087	0,7986	10,8016	1,409
	Querosene	0,8084	1,9574	15,2499	1,446
	Diesel leve	0,8312	3,4842	11,4271	1,465

Fonte: Autor

A tabela 23 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas nos biocombustíveis obtidos da destilação do PLO (lama vermelha 10% a 0,5 molar), nota-se que com a diminuição na concentração de solução ácida utilizada no tratamento químico do catalisador, e conseqüente aumento em sua alcalinidade, não proporcionou melhoria na eficiência e características dos biocombustíveis obtidos, corroborado pelo baixo rendimento e não surgimento de biocombustíveis nas faixas de temperatura a cima de 305°C.

A figura 51 a seguir, mostra de forma comparativa a variação do índice de acidez por ponto de coleta, em todas as faixas de temperaturas.

ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)



EXPERIMENTOS

Figura 51: Gráfico da variação do índice de acidez dos biocombustíveis.

5.6.3. Cromatografia dos biocombustíveis

Com o objetivo de ratificar a produção dos biocombustíveis gerados no processo de craqueamento em escala piloto da gordura residual proveniente de caixas de gorduras, foram realizadas as análises de cromatografia gasosa (GC-MS) nas frações obtidas na etapa de destilação. Devido a grande quantidade de material, inicialmente foram utilizadas as frações destiladas nas faixas de temperatura da gasolina (45°C-175°C) e do querosene (175°C-235°C), totalizando 38 amostras.

A separação e identificação de todos os compostos químicos presentes nas amostras foi realizada por CG-MS usando um cromatógrafo a gás Agilent-Technologies Modelo CG-7890B acoplado a um espectrômetro de massas modelo MS-5977^a. A partir dos resultados das cromatografias obtidas, pôde-se fazer a avaliação quantitativa e qualitativa da natureza química dos compostos presentes na amostra.

As tabelas 24, 26, 28, 30, 32 e 34 apresentam como dados os picos presentes nas amostras, tempos de retenção de cada substância, composto presente na amostra, a fórmula química ou linear do composto presente e a composição em porcentagem do composto que apresentou maior probabilidade de estar presente na amostra de CG-MS analisada.

Na figura 52 encontra-se o cromatograma da gasolina obtida no processo de destilação do ponto de coleta 1 (20 minutos) do experimento 2 (10% de catalisador 1 molar).

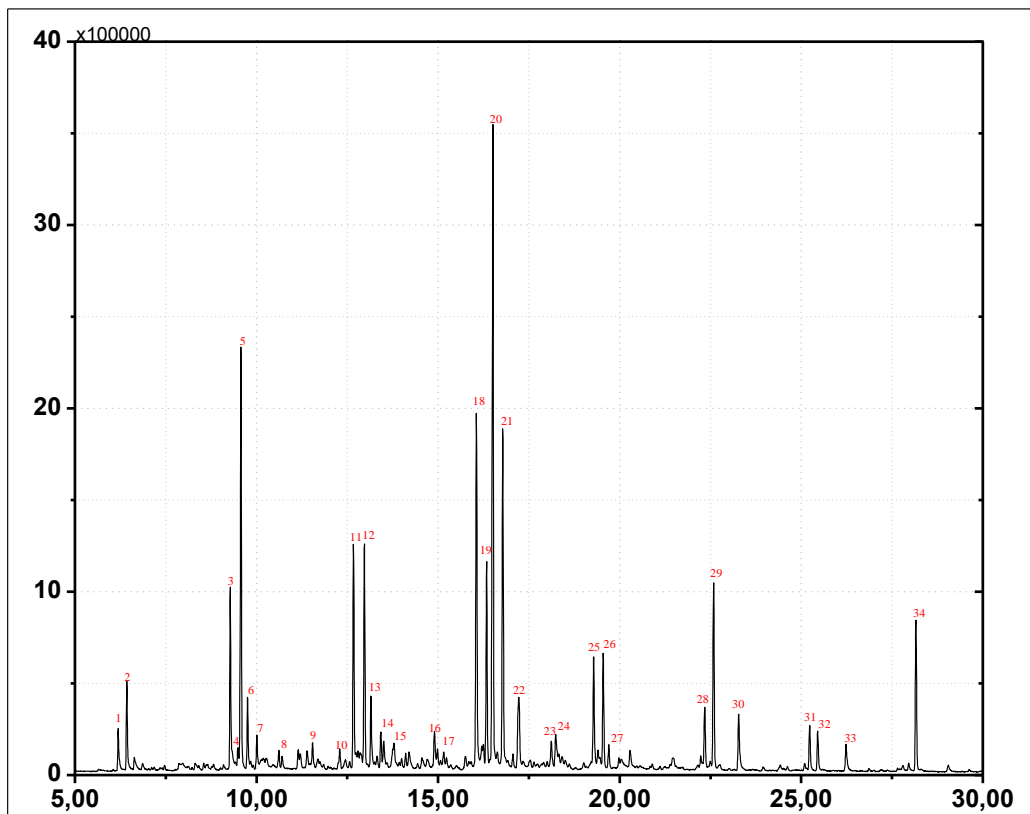


Figura 52: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).

Observando o gráfico, nota-se a presença de vários picos indicativos de uma elevada quantidade de substâncias presentes na amostra analisada, totalizando 34 picos significativos. A tabela 24 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, fórmulas moleculares/lineares e tempo de retenção.

Tabela 24: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	6,192	1-Octene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	0,99
2	6,430	Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	1,92
3	9,280	1-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	4,34
4	9,488	4-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,52
5	9,574	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	9,57
6	9,755	2-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1,71
7	10,012	cis-2-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,72
8	11,151	Cyclopentene, 1-butyl	C_9H_{16}	0,20
9	11,546	1-Pentadecyne	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0,60
10	12,296	Spiro[4,4]non-1-ene	C_9H_{14}	0,62
11	12,673	1-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	5,14
12	12,973	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	5,30
13	13,153	4-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,89
14	13,426	cis-3-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0,81
15	13,504	5-Norbornane-2-carboxaldehyde	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	0,69
16	13,786	4,6-Decadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,15
17	14,902	Butylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0,71
18	16,059	1-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	8,79
19	16,339	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	4,71
20	16,511	5-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	16,15
21	16,784	3-Undecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	8,00
22	17,227	1-Pentylcyclopentene	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	2,63
23	18,120	3-Pentyl-1-cyclohexene	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$	0,76
24	18,242	Pentylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0,81
25	19,286	1-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	3,03
26	19,550	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2,89
27	19,702	4-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,62
28	22,344	1-Tridecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	1,75
29	22,590	Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	4,55
30	23,279	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C_8H_{14}	1,81
31	25,234	1-Tetradecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	1,12
32	25,455	Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0,98
33	26,235	Cyclohexene,1-(2-propenyl)	C_9H_{14}	0,90
34	28,161	Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	3,59

(%): Composição em área

A tabela acima apresenta os resultados do cromatograma da gasolina (45°C-175°C) obtidos no processo de craqueamento da gordura residual com o catalisador lama vermelha ativado com uma solução concentrada de HCl à 1 molar (Experimento 2). Nota-se que o material, apresenta em sua composição grande quantidade de

hidrocarbonetos com carbonos na faixa do C₈-C₁₅, na forma de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, os quais são os principais componentes presentes nas frações destiladas do petróleo segundo Farah, (2012). Destaca-se que o material apresentou 38,35% da composição em hidrocarbonetos C₁₂. A tabela 25 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na tabela 24.

Tabela 25: Composição da gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 1).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	33,51
Olefínicos	57,33
Naftênicos	6,92
Aromáticos	1,52
Total de hidrocarbonetos	99,28
Outros	0,72

(%): Composição em área

Analisando os resultados apresentados na tabela acima, observou-se uma efetiva desoxigenação do produto resultante da reação de craqueamento termocatalítico com o uso do catalisador lama vermelha ativada (1 molar de HCl) 10% m/m. corroborado pela elevada presença de hidrocarbonetos 99,28%, assim como a baixa presença de compostos oxigenados 0,72%. Cabe ressaltar, que a gasolina produzida apresenta baixa concentração de compostos naftênicos e aromáticos, e uma elevada concentração de compostos parafínicos e olefínicos, esta característica influencia diretamente na diminuição da resistência do combustível à detonação, aumentando a sua volatilidade, logo se conclui, que a gasolina obtida apresentara baixa octanagem, um maior poder detonante quando introduzida em motores de ignição (SZKLO, 2008).

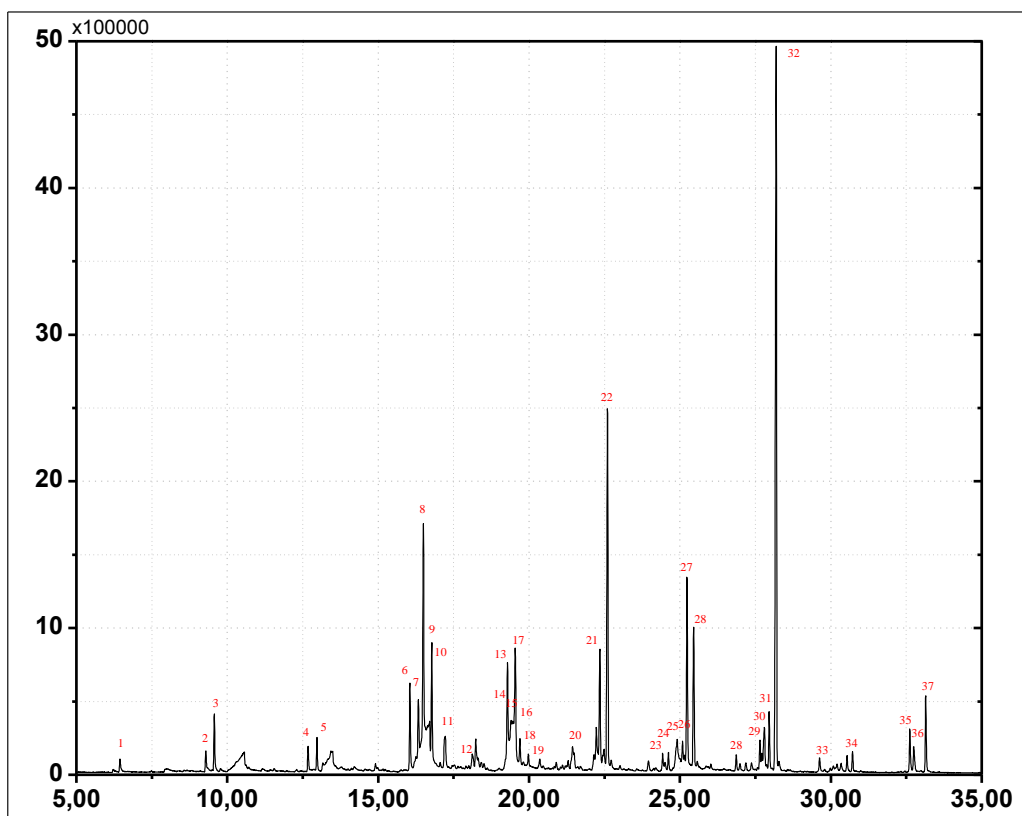


Figura 53: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).

O cromatograma acima é referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação do querosene (175°C-235°C) (figura 53), nota-se que a concentração de picos mais intensos encontra-se nos intervalos de tempo entre 16 e 26 minutos, indicando a presença maior de hidrocarbonetos de cadeias medias e longas, sendo predominantes os hidrocarbonetos com carbonos na faixa do C₉-C₁₅.

Tabela 26: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 1).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	9,290	1-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	0,59
2	9,571	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	1,46
3	10,564	Pentanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	2,19
4	12,678	1-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	0,57
5	12,973	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,78
6	16,053	1-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	2,21
7	16,335	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	2,29
8	16,499	5-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9,61
9	16,709	Heptanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	3,54
10	16,778	3-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	3,71
11	17,224	1-Butylcyclopentene	C_9H_{16}	1,49
12	18,242	Pentylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0,66
13	19,287	1-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	3,81
14	19,408	Heptanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	2,13
15	19,467	Octanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	1,6
16	19,542	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	4,53
17	19,699	4-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,74
18	21,444	n-Hexylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	0,37
19	22,232	6-Tridecene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,65
20	22,347	1-Tridecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	3,44
21	22,601	Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	9,41
22	24,429	Heptacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$	0,54
23	24,620	Octacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$	0,51
24	24,912	n-Decanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	2,32
25	25,089	3-Tetradecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0,91
26	25,236	1-Tetradecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	5,35
27	25,457	Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	3,66
28	26,868	Cyclotetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	0,38
29	27,653	Cyclopentadecane	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	0,69
30	27,799	Cyclopentane, decyl	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	1,52
31	27,959	Pentadecanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$	1,44
32	28,190	Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	21
33	30,539	9-Eicosene, (E)	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	0,44
34	30,721	Hexadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0,49
35	32,618	8-Heptadecene	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	1,19
36	32,751	Cyclotetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	0,88
37	33,147	Heptadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	1,91

(%): Composição em área

A tabela 26 acima, apresenta 37 picos relacionados a identificação da composição química do querosene obtido na destilação do PLO (ponto de coleta 1, 20

minutos) produzido no experimento 2, com tempos de retenção variando entre 9,2 e 33,1 minutos, o material apresentou hidrocarbonetos com maiores frações nas faixas de carbono C₁₁-C₁₅. Em contrapartida, o querosene apresentou em sua composição uma porcentagem maior de compostos oxigenados como ácido pentanóico 2,19% e ácido heptanóico 3,54%.

Tabela 27: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 1).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	45,53
Olefínicos	34,22
Naftênicos	6,01
Aromáticos	1,03
Total de hidrocarbonetos	86,79
Outros	13,21

(%): Composição em área

Conforme os resultados apresentados na tabela 27 observa-se que 86,79% dos compostos obtidos na faixa de querosene (175°C-235°C) foram de hidrocarbonetos, no qual 45,53% foram de hidrocarbonetos parafínicos e 34,22% de hidrocarbonetos olefínicos. Resultado semelhante ao obtido por Mota (2013), que apresentou 86,37% de hidrocarbonetos totais para querosene obtido no craqueamento catalítico do óleo de palma em escala piloto, utilizando lama vermelha como catalisador.

Quanto às características do querosene, destaca-se que o material apresentou grande quantidade de hidrocarbonetos parafínicos, característica que contribui para elevação da capacidade de combustão da substância, bem como uma menor formação de fuligem na queima do mesmo, elevando a qualidade do querosene (FARAH, 2002).

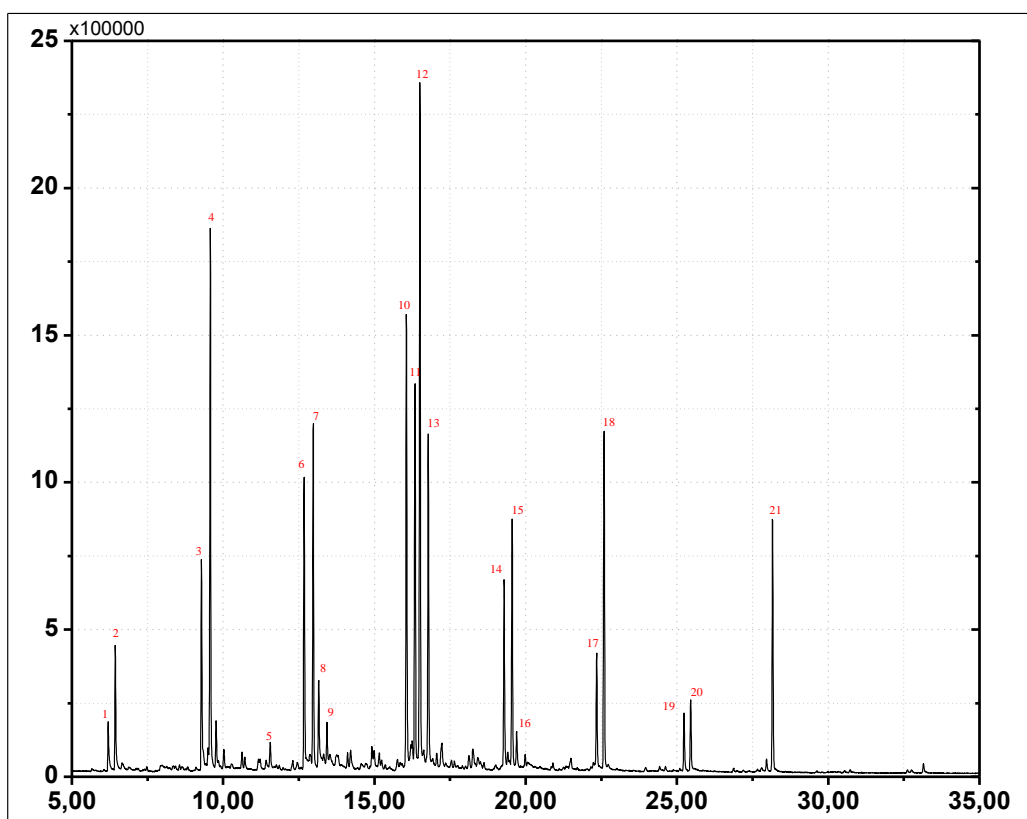


Figura 54: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).

Na figura 54 acima é possível identificar 21 compostos presentes na amostra de gasolina, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto, que variam entre 6 e 28 minutos.

A tabela 28 a seguir apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, formulas moleculares/lineares e tempo de retenção da amostra de gasolina produzida no experimento 2 (10% de catalisador m/m, 1M de HCl), ponto de coleta 2 (40 minutos após o início da reação de craqueamento).

Tabela 28: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	6,201	1-Octene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	1,10
2	6,436	Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	2,41
3	9,286	1-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	4,22
4	9,578	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	10,42
5	9,768	2-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,83
6	12,679	1-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	5,56
7	12,979	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	6,61
8	13,160	4-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,18
9	13,435	cis-3-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0,75
10	16,061	1-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	9,43
11	16,344	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	7,83
12	16,508	5-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	14,35
13	16,783	3-Undecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	6,82
14	19,289	1-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	4,15
15	19,554	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	5,30
16	19,706	2-Dodecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,89
17	22,347	3-Chloropropionic acid, tridecyl	$\text{ClC}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2$	2,44
18	22,593	Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	6,84
19	25,237	1-Tetradecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	1,19
20	25,456	Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	1,44
21	28,163	Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	5,25

(%): Composição em área

A tabela 28 exibe os resultados do cromatograma da gasolina (45°C-175°C) no ponto de coleta 2 (40 minutos), obtido no processo de craqueamento da gordura residual de caixas retenção (RU-UFPA) com o catalisador lama vermelha ativado com uma solução concentrada de HCl à 1 molar (Experimento 2). Observa-se que o material apresenta em sua composição 81,94% de hidrocarbonetos com carbonos na faixa do C₈-C₁₁ na forma de parafinas e olefinas. A tabela 28 abaixo destaca que houve geração de 2,44% em compostos oxigenados, corroborando a efetividade do catalisador no que tange a redução na geração de compostos oxigenados no processo de craqueamento termocatalítico. Outra característica importante a se observar é que na análise cromatográfica da gasolina não foram identificados à presença de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos, estes que são componentes químicos importantes em misturas combustíveis para utilização em motores de combustão interna com ignição por centelha, devida estes compostos apresentarem características antidetonantes em uma mistura combustível como a gasolina. (FARAH, 2002).

Tabela 29: Composição da gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 2).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	46,10
Olefínicos	51,47
Naftênicos	0
Aromáticos	0
Total de hidrocarbonetos	97,57
Outros	2,44

(%): Composição em área

Nota-se na tabela 29, que a amostra apresentou 97,57% de hidrocarbonetos totais, divididos em compostos insaturados 51,47% e compostos saturados 46,10%, ou seja, a porcentagem de compostos olefínicos é maior que a de compostos parafínicos, ultrapassando o limite que é de 45% (tabela 2) para a gasolina. Em contrapartida, esta característica em combustíveis favorece a não cristalização quando expostos a baixas temperaturas (FARAH, 2002).

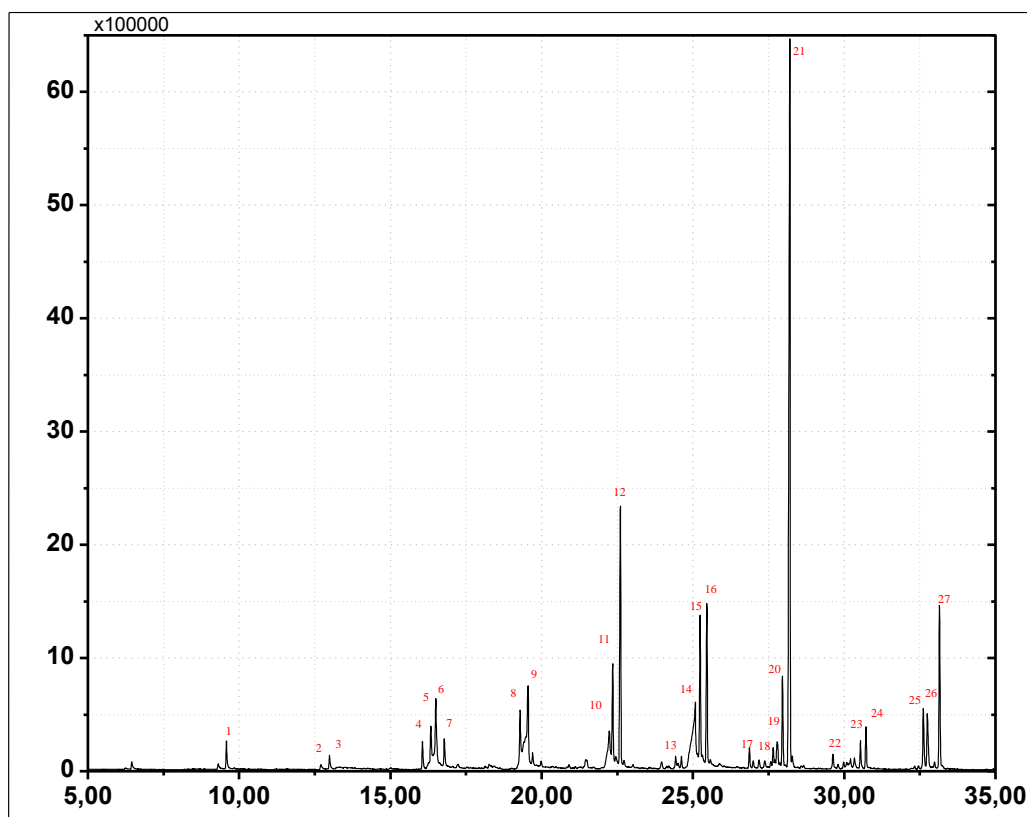


Figura 55: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).

A figura 55 representa o cromatograma do querosene obtido na destilação do PLO coletado com 40 minutos após o início da reação de craqueamento no experimento 2, nota-se que a concentração de picos mais intensos encontram-se nos intervalos de tempo entre 22 e 28 minutos, totalizando 27 picos, e assim como no cromatograma do querosene mostrado na figura 53, ocorre a presença maior de hidrocarbonetos de cadeias medias e longas, predominantemente os hidrocarbonetos C₁₂-C₁₅.

Tabela 30: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 2).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	9,581	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	0,97
2	12,988	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	0,49
3	16,062	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	0,89
4	16,340	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	2,18
5	16,502	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3,89
6	16,784	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	0,98
7	19,290	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	2,51
8	19,412	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	1,30
9	19,551	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	5,14
10	22,237	Nonanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	3,00
11	22,349	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	3,65
12	22,602	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	8,57
13	24,430	Eicosane, 10-methyl	C ₂₁ H ₄₄	0,28
14	25,079	n-Decanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	7,69
15	25,238	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	5,27
16	25,461	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	5,28
17	26,868	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	0,63
18	27,654	Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	0,64
19	27,788	Cyclopentane, decyl	C ₁₅ H ₃₀	1,26
20	27,962	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	3,07
21	28,204	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	29,07
22	29,631	1,3-Dicyclohexylpropane	C ₁₅ H ₂₈	0,59
23	30,538	9-Eicosene, (E)	CH ₂ =CH(CH ₂) ₁₇ CH ₃	0,90
24	30,720	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	1,31
25	32,618	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	2,31
26	32,751	9-Octadecene, (E)	C ₁₈ H ₃₆	2,43
27	33,153	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	5,70

(%): Composição em área

Ao analisar os resultados apresentados na tabela 30, observa-se que a composição do biocombustível obtido na faixa do querosene (175°C-235°C) é

constituída por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e naftênicos, e ausente de compostos aromáticos. Comparando com os resultados das amostras anteriores (tabelas 26 e 28), observa-se também a ausência ou presença ínfima de compostos aromáticos.

Em um estudo elaborado por Lhamas (2013), em que a autora realizou o craqueamento catalítico do óleo de palma e óleo de buriti em escala piloto, utilizando carbonato de cálcio e óxido de cálcio como catalisadores básicos, apresentou também como resultados produtos com baixos percentuais de compostos naftênicos e aromáticos, destilados na faixa de temperatura do querosene.

Tabela 31: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 2).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	58,71
Olefínicos	25,9
Naftênicos	3,12
Aromáticos	0
Total de hidrocarbonetos	87,73
Outros	12,27

(%): Composição em área

A composição de hidrocarbonetos no querosene (ponto de coleta 2), apresentou majoritariamente compostos parafínicos 58,71%, enquanto compostos olefínicos e naftênicos foram de apenas 25,90% e 3,12% respectivamente. Ocorreu também à presença de ácidos como: ácido nonanóico, que é utilizado na preparação de plastificantes; e o ácido octanóico, muito utilizado na fabricação de corantes. Uma característica importante na composição apresentada pelo querosene deve-se a presença elevada de hidrocarbonetos parafínicos, que elevam significativamente o poder calorífico e resistência à oxidação do combustível, elevando a qualidade do combustível (FARAH, 2002).

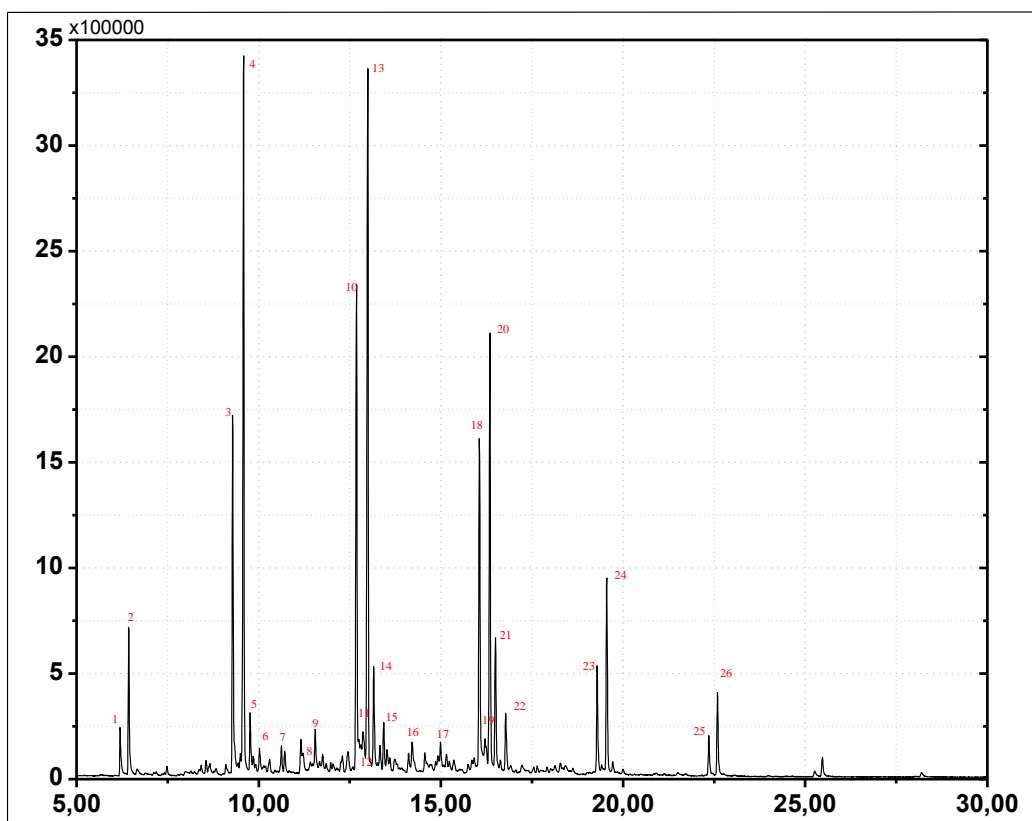


Figura 56: Cromatograma da gasolina (Experimento 2 – Ponto de coleta 3).

A figura 56 mostra o cromatograma da gasolina refinada no ponto 3, que representa PLO coletado com 60 minutos após o início da reação craqueamento. O cromatograma permite a identificação de 26 picos de compostos presentes na amostra, com tempos de retenção variando entre 6 e 22 minutos. Os compostos com suas respectivas concentrações são apresentados na tabela 31 abaixo.

Tabela 32: Composição química da gasolina por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 3).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	6,198	1-Octene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	1,07
2	6,433	Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	3,08
3	9,288	1-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	7,8
4	9,587	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	16,07
5	9,766	2-Nonene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,42
6	10,024	cis-2-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,54
7	10,625	Cyclohexane, propyl	C_9H_{18}	0,63
8	11,160	Cyclopentene, 1-butyl	C_9H_{16}	0,01
9	11,554	Cyclohexene, 1-propyl	C_9H_{16}	0,98
10	12,685	1-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	10,78
11	12,753	cis-3-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0,77
12	12,865	4-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,54
13	12,995	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	16,4
14	13,160	5-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,62
15	13,433	2-Decene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,96
16	14,214	Cyclopentane, pentyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	1,16
17	14,993	Cyclohexene, 1-butyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0,66
18	16,060	1-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	8,04
19	16,211	5-Undecene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,16
20	16,348	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	10,01
21	16,499	4-Undecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3,08
22	16,781	3-Undecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1,45
23	19,291	1-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	2,51
24	19,555	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	4,4
25	22,356	Nonanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,91
26	22,594	Nonadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	1,95

(%): Composição em área

O resultado cromatográfico da gasolina (tabela 32) obtida no PLO do experimento 2 (ponto 3), evidencia a composição de hidrocarbonetos majoritariamente $\text{C}_8\text{-C}_{11}$, com a presença também de hidrocarbonetos contendo carbonos $\text{C}_{12}\text{-C}_{19}$ em menores quantidades; na forma de parafinas, olefinas e naftênicos, não apresentando traços de compostos aromáticos.

Comparando os resultados com a literatura, Almeida (2015) realizou o estudo do craqueamento catalítico em escala piloto, da gordura residual de caixas de gordura do restaurante universitário (RU-UFPA), a uma temperatura de 450°C , utilizando como um dos seus catalisadores a lama vermelha calcinada na proporção de 5% m/m. O autor obteve um produto líquido orgânico composto por 37,49% de hidrocarbonetos e 62,41%

de compostos oxigenados. O autor realizou a destilação do PLO obtendo frações de biocombustíveis na faixa do diesel leve (235°C-305°C), composta por 26,14% de oxigenados e 73,86% de hidrocarbonetos totais, sendo: 29,98% parafínicos, 29,38% olefínicos, 2,78% aromáticos e 11,75% naftênicos.

Tabela 33: Composição da gasolina (Experimento 2- Ponto de coleta 3).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	51,91
Olefínicos	43,74
Naftênicos	3,44
Aromáticos	0
Total de hidrocarbonetos	99,09
Outros	0,91

(%): Composição em área

A tabela 33 contém os resultados da composição quantitativa da amostra de gasolina no ponto de coleta 3, apresentou 51,91% de hidrocarbonetos parafínicos, 43,74% de hidrocarbonetos olefínicos e 3,44% de hidrocarbonetos naftênicos e 0,91% de compostos oxigenados.

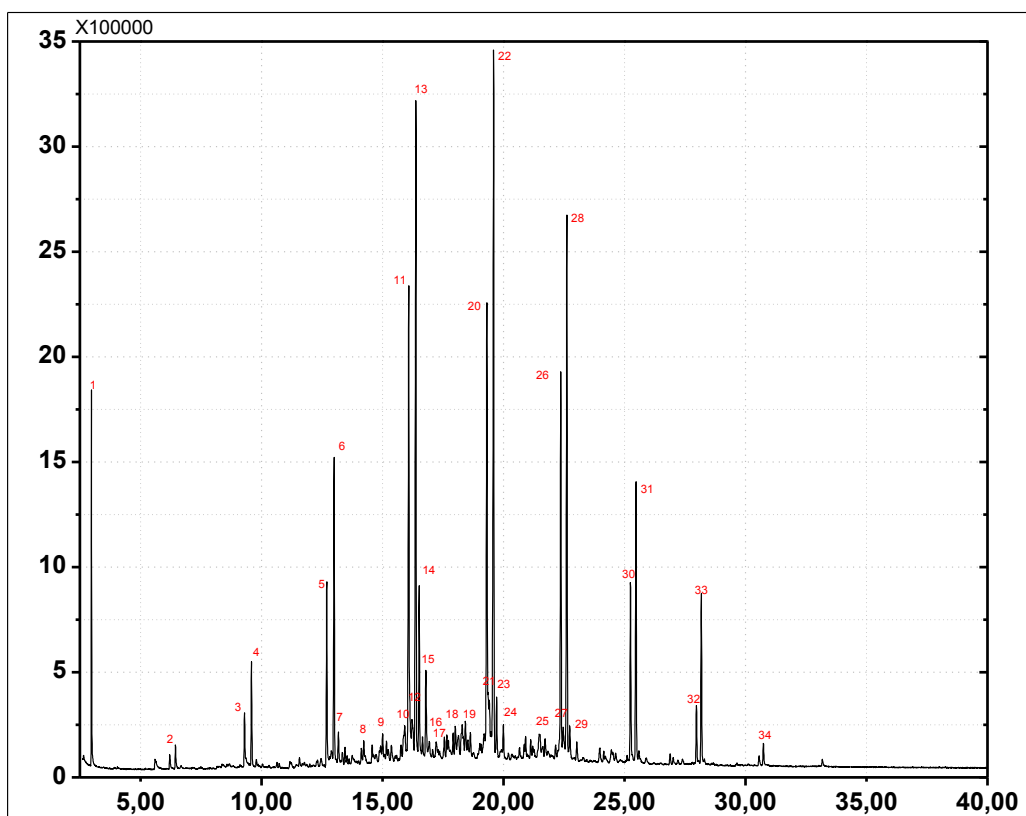


Figura 57: Cromatograma do querosene (Experimento 2 – Ponto de coleta 4).

A figura 57 apresenta o cromatograma do querosene (Experimento 2- Ponto 4), que representa o PLO coletado após 80 minutos do início da reação de craqueamento somado ao PLO coletado durante o processo de resfriamento do reator. Nota-se a presença de 34 picos com tempos de retenção variando entre 2 e 30 minutos.

A tabela 34 abaixo mostra os resultados da composição química do biocombustível obtido no ponto 4 por seu respectivo tempo de retenção.

Tabela 34: Composição química do querosene por tempo de retenção (Experimento 2 – Ponto de coleta 4).

Pico	Tempo	Composto	Fórmula	(%)
1	2,978	Trichloromethane	CHCl_3	3,25
2	6,453	Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	0,39
3	9,305	1-Nonene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	0,87
4	9,593	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	1,48
5	12,700	1-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	2,76
6	13,006	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	4,61
7	13,184	4-Decene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,52
8	14,230	Metaraminol	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$	0,65
9	15,011	Spiro[3,4]octan-1-one, 5-methyl	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	0,55
10	15,925	Benzene, (1-methyl-1-propenyl)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	1,22
11	16,090	1-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	9,17
12	16,229	5-Undecene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,19
13	16,385	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	11,51
14	16,522	5-Undecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,81
15	16,799	3-Undecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1,48
16	17,663	Cyclopentane, hexyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	0,23
17	18,013	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	0,58
18	18,298	Cyclohexene, 1-pentyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$	1,04
19	18,429	Undecane, 2-methyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,57
20	19,319	1-Dodecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	9,17
21	19,420	3-Dodecene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1,15
22	19,597	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	13,01
23	19,722	2-Dodecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1,18
24	20,000	4-Dodecene, (E)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,65
25	21,482	p-Hydroxynorephedrine	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$	0,72
26	22,373	1-Tridecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	6,75
27	22,470	4-Tridecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,91
28	22,624	Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	9,31
29	22,741	2-Tridecene, (Z)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,73
30	25,252	1-Tetradecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	3,07
31	25,477	Tetradecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	4,48
32	27,976	1-Octadecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	0,89
33	28,179	Pentadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	2,71
34	30,743	Hexadecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0,38

(%): Composição em área

Na tabela 34 pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível assim como suas concentrações. Deve-se destacar, que o material e composto por hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) com

carbonos na faixa do C₈-C₁₆, sendo majoritariamente carbonos C₁₁-C₁₃ com 67,42% do total de hidrocarbonetos.

Cabe salientar a presença de compostos oxigenados em pequenas concentrações 1,92%, e a presença do composto triclorometano (CHCl₃) ou clorofórmio, que é um líquido muito volátil, tóxico, inflamável, e muito utilizado nas indústrias de gases refrigerantes, pois sua reação com fluoreto de hidrogênio produz o CFC-22 (Clorodifluorometano) (ULLMANN, 2000).

Destaca-se que, nos experimentos de craqueamento catalítico da gordura residual com o catalisador lama vermelha ativada nas diversas concentrações, o CHCl₃ e um dos compostos que foram gerados com mais frequência nos experimentos, aparecendo como componentes químicos em diversos produtos obtidos nesse estudo. Uma observação importante a se fazer, é que o CHCl₃ não apareceu nos pontos de coleta 1, 2 e 3 do experimento 2, devido ao fracionamento realizado nas primeiras etapas de destilação, onde, inicialmente este material era coletado e separado para análises posteriores. Este fracionamento pôde também ter contribuído para um refino do material coletado no que tange a redução de compostos oxigenados presentes.

A tabela 35 abaixo apresenta a composição do querosene (ponto 4) em hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos, aromáticos e outros.

Tabela 35: Composição do querosene (Experimento 2- Ponto de coleta 4).

Composto	Composição (%)
Parafínicos	47,88
Olefínicos	43,87
Naftênicos	1,27
Aromáticos	1,8
Total de hidrocarbonetos	94,82
Outros	5,18

(%): Composição em área

A tabela 35 apresenta a composição em hidrocarbonetos da amostra de querosene (ponto de coleta 4), totalizando 94,82%, onde: 47,88% são parafínicos, 43,87% olefínicos, 1,27% naftênicos e 1,8% são aromáticos. Estes resultados foram similares aos apresentados por Mota (2013), onde o autor realizou o estudo do craqueamento catalítico em diversas escalas, de óleos vegetais e sebo de origem animal, aplicando diversos catalisadores, dentre eles a lama vermelha desidratada; o autor obteve para o craqueamento catalítico do óleo de palma com carbonato de sódio um

percentual elevado de hidrocarbonetos na faixa do querosene (175°C-235°C) igual a 86,37%, sendo: 19,48% de parafínicos, 40,22% de olefínicos, 19,63% de naftênicos, 7,04% de aromáticos e 13,63% de compostos oxigenados.

De uma forma geral, os biocombustíveis produzidos apresentaram qualidades significativas como grandes quantidades de hidrocarbonetos, na forma de parafínicos e olefínicos e baixas quantidades de naftênicos e aromáticos, características que denotam um elevado poder energético e detonante ao combustível, quando comparamos os resultados apresentados com as normas estabelecidas pela ANP para a gasolina (ANP Nº 57, de 20.10.2011-DUO 21.10.2011) – (tabela 2) e para o querosene (ANP nº 38, de 28.07.2011, DOU 29.07.2011) – (tabela A.1), destacam-se 2 (duas) amostras de combustíveis, uma na faixa da gasolina (45°C-175°C) e uma na faixa do querosene (175°C-235°C), que apresentaram as melhores características composicionais, ambos no experimento 5 (15% de catalisador a 1M de HCl), a gasolina no ponto 3 (tabela D.5) e querosene no ponto 4 (tabela D.7) de coletas, os quais apresentaram respectivamente: parafínicos 36,86% e 46,31%; olefínicos 46,56% e 43,17%; naftênicos 4,57% e 2,28%; aromáticos 32,22% e 1,22%; portanto, suas características composicionais se apresentaram tangentes às normas estabelecidas pela agência nacional do petróleo para a gasolina comercial (tabela 2) e querosene de aviação (tabela A.1).

A tabela 36 abaixo apresenta de forma comparativa a composição dos biocombustíveis na faixa da gasolina (45°C-175°C) e querosene (175°C-235°C), dos experimentos 2, 3, 4, 5 e 6; coletados após o início da reação de craqueamento nos pontos 1 (20 minutos), ponto 2 (40 minutos), ponto 3 (60 minutos) e ponto 4 (≥ 80 minutos).

Tabela 36: Composição em hidrocarbonetos dos experimentos.

EXP	Ponto	Amostra	P.(%)	O.(%)	N.(%)	A.(%)	Outros(%)	T.(%)
2	1	1	33,51	57,33	6,92	1,52	0,72	99,28
		2	45,53	35,10	5,13	1,03	13,21	86,79
	2	1	46,09	51,47	0,00	0,00	2,44	97,57
		2	58,71	25,90	3,12	0,00	12,27	87,73
	3	1	51,91	43,74	3,44	0,00	0,91	99,09
		2	57,25	36,64	3,85	0,00	2,26	97,74
	4	1	-	-	-	-	-	-
		2	47,88	43,87	1,27	1,80	5,18	94,82
3	1	1	18,15	40,57	11,00	8,86	21,42	78,58
		2	25,57	38,15	4,38	3,62	28,28	71,72
	2	1	42,13	41,93	1,84	2,44	11,66	88,34
		2	42,61	36,56	1,44	4,29	15,10	84,90
	3	1	38,61	44,43	4,30	3,04	9,62	90,38
		2	47,22	39,19	0,75	4,99	7,85	92,15
	4	1	42,19	41,17	3,61	2,17	10,86	89,14
		2	35,94	38,81	4,52	12,09	8,64	91,36
4	2	1	34,41	40,87	0,93	5,65	18,14	81,86
		2	40,96	26,59	0,00	4,86	27,59	72,41
	3	1	-	-	-	-	-	-
		2	33,51	37,87	5,49	12,80	10,33	89,67
	4	1	-	-	-	-	-	-
		2	34,62	35,17	6,73	12,97	10,51	89,49
5	1	1	32,90	46,25	2,53	4,94	13,38	86,62
		2	37,03	46,81	3,84	2,46	9,86	90,14
	2	1	35,84	44,88	2,57	1,95	14,76	85,24
		2	40,94	44,70	3,21	2,18	8,97	91,03
	3	1	36,86	46,56	4,57	3,22	8,79	91,21
		2	46,31	43,17	2,28	1,22	7,02	92,98
	4	1	-	-	-	-	-	-
		2	48,03	43,61	0,47	0,80	7,09	92,91
6	1	1	29,89	51,87	4,57	3,38	10,29	89,71
		2	29,71	53,03	0,73	4,07	12,46	87,54
	2	1	35,49	49,19	1,57	1,14	12,61	87,39
		2	46,67	38,27	3,16	1,29	10,61	89,39
	3	1	41,59	44,25	0,00	0,00	14,16	85,84
		2	50,20	39,18	1,80	0,00	8,82	91,18
	4	1	-	-	-	-	-	-
		2	41,47	41,78	2,35	4,47	9,93	90,07

P: Parafinas. **O:** Olefinas. **N:** Naftênicos. **A:** Aromáticos. **T:** Total de Hidrocarbonetos.

Amostra 1: Gasolina. **Amostra 2:** Querosene

Ponto 1: 20min. **Ponto 2:** 40min. **Ponto 3:** 60min. **Ponto 4:** ≥80min.

(-): Amostra vazou no transporte.

Analisando os dados apresentados pela tabela 36, o qual mostra a composição das frações de gasolina e querosene obtidos nos experimentos, é notório se observar a eficiência do catalisador produzido, no que se refere a propiciar a quebra das moléculas de triglicerídeos para a geração de um produto rico em hidrocarbonetos de cadeias curtas e médias, principalmente parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, como se observa no experimento 2 onde se obteve amostras com média de 98,64% de hidrocarbonetos totais para as frações de gasolina e 91,77% para as frações de querosene. E para o experimentos 5 que, além de apresentar nos processos de produção e destilação, elevados rendimentos (tabelas 14, 16 e 18), bem como as melhores propriedades físico químicas (tabela 22), apresentou também na composição das frações, notáveis quantidades de hidrocarbonetos totais com medias de 87,69% e 91,51% para a gasolina e querosene, respectivamente.

Dos experimentos de craqueamento elaborados nessa pesquisa, cabe enfatizar que, o experimento 1 o qual não foi introduzido neste estudo, foi realizado nas mesmas condições padrões dos experimentos 2, 3, 4 ,5 e 6, diferindo-se dos demais, pelo catalisador utilizado no processo de craqueamento, o qual foi uma zeólita do tipo “A” sintetizada pelo autor.

5.7. BALANÇO DE ENERGIA E GASTOS

5.7.1. Processamento da gordura residual e catalisador

Para o processamento de 40 quilogramas de gordura residual com 50% de rendimento por batelada, foram utilizados os itens e procedimentos descritos na tabela 37 abaixo, onde se pode observar a lista de materiais utilizados e procedimentos realizados, com seus respectivos valores de aquisição. Cabe salientar que os itens, valores e quantidades discriminados, são relacionados a 1 (um) experimento realizado na planta piloto de craqueamento.

Tabela 37: Tabela de discriminação dos gastos relacionados aquisição e tratamento dos materiais residuais.

Descrição	Quantidade/Unidade	Preço unitário	Gasto total
Botijão de Gás GLP 13 kg	2,230 kg	R\$ 80,00	R\$ 13,72
Botijão de Gás GLP 45 kg	15,790 kg	R\$ 310,00	R\$ 108,77
Lama vermelha <i>in natura</i>	2,000 kg	R\$ 0,00	R\$ 0,00
Ácido clorídrico PA 37%	0,29189 kg	R\$ 103,00	R\$ 30,05
Bombona plástica de polietileno atóxica com capacidade para 50 litros	1 Unidade	R\$ 48,00	R\$ 48,00
Coleta da gordura residual no restaurante universitário	-	R\$ 0,00	R\$ 0,00
Transporte da gordura residual do restaurante universitário	-	R\$ 0,00	R\$ 0,00
Luva Nitrílica com Forro Standard Amarela - Grande-VOLK-10.65.0	1 Unidade	R\$ 14,00	R\$ 14,00
Balde com Tampa Lacre e alça Plástica de 3 Litros - Marca Nairapack - Atóxico	1 Unidade	R\$ 7,39	R\$ 7,39
DÉBITO TOTAL PROCESSAMENTO			R\$ 221,93

5.7.2. Gasto energético no processo de craqueamento

Gasto energético no processo de craqueamento referente aos experimentos realizados com 20 kg de gordura residual, considerando tempo médio de operação estabelecido em 120 minutos, assim, a tabela 38 apresenta a descrição dos equipamentos elétricos utilizados no processo de craqueamento, assim como suas respectivas potências de operação. Cabe salientar que o gasto energético utilizado para a preparação do catalisador a partir da lama vermelha foi considerado na tabela 38.

Tabela 38: Tabela descritiva do gasto energético total.

Descrição	Unidades	Potência (W)	Potência total (kWh)	Gasto total
BOMBA D'AGUA CENTRIFUGA (Marca: DANCOR; Modelo: CHS-17 1.1/2" . 1,0 CV.T; ; T: 220 V; A:3,25/1,88; AFS: 4,24/2,46; FS: 1,40; Rendimento: 74%; f: 60 hz e 3470 RPM)	2 Unidades	3000 W	12 kWh	R\$ 8,51
SOLENOIDES (Marca HOLOMAQ; T: 220V; f: 50 hz)	2 Unidades	30 W	0,120 kWh	R\$ 0,08
VENTUINHA (Marca HOLOMAQ; Modelo: MB-20/AB-R Série 05/10; T: 220 V; Pressão: 45 bar; Potência térmica: 5000-30000 Kcal/h)	1 Unidade	6000 W	12 kWh	R\$ 8,51
PLACA 1 (Marca: BRAHMA; Modelo: TC1LTCSF; f: 50 hz; T primary: 220V; T secundar: 15 KV com A: 15 mA)	1 Unidade	225 W	0,450 kWh	R\$ 0,30
PLACA 2 (Marca: RONEYWELL; Modelo: DKG 972-N; T: 220 V; f: 50 hz)	1 Unidade	8,4 W	0,0168 kWh	R\$ 0,02
AGITADOR (T: 220 V; 1730 RPM; 0,75 CV)	1 Unidade	3000 W	6 kWh	R\$ 4,03
FORNO MUFLA 36 Litros 1200°C IN 36	1 Unidade	5000 W	10 kWh	R\$ 6,71
LAMPADAS FLUORESCENTES	5 Unidades	25 W	0,250 kWh	R\$ 0,17
DÉBITO TOTAL ENERGÉTICO				R\$ 28,33

A tabela 38 apresenta também o gasto energético total para a realização de 1 experimento na planta piloto de craqueamento, considerando o tempo médio necessário para a finalização do experimento de craqueamento, assim determinado em 120 minutos. Assim, se obtém o gasto energético total quando multiplicamos as potências totais pela tarifa da concessionária de energia elétrica, que é 0,67098. Como se observa na equação 5:

$$GT = PT \times Tc \quad (\text{Equação 5})$$

Onde GT é o gasto total em reais, PT é Potência total em kW/h e Tc é a tarifa da concessionária.

Desta forma se obtém o débito total com a somatória dos gastos com energia elétrica em um processo de reação de craqueamento na planta piloto de craqueamento

THERMITEK/IME/UFPA, desconsiderando tributos como PIS e COFINS. Como observado na equação 6:

$$\text{DÉBITO TOTAL ENERGÉTICO} = \sum GT \quad (\text{Equação 6})$$

Assim, considerando a soma do débito total de processamento (DTp) e o débito total energético (DTe), obtemos o gasto total por experimento (GTexp) de R\$ 250,26 reais para a realização de um operação de craqueamento de 20 kg de gordura residual com duração média de 120 minutos.

$$GT_{\text{exp}} = DT_p + DTe \quad (\text{Equação 7})$$

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Considerando o planejamento, desenvolvimento e execução deste estudo, e a partir das análises e dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

A utilização da gordura residual de caixas de retenção, em processos de produção de biocombustíveis, se põe como promissora, haja vista que este material além de ser um passivo ambiental, ele não possui valor agregado e é gerado em grande abundância, desta forma estaríamos contribuindo para preservação do meio ambiente e utilizando este material como fonte de energia.

Cabe salientar que a gordura residual, apesar de apresentar características negativas como: elevado estado de degradação, grandes quantidades de materiais sólidos (fibras, carboidratos, proteínas, plásticos e etc.), elevado índice de acidez 135,07 mg KOH/g de óleo, e excesso de água em sua mistura. Foi exequível um tratamento com baixo custo, através de processos e operações de separação simples, de tal modo que, foi possível a obtenção de biocombustíveis com alto poder energético e qualidade satisfatória.

Ratificou-se também a possibilidade para utilização da lama vermelha, que é um subproduto do processo de refinamento da bauxita (processo Bayer). Este que, não possui valor agregado e é um passivo com alto risco para o meio ambiente, com os devidos tratamentos químico e térmico, apresentou um significativo potencial para sua utilização como catalisador em uma reação de craqueamento termocatalítico, corroborado pelos bons rendimentos em PLOs apresentados nesse estudo.

O tratamento químico executado na lama vermelha com soluções de HCl (0,5M, 1M e 2M), obteve efeitos significativos na redução da alcalinidade da lama vermelha de 13 para aproximadamente 8, com a reação de neutralização do NaOH, gerando o sal cloreto de sódio e o carbonato de sódio que já desponta como um catalisador eficiente em reações de craqueamento. Quanto a mudanças significativas na estrutura da lama vermelha devido ao tratamento químico, não foi possível observar com análises utilizadas, mas pode-se afirmar que ocorreram mudanças estruturais devido ao tratamento, haja vista a efetividade apresentada dos catalisadores tratados com a solução de 1M de HCl na reação de craqueamento, os quais proporcionaram rendimentos de até 90% de produtos líquidos orgânicos mais gases não condensáveis

Quanto ao processo de ativação térmica à 1000°C realizado na lama vermelha após a ativação química, foi de suma importância para a remoção de uma eventual matéria orgânica e do excesso de água contido na amostra (nas estruturas zeolíticas). Quanto a sua morfologia não foi possível observar mudanças nas estruturas cristalinas presentes na lama vermelha, pelos resultados dos MEVs, devido o material possuir partículas com diâmetros extremamente reduzidos e formar grandes aglomerados de partículas.

Os resultados presentes neste estudo mostram significativa efetividade no processo de tratamento da lama vermelha, no que tange a aplicação do catalisador nas reações de craqueamento, afirmação corroborada pelos bons rendimentos em PLOs obtidos nos experimentos 2 e 5, com 10% m/m e 15% m/m de lama vermelha ativada com 88,5% e 90% (PLO + gás) respectivamente. Além de os produtos gerados apresentarem características positivas como baixa viscosidade e baixa concentração de produtos oxigenados.

No processo de craqueamento catalítico, a gordura residual mostrou compatibilidade com o catalisador sintetizado, haja vista que sua composição acentuada em triglicerídeos proporcionou a geração de produtos ricos em hidrocarbonetos, baixas concentrações de compostos oxigenados. A gordura residual também apresentou baixa capacidade calorífica, que colaborou para a acelerada taxa de aquecimento do material no reator de craqueamento, reduzindo assim o gasto energético. Um ponto negativo a se destacar é no que tange os índices de acidez exibido pelos PLOs, o qual apresentaram valores elevados, como por exemplo, o ponto de coleta 1 (20 minutos após o início da reação de craqueamento) do experimento 3 (10% m/m de catalisador 2M), com acidez de 165,16 mg KOH/g, atribuindo características corrosivas ao combustível quando utilizado em motores de combustão interna.

Em relação ao procedimento de coleta fracionada apresentado neste trabalho, onde: ponto de coleta 1 representa o PLO retirado com 20 minutos após o início da reação de craqueamento, ponto de coleta 2 é o PLO retirado após 40 minutos, ponto de coleta 3 é o PLO retirado após 60 minutos de reação e ponto de coleta 4 que representa o PLO obtido com 80 minutos ou mais de reação. Pode-se destacar o comportamento dos produtos no que se refere ao índice de acidez, onde, os resultados com valores mais elevados foram obtidos nos 40 minutos iniciais de craqueamento da gordura residual, reduzindo substancialmente na segunda metade do processo. Outro ponto a se destacar é quanto aos rendimentos em biocombustíveis (gasolina, querosene e diesel) por ponto de

coleta, nota-se que houve maior obtenção de frações líquidas das destilações dos pontos 3 e 4 de coleta, com destaque para o experimento 5 que apresentou rendimentos de 96,26% e 97,46% respectivamente.

Pode-se destacar na etapa de destilação que, a coluna do tipo vigreux com 12 estágios mostrou-se eficiente no fracionamento dos biocombustíveis nas faixas de temperatura de destilação da gasolina (45°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (>305°C), afirmação ratificada pelos resultados apresentados nas análises de cromatografia gasosa (GC-MS) realizadas nos biocombustíveis obtidos nas faixas de temperatura da gasolina e do querosene, onde, em regra os produtos apresentaram suas composições ricas em hidrocarbonetos, principalmente parafínicos e olefínicos, como se pode observar nos valores apresentados na tabela 35. Os melhores resultados foram obtidos nos experimentos 2 e 5, onde utilizou-se a lama vermelha ativada com solução de HCl a 1M nas proporções 10% e 15% m/m, com algumas frações de biocombustíveis (gasolina e querosene) exibindo uma média de 92,61% em hidrocarbonetos totais.

Comparando as propriedades físico-químicas e as composições dos materiais obtidos nesse estudo, com as normas estabelecidas pela ANP, verificou-se que as frações apresentaram de maneira geral, densidades dentro dos limites padrões estabelecidos pela agência normativa; a viscosidade dos produtos foram relativamente baixas, com diversas amostras também dentro dos limites padrões. Porém, os índices de acidez das amostras apresentaram valores acima dos limites estabelecidos pela ANP, principalmente nos pontos 1 e 2 de todos os experimentos, onde se obteve índices de acidez de até 271,3491 mg KOH/g.

Quanto à composição, as amostras apresentaram grande quantidade de hidrocarbonetos, majoritariamente parafínicos e olefínicos, característica que denota grande poder calorífico aos biocombustíveis (FARAH, 2012). Portanto, a gasolina produzida, apesar da baixa octanagem, grande parte das amostras obtidas ficaram dentro das especificações estabelecidas pela ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011, que regulamenta as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade. O mesmo se aplica para as amostras de querosene, nas quais apresentaram em suas composições grandes quantidades de hidrocarbonetos parafínicos e pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos, característica que elevam a qualidade deste combustível, e as colocam dentro dos

limites estabelecidos pela ANP para o querosene combustível, que é de no máximo 25% de aromáticos ANP nº 38, de 28.07.2011, DOU 29.07.2011.

Sugestões

Uma das sugestões para realização de futuros trabalhos está relacionada aos tratamentos que podem ser aplicados na lama vermelha para ser utilizada como catalisador em reações de craqueamento, como: aplicação de outros ácidos na etapa de ativação química e variação na concentração das soluções a serem utilizadas no tratamento químico. Quanto a ativação térmica, pode-se escalonar a temperatura de calcinação da lama vermelha até a temperatura final de 1000°C, com objetivo de aperfeiçoar o catalisador.

Outra sugestão é a aplicação do catalisador sintetizado neste estudo, em reações de craqueamento utilizando outras matérias primas, de modo a comparar os resultados com outros catalisadores já testados.

No que se refere ao processo de craqueamento, pode-se estudar a otimização do PLO produzido, através do fracionamento e reintrodução do PLO coletado até 40 minutos após o início de reação de craqueamento, desta forma, a realizar um recraqueamento deste material, a fim de se obter um produto líquido orgânico com melhores propriedades.

Quanto à planta piloto de craqueamento, uma sugestão é a introdução de um compressor no projeto que torne o equipamento autossustentável, através do reaproveitamento dos gases inflamáveis gerados no processo de craqueamento.

E por fim, estudar o desempenho dos biocombustíveis obtidos, realizando testes em motores de combustão interna, visando uma futura utilização comercial do produto, seja puro ou em blends.

7. 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.

ACIKGOZ, C.; ONAY, O.; KOCKAR, O. M. **Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 71, p. 417–429, 2004.

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

AJIBOLA, A.; OMOLEYE, J.; EFEOVBOKHAN, V.; **Catalytic cracking of polyethylene plastic waste using synthesised zeolite Y from Nigerian kaolin deposit.** Applied Petrochemical Research, 2018, Vol.8, pp.211-217. 2018.

ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTRA Jr., P.; MOREIRA, S. G. C. **“Infra-red absorption spectra of buriti (*MauritiaflexuosaL.*) 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, nº6 a, p.1113-1117, 2005.

ALMEIDA, S. H.; **Produção de biocombustíveis via craqueamento térmicocatalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente.** 2015. PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em engenharia Química) – Universidade do Pará. Belém-PA 2015.

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.

BECKHOFF, B.; KANNGIEBER, B.; LANGHOOF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 1 ed. Berlin-London: Springer, 2006.

BOGNER, A.; JOUNEAU, P. H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. **A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2007, 390-401.

BRADY, M.P. ; KEISER, J.R. ; LEONARD, D.N. ; ZACHER, A.H. ; BRYDEN, K.J. ; WEATHERBEE, G.D.; **Corrosion of stainless steels in the riser during co-processing of bio-oils in a fluid catalytic cracking pilot plant**. Fuel Processing Technology, 2017, Vol.159, pp.187-199. 2017.

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.

CASTALDI, P., SILVETTI, M., SANTONE, L., ENZO, S., MELIS, P., **XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste**, Clays and Clay Mineral, v. 56, n 4, pp. 461-469, 2008.

CAVALCANTI, J. E. W. D. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

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

CHOI, Y. ; ELKASABI, Y. ; TARVES, P.; MULLEN, C. ; BOATENG, A.; **Catalytic cracking of fast and tail gas reactive pyrolysis bio-oils over HZSM-5**. Fuel Processing Technology, 2017, Vol.161, p.132.

CHEN, G ; ZHANG, R ; MA, W ; LIU, B ; LI, X ; YAN, BI ; CHENG, Z ; WANG, T., **Catalytic cracking of model compounds of bio-oil over HZSM-5 and the catalyst deactivation**. Science of the Total Environment. 2018, Vol.631-632, pp.1611-1622.

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

CLAYDEN, J. *et al.* **Organic Chemistry**. Oxford University, 2001.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V.; **Energy Fuels** 2004, 18, 590.

CORRÊA, O.A; ALMEIDA, H.S; SANTOS, M.C; EID, J.G S; MOTA, A.P; SANTOS, J.H.M; SANTOS, M.L; MACHADO, N.T. **Estudo da Produção de Bioquerosene via Craqueamento Térmico Catalítico de Material Lipídico de Caixas de Gordura do RU-UFFA**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

DA SILVA, R.M., **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

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, 2093, 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 aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios**”. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 64, p. 95–107, 2003.

FENGWEN, Y; GAO, L; WANG, W; ZHANG, G; JI, J. **Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 104, November 2013, 325- 329.

FILHO, G.N; D. BRODZKI and MARIADASSOU, G.D. **Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils**. *Fuel*, Volume 72, Issue 4, April 1993, pp. 543-549.

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

GARCIA-QUIROZ, A.; MOREIRA, S. G. C.; MORAIS, A. V.; SILVA, A. S.; da ROCHA, G. N.; ALCÂNTARA, P.; *Instrum. Sci. Technol.* V. 31, pag. 93, 2003.

GASPERI, R. P. **Caracterização de resíduos de caixas de gordura e avaliação da flotação como alternativa para o pré-tratamento**. Dissertação de mestrado. EESCUSP, São Carlos, 2012.

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

GOMES, F. M. **Imobilização da enzima lípase 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.

GUEUDRÉ, L.; CHAPON, F.; MIRODATOS, C.; SCHUURMAN, Y.; VENDERBOSCH, R. ; JORDAN, E. ; WELLACH, S. ; GUTIERREZ, R.; **Optimizing the bio-gasoline quantity and quality in fluid catalytic cracking co-refining**. Fuel, 2017, Vol.192, p.60. 2017.

GUO, F. ; LI, X. ; LIU, Y. ; PENG, K. ; GUO, C. ; RAO, Z.; **Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts**. Energy Conversion and Management, 2018, Vol.167, p.81. 2018.

HANCSÓK, J. ; SÁGI, D. ; VALYON, J.; **Diesel fuel blending components from mixture of waste animal fat and light cycle oil from fluid catalytic cracking**. Journal of Environmental Management, 2018, Vol.223, pp.92-100. 2018.

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

IBRAHIM G. H.; FOLORUNSHO A.; UMARU M.; **Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using Ahoko kaolin from Nigeria**. Applied Petrochemical Research, 01 September 2018, Vol.8, pp.203-210. 2018.

IDEM, R. O., KA T!KANENI, S.P.R., BAKHSffi,N.N. “**Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicas: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity onproductdistribution**”. Fuel Processing Technology, 51101-125, 1997.

JESUS, C. P. C.; **Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade na adsorção do corante têxtil Reativo Azul** 19. 2011. 114 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, 2011.

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

KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. São Paulo: PMI / EPUSP, 2004. Notas de aula da disciplina PMI 2201.

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. “**Liquid fuels from Messuaferra L. seed oil**”. J. Am. Oil Chem. Soc1989;66:223- 226.

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) – Iniversidade Federal do Pará. Belém-PA 2009.

LIU, S.; MCDONALD, T.; WANG, Y. **Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating**. Fuel. V. 89, p. 2735–2740, 2010.

LOVÁS, P ; HUDEC, P ; JAMBOR, B ; HÁJEKOVÁ, E ; HORŇÁČEK, M.; **Catalytic cracking of heavy fractions from the pyrolysis of waste HDPE and PP**. Fuel, 2017, Vol.203, pp.244-252. 2017.

LU, P. ; HUANG, Q. ; CHI, Y. ; WANG, F. ; YAN, J.; **Catalytic cracking of tar derived from the pyrolysis of municipal solid waste fractions over biochar**. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, Vol.37(3), pp.2673-2680. 2019.

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.

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.

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.

MANCIO, A. A.; **Produção, fracionamento e desacidificação de biocombustíveis obtidos via craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais**. PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em engenharia Química)-Universidade do Pará. Belém-PA 2013.

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.

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.

NEYVA, A. C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841.

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

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: p.477-484. 2004.

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

PEDROZA, M.R. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2013. 307 f. (Tese de Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2011.

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

PRADO, C.M.R; FILHO, N.R.A; **Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. J. Analytical and Applied Pyrolysis**, Vol. 86, N° 2, 2009, 338–347

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.

RAMALHO, H,F; SUAREZ, P.A.Z.,. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino**. Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 2-15. Data de publicação na Web: 9 de novembro de 2012.

RATTI, G. **Curso de Fluorescência de Raios X**, 13. São Paulo: EPUSP/LCT, 2008

RATTON, A. R. **Produção de Hidrocarbonetos a partir do Craqueamento de Resíduos provenientes de Caixa de Gordura**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IME, RJ, 2012.

RESENDE, E.C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 146f, 2013.

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

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.

SALAHUDEEN, NURUDEEN. **Effect of ZSM5 in the catalytic activity of a fluid catalytic cracking catalyst**. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2019, Vol.93, pp.173-181.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília-DF 2007.

SANTOS I. F. **Absorção de gases da queima de combustíveis fósseis em torre de recheio estruturado utilizando lama vermelha**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade federal do Pará. Belém-PA, 2013.

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-PA, 2013.

SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. **Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking**. Bioresource Technology, p 6157–6162, 2010.

SANTANNA, J.S.S. GAMA, V.J.P. BONA, B.C. FURTADO, C.T.A. ALMEIDA, G.M. MOTA, S.A.P. **Craqueamento catalítico do óleo de fritura usando o pó de aciaria elétrica**. Congresso Brasileiro de Química (CBQ), 2018.

SANHOOB, M. ; MURAZA, O. ; SHAFEI, E. ; YOKOI, T. ; CHOI, K.; **Steam catalytic cracking of heavy naphtha (C₁₂) to high octane naphtha over B-MFI zeolite**. Applied Catalysis. B, Environmental, 2017, Vol.210, p.432. 2017.

SINGH, MAN VIR.; **Waste and virgin high-density poly(ethylene) into renewable hydrocarbons fuel by pyrolysis-catalytic cracking with a CaCO₃ catalyst**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, Vol.134, pp.150-161. 2018

SILVA FILHO, S. C. **Aproveitamento dos óleos de frituras do Município de Campinas para obtenção de biodiesel**. 2012.130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, SP, 2012.

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.

SOUZA M. S. **Avaliação ambiental e econômica do uso de bioaumentação em caixas de gordura de restaurantes da região de Jacarepaguá – rio de janeiro**. 2015. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão Ambiental)- Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ 2015.

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo-química**. Química Nova, Vol. 30, Nº 3, 2007, 667-676.

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

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

THOMAS, J. E.; et al. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

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.

ULLMANN'S, **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Seventh Edition, 2012.

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.

WANG, Y.; CAO, Y. ; LI, J.; **Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products.** Renewable Energy, 2018, Vol.124, pp.34-39. 2018

XU, Z.; LIU, P. ; XU, G.; LIU, Q.; HE, Z.; WANG, Q.; **Bio-fuel oil characteristic from catalytic cracking of hydrogenated palm oil.** Energy, 2017, Vol.133, p.666. 2017.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela A.1 – Tabela das especificação de Querosene de Aviação - QAV-1 ANP nº 38, de 28.07.2011, DOU 29.07.2011.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	-	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	Visual	Visual D4176 (Procedimento 1)
Cor (2)	-	Anotar	14921 -	D156 D6045
Partículas contaminantes, máx. (3)	mg/L	1,0	-	D5452
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	D3242
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0	14932	D1319
Aromáticos totais, máx. (4)	% volume	26,5	-	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	6563 -	D1266 D2622
			14533	D4294
			-	D5453
Enxofre mercaptídico, máx. ou,	% massa	0,0030	6298	D3227
Ensaio Doctor (5)	-	negativo	14642	D4952
Componentes na expedição da refinaria produtora (6)				
Fração hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação (7)	°C			
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		anotar		
10% vol. recuperados, máx.		205,0		
50% vol. recuperados		anotar	9619	D86
90% vol. recuperados		anotar		
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0		
Resíduo, máx.	% volume	1,5		
Perda, máx.	% volume	1,5		
Ponto de fulgor, mín.	°C	40,0 ou 38,0	7974 -	D56 D3828
Massa específica a 20°C (8)	kg/m ³	771,3 - 836,6	7148 14065	D1298 D4052
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx	°C	- 47	7975 -	D2386 (9) D5972
			-	D7153
			-	D7154
Viscosidade a -20°C, máx.	mm ² /s	8,0	10441	D445
COMBUSTÃO				
Poder calorífico inferior,	MJ/kg	42,80	-	D4529 D3338

mín.				
				D4809
Ponto de fuligem, mín. ou	mm	25,0	11909	D1322
Ponto de fuligem, mín. e	mm	19,0		
Naftalenos, máx.	% volume	3,00	-	D1840
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.		1	14359	D130
ESTABILIDADE				
Estabilidade térmica a 260°C (10)			-	D3241
queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	-
depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de cor anormal ou de pavão)		-
CONTAMINANTES				
Goma atual, máx. (11)	mg/100 mL	7	14525	D381
Índice de separação de água, MSEP (12)				
com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70	-	D3948
sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85		
CONDUTIVIDADE				
Condutividade elétrica (13)	pS/m	50 - 600	-	D2624
LUBRICIDADE				
Lubricidade, BOCLE máx. (14)	mm	0,85	-	D5001
ADITIVOS (15)				
Antioxidante (16)	mg/L	17,0 - 24,0	-	-

ANEXO B

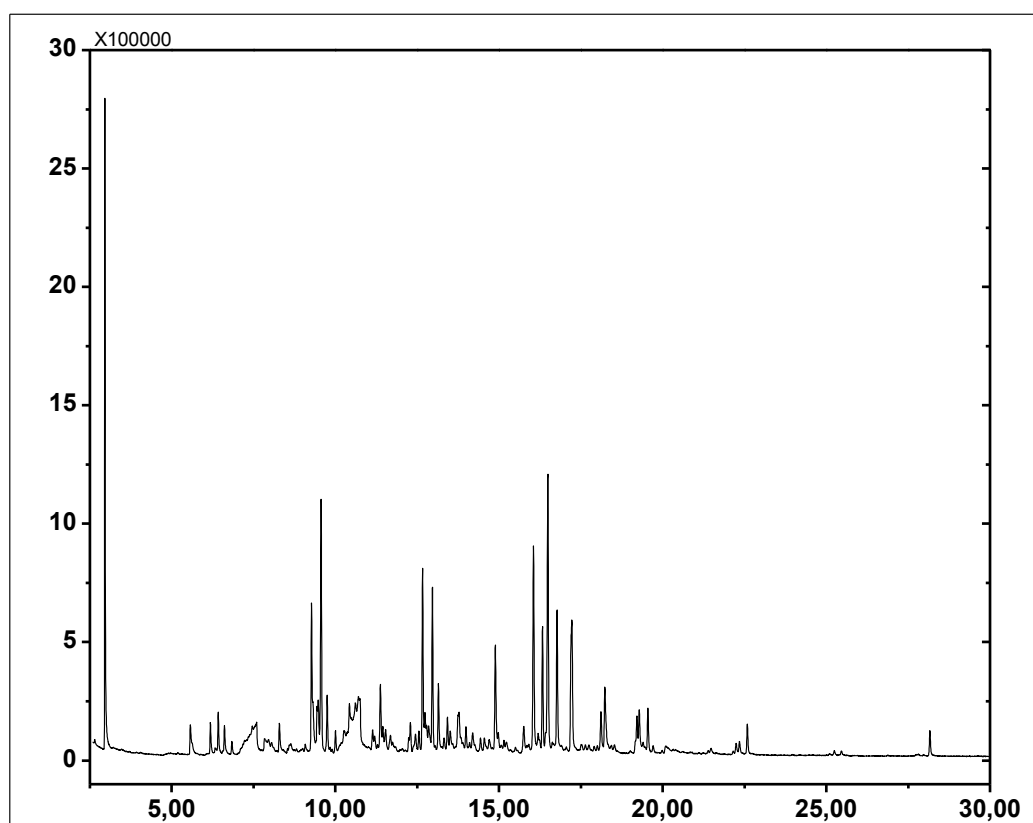


Figura B.1- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.1 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar)

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.959	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	10,32
2	5.571	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	000108-88-3	1,18
3	6.187	1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂	000111-66-0	0,77
4	6.425	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	0,92
5	6.614	2-Octene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₃	013389-42-9	0,87
6	7.467	Butanoic acid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	000107-92-6	0,02
7	8.291	Ethylbenzene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	000100-41-4	0,79
8	9.274	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	5,2
9	9.440	Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ (=O)	000108-94-1	1,03
10	9.476	3-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₃	020063-77-8	1,56
11	9.564	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	6,86
12	9.748	cis-2-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-77-1	1,5
13	10.432	Hydrazine, 1,1-dimethyl	C ₂ H ₈ N ₂	000057-14-7	3,53

14	10.612	Pentanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	000109-52-4	4,76
15	10.707	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	2,53
16	11.379	Benzene, propyl	C ₉ H ₁₂	000103-65-1	1,52
17	12.291	Spiro[4,4]non-1-ene	C ₉ H ₁₄	000873-12-1	0,83
18	12.668	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	4,82
19	12.741	cis-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-88-0	1,19
20	12.967	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	4,32
21	13.150	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	1,89
22	13.423	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,76
23	13.780	Ethylidenecyclooctane	C ₁₀ H ₁₈	019780-51-9	1,95
24	14.892	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	2,84
25	15.757	1,7-Nonadiene, 4,8-dimethyl	C ₁₁ H ₂₀	062108-28-5	0,78
26	16.052	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	6,39
27	16.332	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	3,27
28	16.494	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	8,55
29	16.774	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	3,81
30	17.225	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	6,16
31	18.117	Cyclohexene, 3-pentyl	C ₁₁ H ₂₀	015232-92-5	1,28
32	18.234	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	2,53
33	19.215	6-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-29-3	1,24
34	19.285	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	1,24
35	19.548	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	1,2
36	22.590	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	0,87
37	28.166	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	0,71

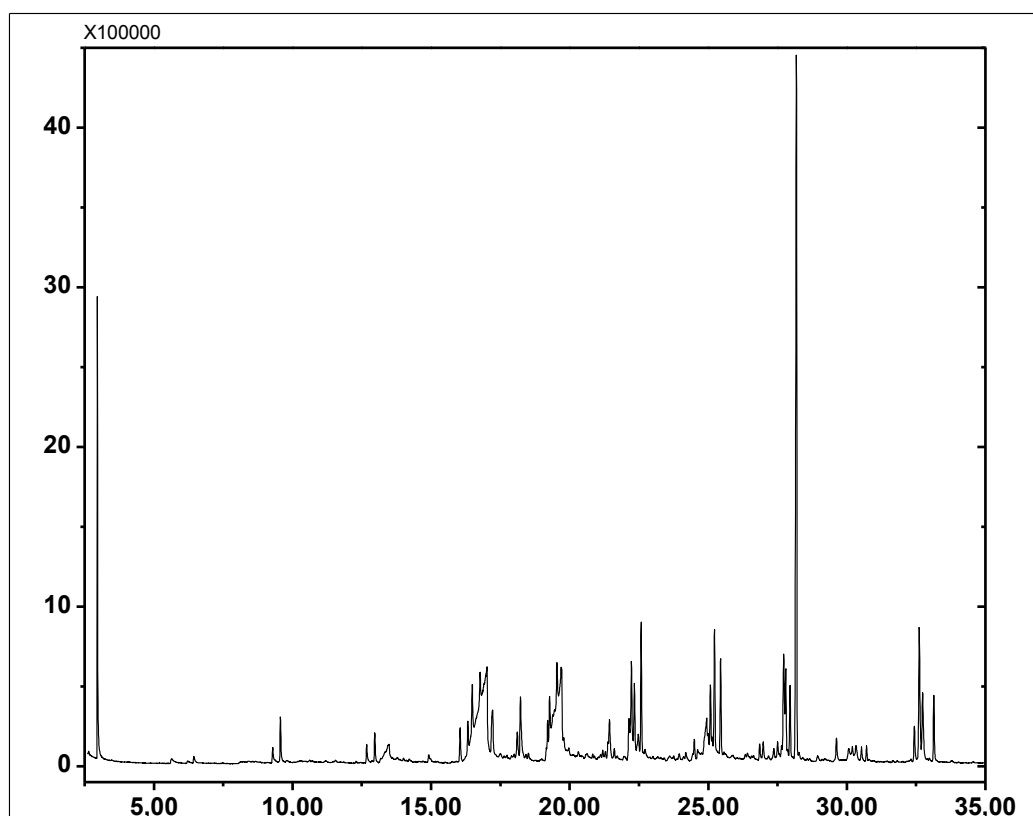


Figura B.2- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.2 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.962	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	5,34
2	9.566	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	0,9
3	12.679	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	0,44
4	12.970	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	0,67
5	13.486	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	1,45
6	16.049	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	0,75
7	16.328	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	1,24
8	16.488	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	3,25
9	16.770	4-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000693-62-9	7,37
10	17.021	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	9,21
11	17.219	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	1,95
12	18.111	Cyclohexene, 3-pentyl	C ₁₁ H ₂₀	015232-92-5	0,77
13	18.226	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,87
14	19.208	6-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-29-3	0,94
15	19.279	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	1,74

16	19.695	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	10,54
17	21.438	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,12
18	22.142	3-Tridecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-57-5	1,07
19	22.230	6-Tridecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	006434-76-0	2,89
20	22.337	6-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	024949-38-0	1,89
21	22.583	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	2,76
22	24.498	Benzene, heptyl	C ₁₃ H ₂₀	001078-71-3	0,63
23	24.947	n-Decanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	000334-48-5	1,72
24	25.081	7-Tetradecene, (E)	C ₁₄ H ₂₈	041446-63-3	1,67
25	25.227	4-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	041446-78-0	2,71
26	25.448	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	1,99
27	26.986	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,42
28	27.505	Cyclodecene	C ₁₀ H ₁₈	003618-12-0	0,58
29	27.725	7-Hexadecyne	C ₁₆ H ₃₀	074685-28-2	2,95
30	27.797	7-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	010374-74-0	2,15
31	27.953	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	1,5
32	28.183	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	16,54
33	29.628	n-Nonylcyclohexane	C ₁₅ H ₃₀	002883-02-5	0,66
34	32.439	6,9-Heptadecadiene	C ₁₇ H ₃₂	081265-03-4	0,88
35	32.614	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	5,95
36	33.140	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	1,47

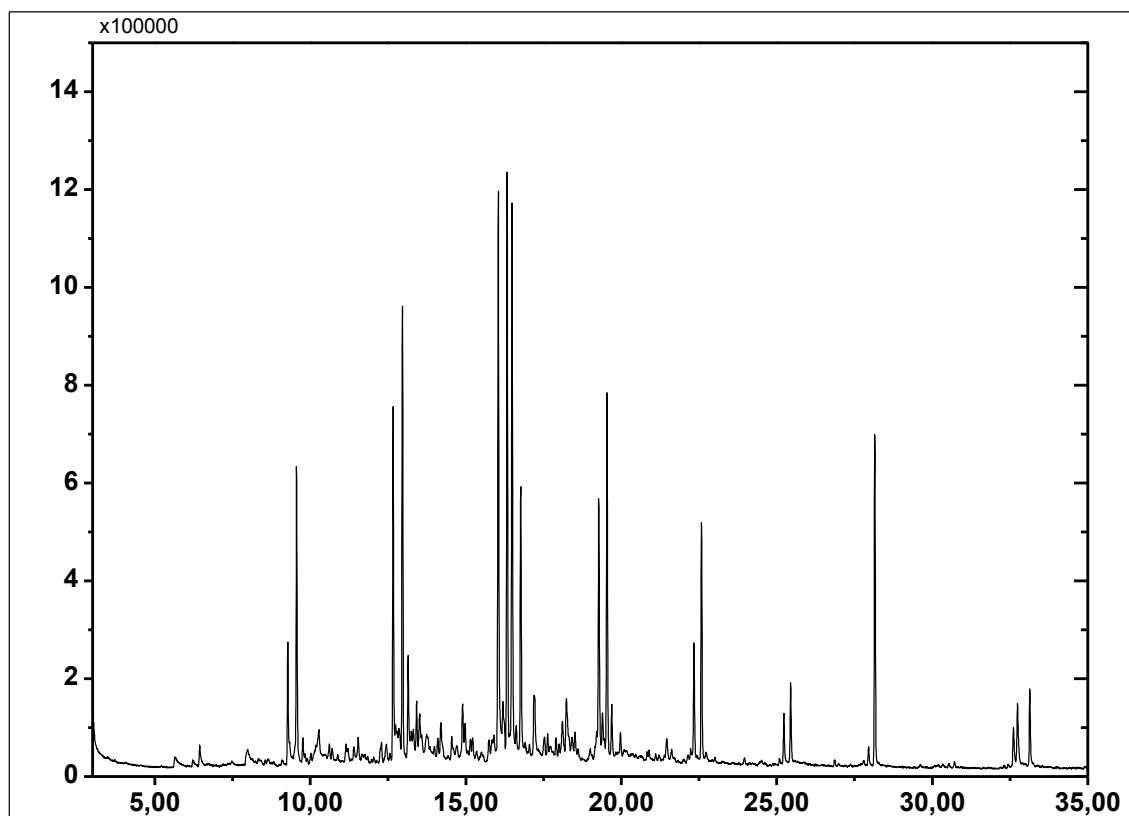


Figura B.3- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.3 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.967	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	11,66
2	9.277	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	2,16
3	9.562	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	5,14
4	12.666	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	5,68
5	12.966	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	7,47
6	13.184	5-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,52
7	14.899	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	1
8	16.048	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	10,34
9	16.332	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	11,34
10	16.490	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	10,07
11	16.769	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	4,58
12	17.199	Cyclopentene,3-hexyl	C ₁₁ H ₂₂	037689-18-2	1,84
13	18.237	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,74
14	19.278	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	5,04
15	19.543	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	6,27
16	22.339	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	2,05

17	22.580	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	4,08
18	25.448	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	1,43
19	28.153	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	5,07
20	32.741	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	1,49
21	33.138	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	1,33

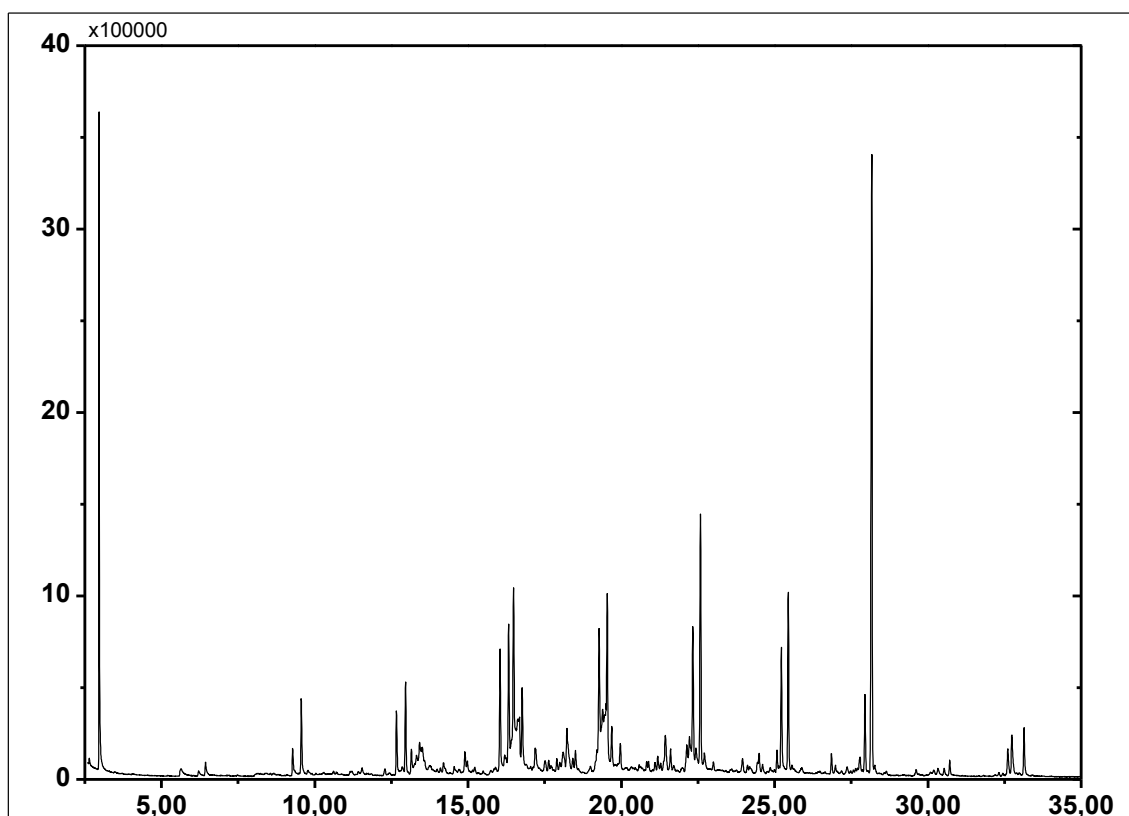


Figura B.4- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.4 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.966	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	8,94
2	9.282	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,68
3	9.562	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,83
4	12.667	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,42
5	12.963	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	2,03
6	13.154	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,51
7	13.423	trans-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-89-1	0,28
8	14.899	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,42
9	16.045	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	3,17

10	16.328	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	3,76
11	16.486	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	7,12
12	16.680	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	3,37
13	16.766	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	2,20
14	17.193	Cyclopentene,3-hexyl	C ₁₁ H ₂₂	037689-18-2	0,96
15	18.226	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,81
16	19.208	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	0,74
17	19.278	3-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007239-23-8	4,5
18	19.393	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	2,8
19	19.542	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	7,36
20	19.690	4-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-27-1	1,11
21	19.969	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	0,75
22	21.439	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,49
23	21.608	Benzene, 1-methyl-2-1-ethylpropyl	C ₁₂ H ₁₈	054410-74-1	0,57
24	22.138	5-Tridecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	023051-84-5	0,96
25	22.226	4-Nonene, 5-butyl	C ₁₃ H ₂₆	007367-38-6	1,48
26	22.336	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	3,83
27	22.585	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	6,1
28	25.080	7-Tetradecene, (E)	C ₁₄ H ₂₈	041446-63-3	0,53
29	25.224	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	3,24
30	25.448	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	4,25
31	26.857	Cyclohexane, 2-propenyl	C ₉ H ₁₆	002114-42-3	0,48
32	27.949	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	1,8
33	28.172	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	16,04
34	32.610	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	2,24
35	33.139	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	000629-92-5	1,24

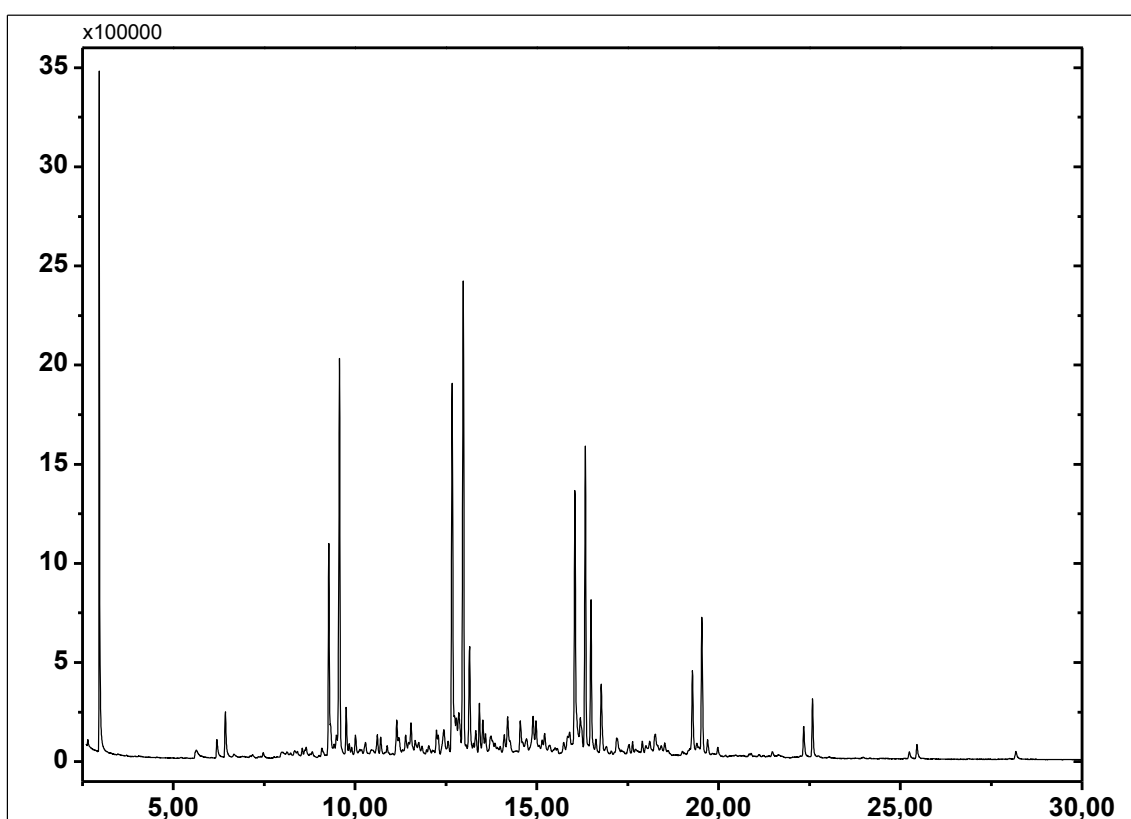


Figura B.5- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.5 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.963	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	9,62
2	6.431	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	1,26
3	9.277	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	5,77
4	9.570	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	11,04
5	9.755	2-Nonene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂ CH ₃	006434-78-2	1,07
6	11.146	Cyclopentene,1-(2-methylpropyl)	C ₉ H ₁₆	053098-47-8	1,04
7	11.541	Cyclohexene,1-propyl	C ₉ H ₁₆	002539-75-5	0,9
8	12.239	Benzene, 1-ethyl-4-methyl	C ₉ H ₁₂	000622-96-8	0,67
9	12.443	2-Decene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020063-97-2	1,32
10	12.673	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	9,99
11	12.734	cis-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-88-0	0,95
12	12.789	Benzene, 1,2,4-trimethyl	C ₉ H ₁₂	000095-63-6	1,08
13	12.854	cis-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-88-0	1,83
14	12.979	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	12,93
15	13.149	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	3,12
16	13.422	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	1,15

17	13.515	9-Methylbicyclo[3,3,1]nonane	C10H18	025107-01-1	0,63
18	14.199	Cyclopentane, pentyl	C10H20	003741-00-2	1,53
19	14.548	Cyclopentene, 1-pentyl	C10H18	004291-98-9	0,95
20	14.895	Benzene, n-butyl	C10H14	000104-51-8	1,29
21	14.981	Cyclohexene, 1-butyl	C10H18	003282-53-9	0,78
22	16.050	3-Undecene, (E)	CH3(CH2)6CH=CHCH2CH3	001002-68-2	7,74
23	16.199	4-Undecene, (Z)	CH3(CH2)5CH=CHCH2CH2CH3	000821-98-7	1,37
24	16.336	Undecane	CH3(CH2)9CH3	001120-21-4	8,02
25	16.489	5-Undecene	CH3(CH2)4CH=CHCH2CH2CH2CH3	004941-53-1	4,21
26	16.771	3-Undecene, (Z)	CH3(CH2)6CH=CHCH2CH3	000821-97-6	2,09
27	19.281	1-Dodecene	CH3(CH2)9CH=CH2	000112-41-4	2,98
28	19.544	Dodecane	CH3(CH2)10CH3	000112-40-3	3,75
29	22.347	1-Tridecene	CH3(CH2)10CH=CH2	002437-56-1	0,84
30	22.586	Tridecane	CH3(CH2)11CH3	000629-50-5	1,61

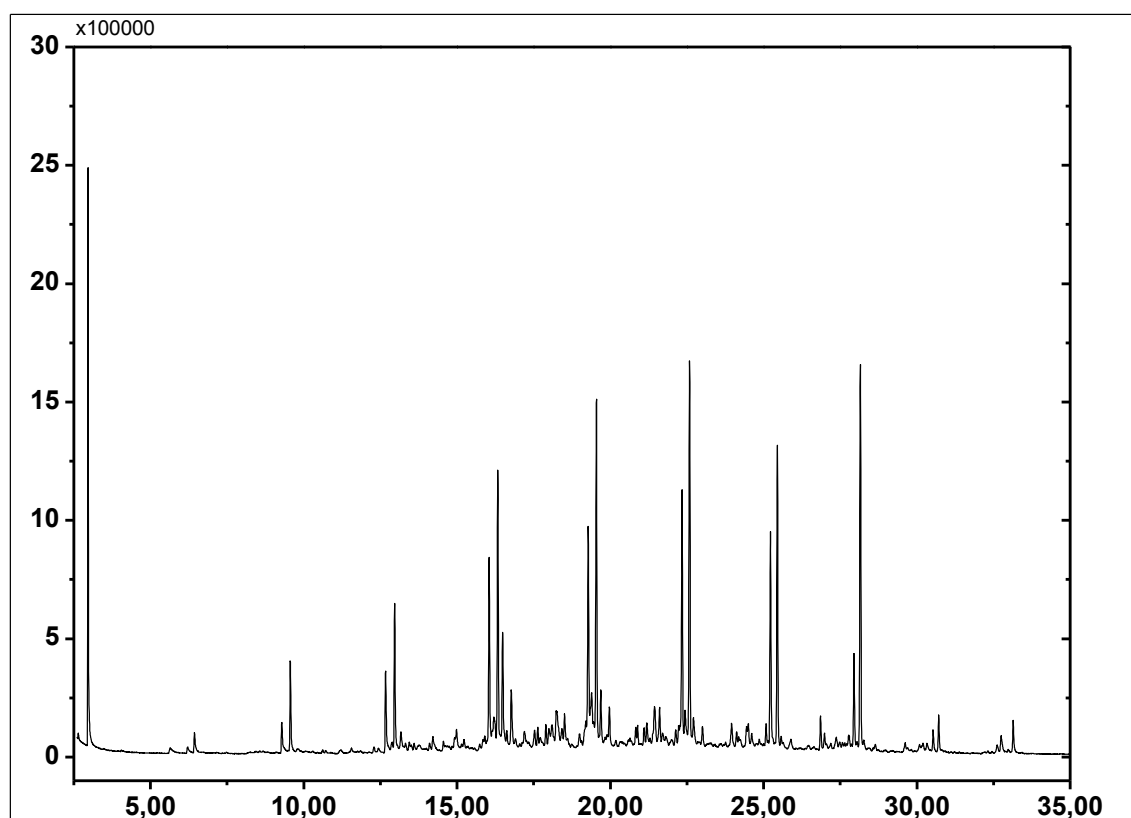


Figura B.6- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.6 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.961	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	7,85

2	9.286	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,68
3	9.563	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	2,06
4	12.671	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	2,12
5	12.966	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	3,49
6	16.048	3-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	001002-68-2	4,9
7	16.205	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	1,67
8	16.332	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	6,46
9	16.489	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	2,83
10	16.771	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,55
11	18.239	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,74
12	18.509	Benzene, 1-methyl-4-butyl	C ₁₁ H ₁₆	001595-05-7	0,7
13	19.281	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	5,95
14	19.392	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	2,25
15	19.548	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	8,60
16	19.692	4-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-27-1	1,50
17	19.971	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	0,68
18	21.445	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,56
19	21.609	Benzene, (1-methylpentyl)	C ₁₂ H ₁₈	006031-02-3	0,99
20	22.340	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	6,49
21	22.439	4-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	041446-54-2	1,06
22	22.588	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	8,86
23	25.227	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	5,31
24	25.451	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	7,12
25	26.860	Cyclohexane, 2-propenyl	C ₉ H ₁₆	002114-42-3	0,75
26	27.951	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	2,20
27	28.159	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	8,98
28	30.714	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,83
29	33.144	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	000629-92-5	0,82

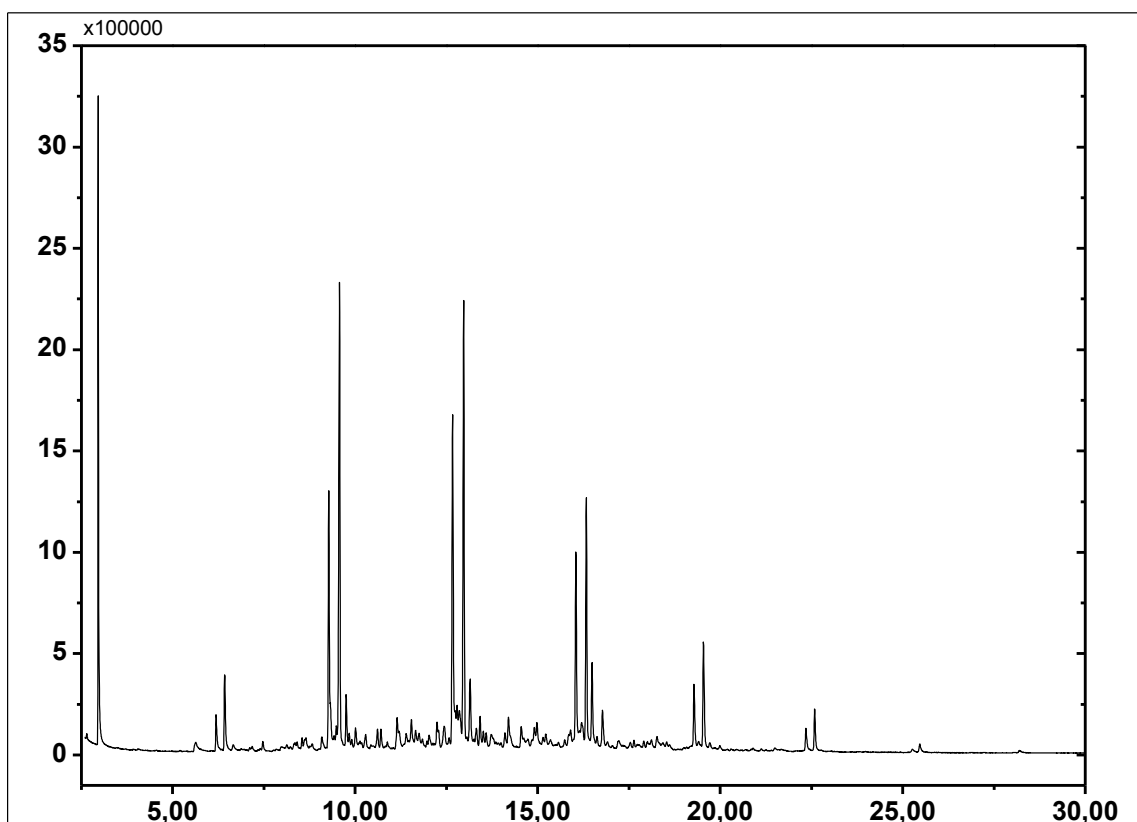


Figura B.7- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.7 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.963	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	10,87
2	6.192	1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂	000111-66-0	1,21
3	6.427	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	2,36
4	9.277	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	8,48
5	9.571	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	13,57
6	9.753	cis-2-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-77-1	1,36
7	11.149	Cyclopentene, 1-butyl	C ₉ H ₁₆	002423-01-0	1,11
8	11.544	Cyclohexene, 1-propyl	C ₉ H ₁₆	002539-75-5	0,89
9	12.241	Benzene, 1-ethyl-2-methyl	C ₉ H ₁₂	000611-14-3	0,70
10	12.672	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	11,20
11	12.793	Mesitylene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	000108-67-8	1,47
12	12.853	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	1,88
13	12.977	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	13,59
14	13.150	5-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-19-1	2,44
15	13.423	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,81
16	14.203	Cyclopentane, pentyl	C ₁₀ H ₂₀	003741-00-2	1,61
17	16.049	3-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	001002-68-2	6,79

18	16.333	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	7,86
19	16.490	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	2,75
20	16.775	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,37
21	19.284	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	2,12
22	19.546	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	3,36
23	22.354	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	0,76
24	22.589	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	1,45

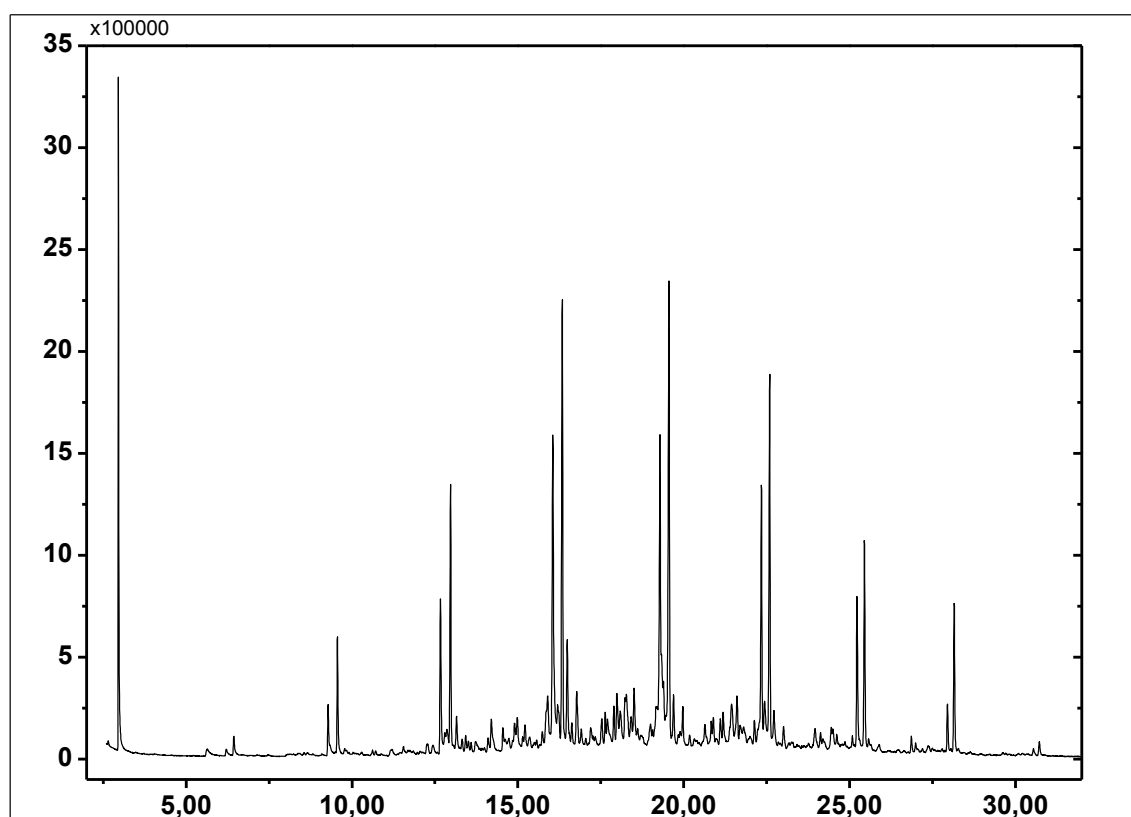


Figura B.8- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Tabela B.8- Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 3 (lama vermelha 10% à 2 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.961	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	6,03
2	9.280	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,55
3	9.564	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,84
4	12.670	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	2,65
5	12.972	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	4,39
6	13.155	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,68
7	14.205	Indane	C ₉ H ₁₀	000496-11-7	0,92
8	14.553	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,46
9	14.903	Benzenepropanal	C ₉ H ₁₀ O	000104-53-0	0,87

10	14.984	Cyclohexene, 1-butyl	C10H18	003282-53-9	0,89
11	15.900	1-Phenyl-1-butene	C6H5CH2CH2CH=CH2	000824-90-8	2,03
12	16.054	3-Undecene, (E)	CH3(CH2)6CH=CHCH2CH3	001002-68-2	7,31
13	16.201	4-Undecene, (Z)	CH3(CH2)5CH=CHCH2CH2CH3	000821-98-7	1,43
14	16.343	Undecane	CH3(CH2)9CH3	001120-21-4	7,79
15	16.491	5-Undecene	C11H23	004941-53-1	2,26
16	16.775	3-Undecene, (Z)	CH3(CH2)6CH=CHCH2CH3	000821-97-6	1,38
17	17.536	Cyclohexane, pentyl	C11H20	004292-92-6	0,57
18	17.637	Cyclopentane, hexyl	C11H22	004457-00-5	0,52
19	17.701	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl	C10H12	002039-89-6	0,75
20	17.898	Cyclopentene,1-hexyl	C11H20	004291-99-0	0,57
21	17.989	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)	C10H12	001587-04-8	1,07
22	18.092	p-Tolylhydroxylamine	C7H9NO	000623-10-9	0,83
23	18.237	Benzene, pentyl	C11H16	000538-68-1	0,64
24	18.273	Cyclohexene, 1-pentyl	C11H20	015232-85-6	1,10
25	18.507	Benzene, 1-methyl-4-butyl	C11H16	001595-05-7	0,90
26	19.171	3-Decanone	CH3(CH2)6COC2H5	000928-80-3	0,90
27	19.202	1H-indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl	C11H14	017057-82-8	0,58
28	19.286	1-Dodecene	CH3(CH2)9CH=CH2	000112-41-4	7,96
29	19.390	3-Dodecene, (E)	CH3(CH2)7CH=CHCH2CH3	007206-14-6	1,31
30	19.558	Dodecane	CH3(CH2)10CH3	000112-40-3	9,25
31	19.696	2-Dodecene, (Z)	CH3(CH2)8CH=CHCH3	007206-26-0	1,09
32	19.974	3-Dodecene, (Z)	CH3(CH2)7CH=CHCH2CH3	007239-23-8	0,77
33	20.642	Benzene, 1-pentenyl	C11H14	000826-18-6	0,68
34	20.833	Cyclohexane, hexyl	C12H24	004292-75-5	0,51
35	20.895	Cyclopentane, (3-methylbutyl)	C10H20	001005-68-1	0,51
36	21.107	Cyclopentene,1-heptyl	C12H22	004292-00-6	0,49
37	21.191	o-Xylene	C8H10	000095-47-6	0,65
38	21.447	Benzene, hexyl	C12H18	001077-16-3	1,36
39	21.609	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)	C12H18	019219-84-2	1,16
40	22.135	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl	C11H14	000769-25-5	0,48
41	22.344	1-Tridecene	CH3(CH2)10CH=CH2	002437-56-1	5,30
42	22.440	2-Undecanone	CH3(CH2)8COCH3	000112-12-9	1,34
43	22.592	Tridecane	CH3(CH2)11CH3	000629-50-5	6,51
44	22.439	6-Tridecene, (Z)	C13H25	041446-54-2	1,06
45	24.451	(2-Indol-1-yl-ethyl)-methyl-amine	C11H14N2	148806-52-4	0,01
46	25.229	1-Tetradecene	CH3(CH2)11CH=CH2	001120-36-1	2,82
47	25.451	Tetradecane	CH3(CH2)12CH3	000629-59-4	3,60
48	27.954	1-Hexadecanol	CH3(CH2)15OH	036653-82-4	0,80
49	28.156	Pentadecane	CH3(CH2)13CH3	000629-62-9	2,56

ANEXO C

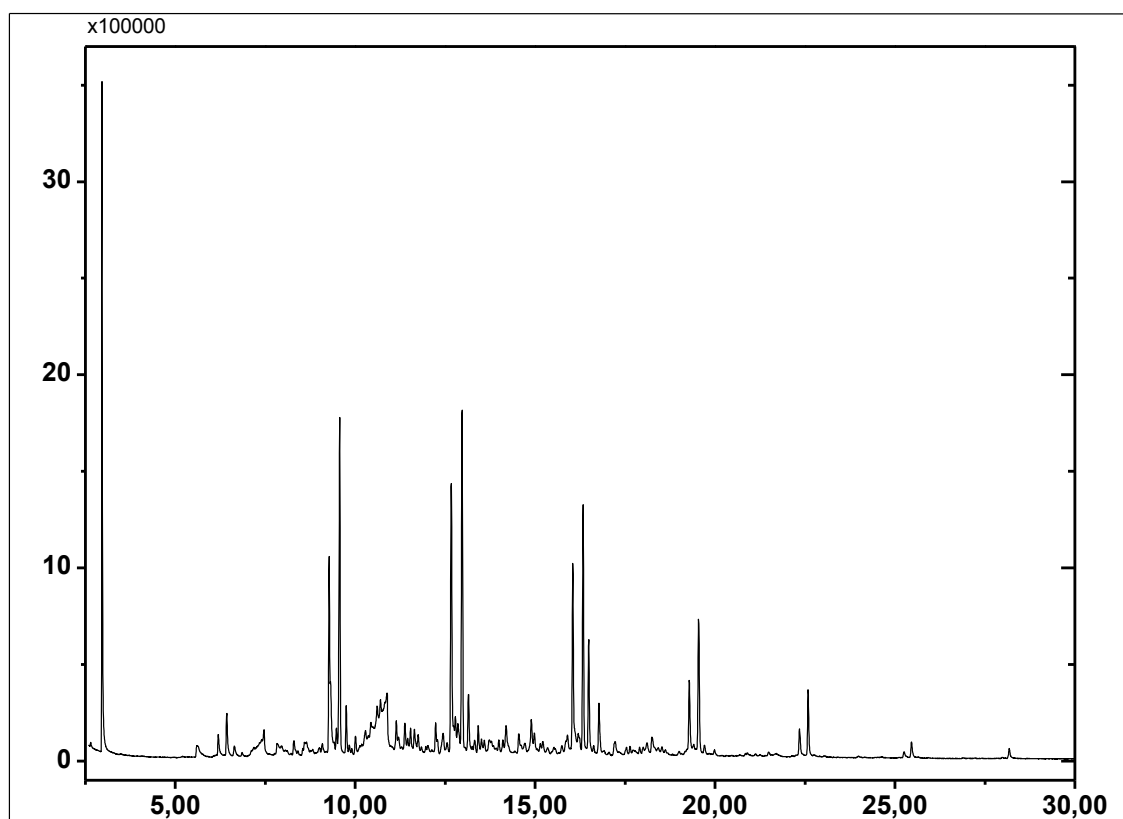


Figura C.1- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Tabela C.1 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.962	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	10,81
2	6.195	1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂	000111-66-0	0,90
3	6.430	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	1,34
4	9.275	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	7,70
5	9.478	2-Nonene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-78-2	0,77
6	9.567	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	9,14
7	9.750	cis-2-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-77-1	1,26
8	10.612	Pentanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	000109-52-4	1,21
9	10.702	Hydrazine, 1,1-dimethyl	C ₂ H ₈ N ₂	000057-14-7	1,74
10	10.884	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	4,78
11	11.141	Cyclopentene, 1-butyl	C ₉ H ₁₆	002423-01-0	0,93
12	11.382	Benzene, propyl	C ₉ H ₁₂	000103-65-1	0,73
13	12.235	Benzene, 1-ethyl-2-methyl	C ₉ H ₁₂	000611-14-3	0,91

14	12.444	2-Decene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020063-97-2	1,15
15	12.670	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	9,02
16	12.785	Mesitylene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	000108-67-8	1,34
17	12.854	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	1,47
18	12.973	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	10,22
19	13.148	5-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-19-1	2,00
20	13.421	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,70
21	14.196	Benzene, 2-propenyl	C ₉ H ₁₀	000300-57-2	1,37
22	14.893	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,90
23	16.048	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	6,82
24	16.334	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	7,33
25	16.490	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	3,54
26	16.773	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,71
27	19.284	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	2,95
28	19.546	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	4,29
29	22.350	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	0,88
30	22.587	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	2,09

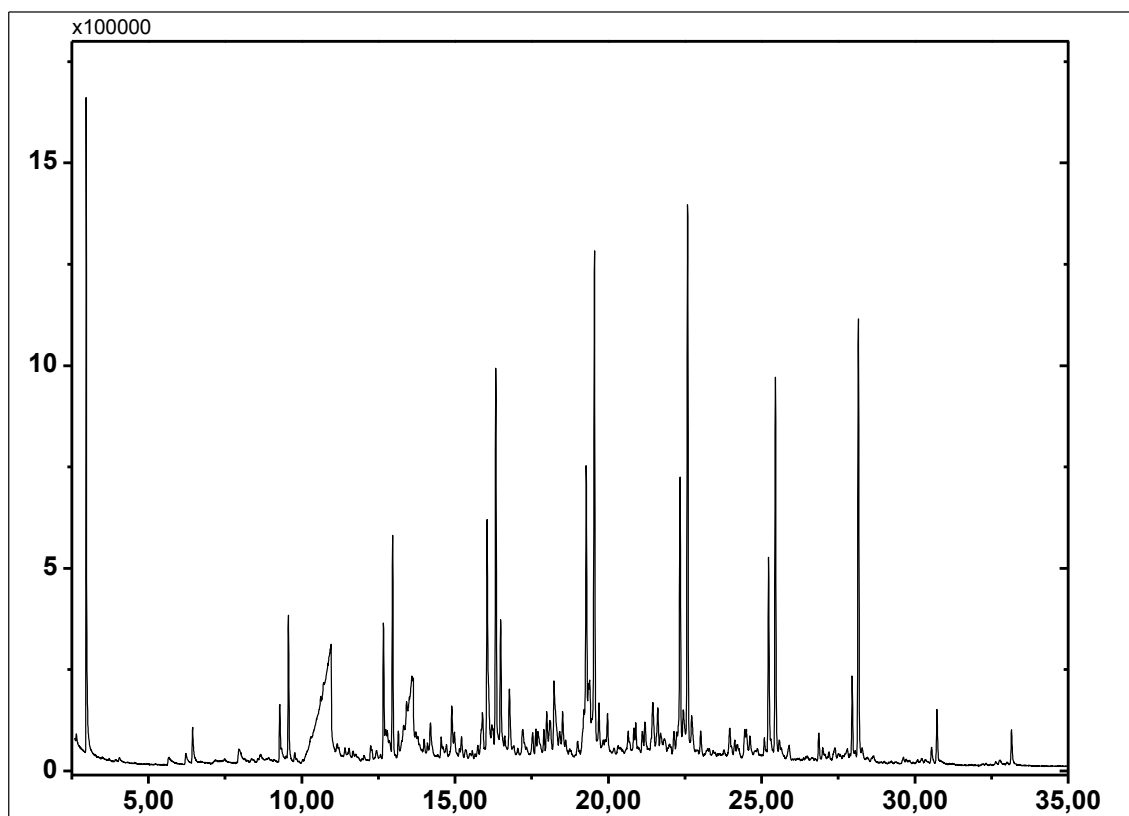


Figura C.2- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Tabela C.2 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.968	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	5,97
2	9.285	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,94
3	9.566	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	2,12
4	10.955	Pentanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	000109-52-4	16,35
5	12.668	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,93
6	12.966	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	3,18
7	13.423	Propanedioic acid, propyl	CH ₂ (COOH) ₂ C ₃ H ₇	000616-62-6	1,33
8	13.595	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	2,82
9	14.896	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,64
10	15.897	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂	000768-49-0	1,19
11	16.047	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	4,74
12	16.332	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,87
13	16.490	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	2,14
14	16.774	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,2
15	18.233	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,88
16	19.282	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	5,96
17	19.358	2-Decanone	CH ₃ (CH ₂) ₇ COCH ₃	000693-54-9	0,84
18	19.393	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	1,25
19	19.549	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	8,31
20	21.455	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,15
21	22.342	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	4,28
22	22.589	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	8,16
23	25.230	5-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	041446-66-6	3,31
24	25.453	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	5,82
25	27.957	1-Hexadecanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ OH	036653-82-4	1,15
26	28.159	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	6,64
27	30.722	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,86

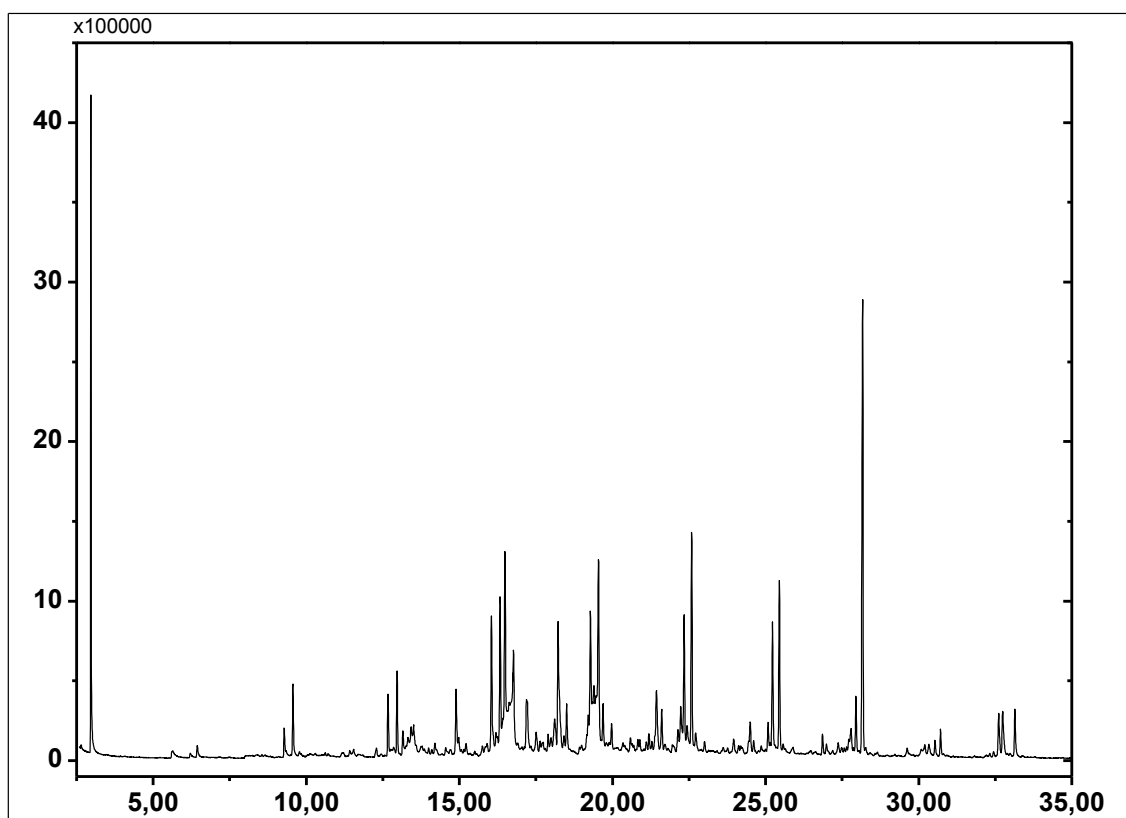


Figura C.3- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Tabela C.3 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.964	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	7,17
2	9.283	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,40
3	9.565	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,49
4	12.671	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,25
5	12.968	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	1,69
6	13.156	5-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-19-1	0,58
7	13.428	cis-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-88-0	0,95
8	13.508	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	1,06
9	14.894	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	1,18
10	16.050	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	3,30
11	16.198	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000821-98-7	0,44
12	16.333	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	3,42
13	16.492	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	6,46
14	16.628	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	1,61
15	16.747	Formic acid hydrazide	HCONHNH ₂	000624-84-0	2,41
16	16.771	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	2,00

17	17.197	Cyclopentene,3-hexyl	C11H20	037689-18-2	1,94
18	17.508	Pentylidenecyclohexane	C11H20	039546-79-7	0,60
19	17.901	Cyclopentene,1-hexyl	C11H20	004291-99-0	0,39
20	18.114	Cyclohexene, 3-pentyl	C11H20	015232-92-5	1,31
21	18.226	Benzene, pentyl	C11H16	000538-68-1	4,31
22	18.506	Benzene, 1-methyl-4-butyl	C11H16	001595-05-7	1,02
23	19.210	6-Dodecene, (E)	CH3(CH2)4CH=CHCH2CH2CH2CH2	007206-17-9	1,36
24	19.282	1-Dodecene	CH3(CH2)9CH=CH2	000112-41-4	3,83
25	19.344	Octanoic acid	CH3(CH2)6COOH	000124-07-2	0,82
26	19.398	5-Dodecene, (E)	CH3(CH2)5CH=CHCH2CH2CH2CH3	007206-16-8	2,05
27	19.546	Dodecane	CH3(CH2)10CH3	000112-40-3	7,19
28	19.694	2-Dodecene, (Z)	CH3(CH2)8CH=CHCH3	007206-26-0	2,12
29	21.439	Benzene, hexyl	C12H18	001077-16-3	2,06
30	21.610	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)	C12H18	019219-84-2	0,93
31	22.142	6-Tridecene, (E)	C13H26	006434-76-0	0,52
32	22.233	7-Tetradecene	C14H28	010374-74-0	1,34
33	22.342	9-Octadecene, (E)	C18H36	007206-25-9	2,99
34	22.437	2-Tridecene, (Z)	CH3(CH2)9CH=CHCH3	041446-59-7	0,75
35	22.589	Tridecane	CH3(CH2)11CH3	000629-50-5	4,34
36	24.500	Benzene, heptyl	C13H20	001078-71-3	0,89
37	25.085	7-Tetradecene	C14H28	041446-60-0	0,64
38	25.229	1-Tetradecene	CH3(CH2)11CH=CH2	001120-36-1	3,05
39	25.453	Tetradecane	CH3(CH2)12CH3	000629-59-4	3,57
40	26.863	Cyclopentane, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	C9H18	053771-88-3	0,42
41	27.794	Cyclopentadecane	C15H30	000295-48-7	0,83
42	27.954	1-Pentadecene	CH3(CH2)12CH=CH2	013360-61-7	1,24
43	28.171	Pentadecane	CH3(CH2)13CH3	000629-62-9	9,82
44	30.715	Hexadecane	CH3(CH2)14CH3	000544-76-3	0,86
45	32.615	8-Heptadecene	C17H34	002579-04-6	2,60
46	33.144	Heptadecane	CH3(CH2)15CH3	000629-78-7	1,13

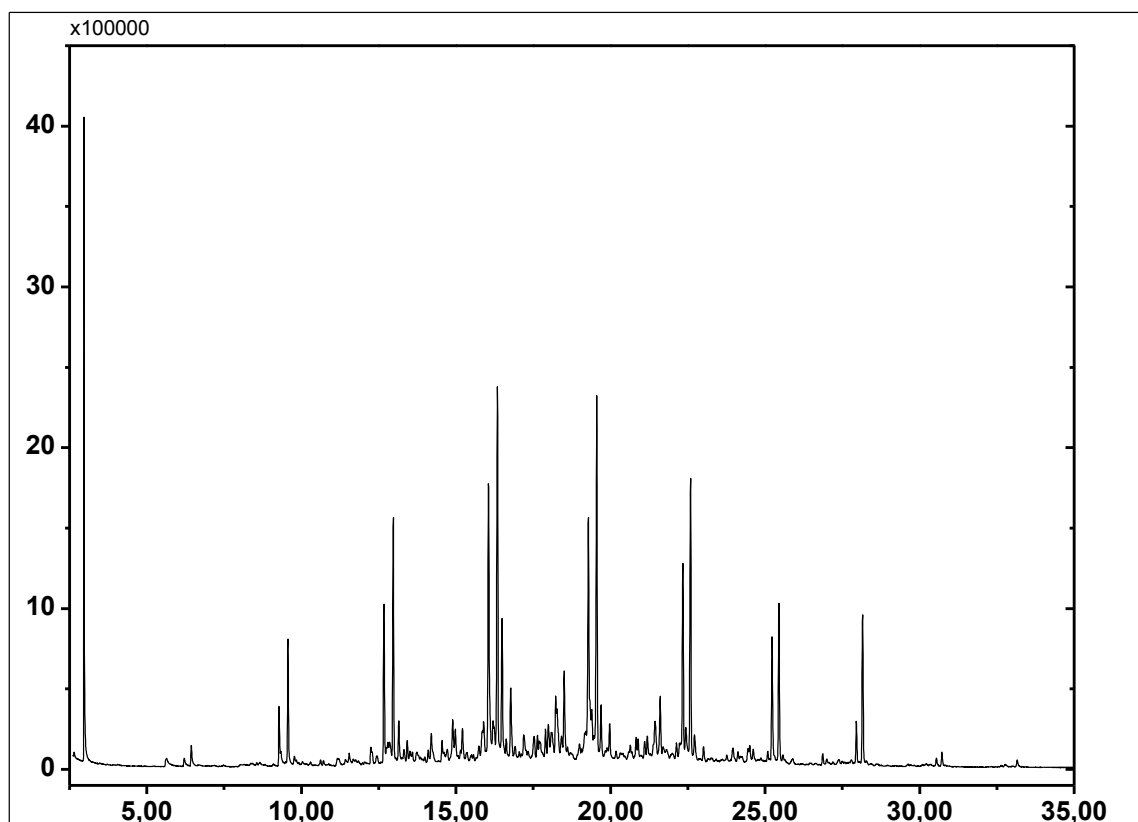


Figura C.4- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Tabela C.4 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 4 (lama vermelha 5% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.967	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	6,65
2	6.439	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	0,44
3	9.280	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,70
4	9.566	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	2,26
5	12.672	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	3,00
6	12.799	Mesitylene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	000108-67-8	0,77
7	12.974	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	4,53
8	13.153	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,92
9	13.426	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	0,36
10	14.204	Cyclopentane, pentyl	C ₁₀ H ₂₀	003741-00-2	0,95
11	14.552	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,45
12	14.896	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	1,22
13	14.981	Cyclohexene, 1-butyl	C ₁₀ H ₁₈	003282-53-9	0,81
14	15.211	Benzene, 1-methyl-2-propyl	C ₁₀ H ₁₄	001074-17-5	0,79
15	15.859	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl	C ₁₀ H ₁₄	001758-88-9	0,66
16	15.898	Benzene, (1-methyl-1-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂	000768-00-3	0,94
17	16.056	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	6,86
18	16.202	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	1,50

19	16.344	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	7,77
20	16.493	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	3,10
21	16.773	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,63
22	17.196	Cyclopentene,3-hexyl	C ₁₁ H ₂₀	037689-18-2	0,93
23	17.531	Cyclohexane, pentyl	C ₁₁ H ₂₂	004292-92-6	0,67
24	17.638	Cyclopentane, hexyl	C ₁₁ H ₂₂	004457-00-5	0,45
25	17.898	Cyclopentene,1-hexyl	C ₁₁ H ₂₀	004291-99-0	0,54
26	17.990	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl	C ₁₀ H ₁₂	000874-35-1	0,87
27	18.089	p-Tolylhydroxylamine	C ₇ H ₉ NO	000623-10-9	0,95
28	18.229	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,20
29	18.270	Cyclohexene, 1-pentyl	C ₁₁ H ₂₀	015232-85-6	1,20
30	18.505	Benzene, 1-methyl-4-butyl	C ₁₁ H ₁₆	001595-05-7	1,75
31	19.207	6-Dodecene, (E)	C ₁₂ H ₂₄	007206-17-9	1,27
32	19.286	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,61
33	19.395	3-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007239-23-8	1,23
34	19.557	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	7,77
35	19.695	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	2,09
36	20.832	Cyclohexane, hexyl	C ₁₂ H ₂₄	004292-75-5	0,45
37	20.893	Cyclopentane, undecyl	C ₁₆ H ₃₂	006785-23-5	0,35
38	21.195	p-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	000106-42-3	0,60
39	21.442	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,61
40	21.609	Benzene, (1,3-dimethylbutyl)	C ₁₂ H ₁₈	019219-84-2	1,61
41	22.344	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	4,35
42	22.439	Cyclododecanone	C ₁₂ H ₂₂ (=O)	000830-13-7	1,13
43	22.592	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	5,78
44	22.720	3-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-53-1	0,77
45	25.230	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	2,65
46	25.453	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	3,22
47	27.955	9-Eicosene, (E)	C ₂₀ H ₄₀	074685-29-3	0,78
48	28.158	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	2,85

ANEXO D

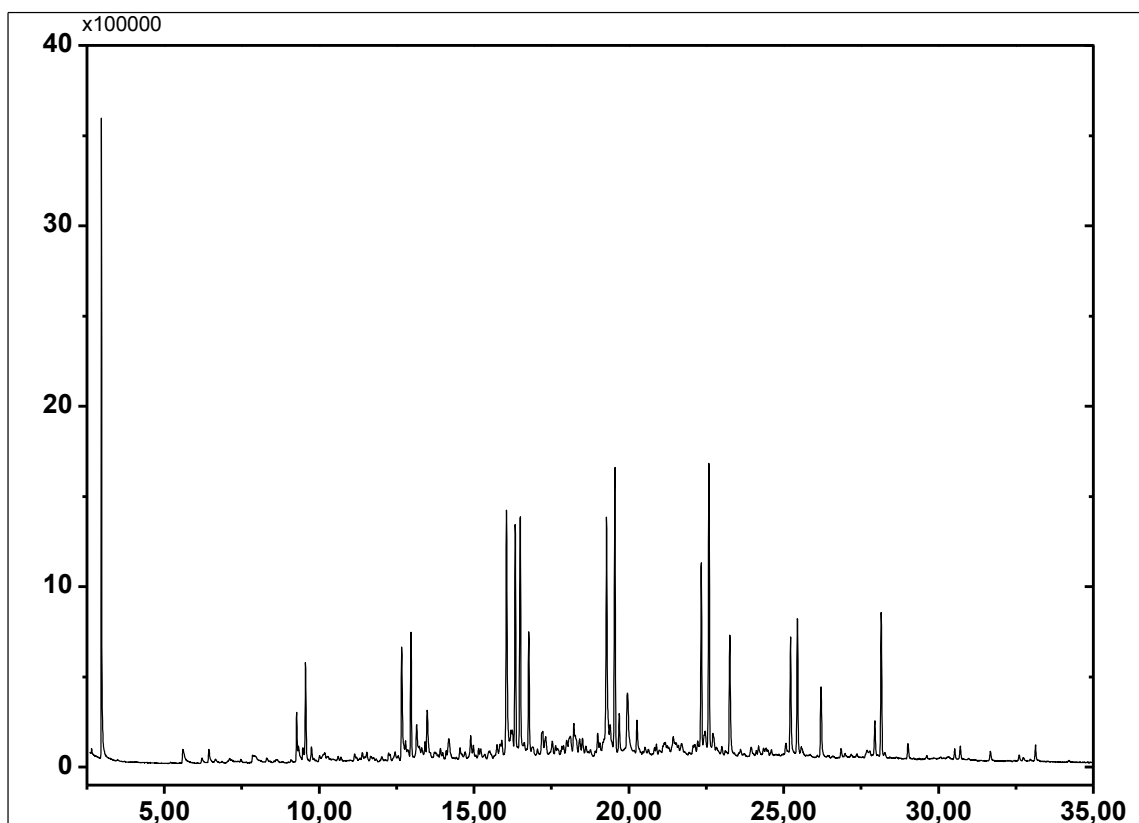


Figura D.1- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.1 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.967	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	8,89
2	9.276	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	1,05
3	9.562	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	2,46
4	12.667	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	3,41
5	12.966	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	3,05
6	13.150	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	1,38
7	13.490	5-Norbornane-2-carboxaldehyde	C ₈ H ₁₀ O	005453-80-5	1,82
8	14.191	Indane	C ₉ H ₁₀	000496-11-7	0,91
9	14.894	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,53
10	16.051	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	7,15
11	16.197	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000821-98-7	0,81
12	16.335	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,53
13	16.494	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	5,77
14	16.771	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	3,00

15	17.218	Cyclopentene,3-hexyl	C11H20	037689-18-2	0,77
16	18.225	Benzene, pentyl	C11H16	000538-68-1	1,68
17	18.998	1,3-Cycloheptadiene	C7H10	004054-38-0	0,59
18	19.283	1-Dodecene	CH3(CH2)9CH=CH2	000112-41-4	8,18
19	19.395	6-Dodecene, (Z)	C12H24	007206-29-3	1,22
20	19.552	Dodecane	CH3(CH2)10CH3	000112-40-3	7,32
21	19.691	3-Dodecene, (Z)	CH3(CH2)7CH=CHCH2CH3	007239-23-8	1,05
22	19.959	3-Decyne	CH3(CH2)5C≡C(CH2)CH3	002384-85-2	3,10
23	20.265	Methylenecyclooctane	C9H16	003618-18-6	1,17
24	22.341	1-Tridecene	CH3(CH2)10CH=CH2	002437-56-1	4,85
25	22.589	Tridecane	CH3(CH2)11CH3	000629-50-5	7,24
26	23.264	Thujone	C10H16O	000546-80-5	3,51
27	25.225	2-Tetradecene, (E)	CH3(CH2)10CH=CHCH3	035953-54-9	3,15
28	25.447	Tetradecane	CH3(CH2)12CH3	000629-59-4	3,67
29	26.208	1,7-Octadiene, 3,6-dimethylene	C10H14	003382-59-0	2,13
30	27.947	1-Hexadecanol	CH3(CH2)15OH	036653-82-4	0,95
31	28.153	Pentadecane	CH3(CH2)13CH3	000629-62-9	3,63

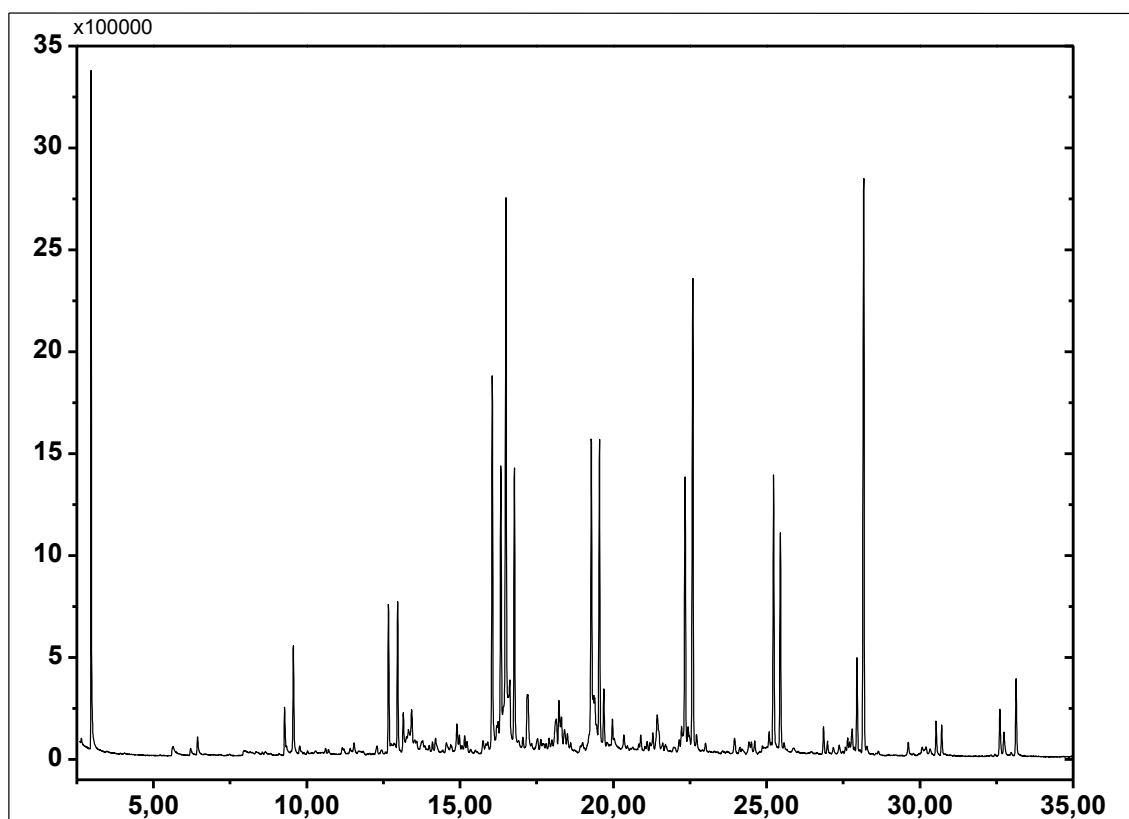


Figura D.2- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.2 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.964	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	6,06
2	9.280	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,53
3	9.564	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,80
4	12.668	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,99
5	12.967	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	2,20
6	13.151	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,72
7	13.424	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,76
8	14.899	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,38
9	16.053	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	6,17
10	16.203	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000821-98-7	0,45
11	16.335	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	4,92
12	16.501	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	11,05
13	16.628	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	1,96
14	16.775	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	4,45
15	17.196	Cyclopentene,3-hexyl	C ₁₁ H ₂₀	037689-18-2	0,85
16	17.220	Pentalene, octahydro-1-methyl	C ₉ H ₁₆	032273-77-1	0,77
17	18.142	1,7-Octadiene, 3-methylene	C ₉ H ₁₄	068695-13-6	0,83
18	18.229	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	0,91
19	18.309	2,4-Nonadiene, (E,E)	C ₉ H ₁₆	056700-78-8	0,53
20	19.285	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,23
21	19.363	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	0,85
22	19.394	2-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-13-5	1,34
23	19.550	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	5,18
24	19.693	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	0,98
25	19.972	5-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-28-2	0,24
26	21.437	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,17
27	22.229	6-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	006508-77-6	0,49
28	22.343	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	4,76
29	22.595	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	7,85
30	25.231	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	4,57
31	25.451	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	3,51
32	26.861	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	000295-17-0	0,83
33	27.952	9-Octadecene, (E)	C ₁₈ H ₃₆	007206-25-9	1,55
34	28.169	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	9,85
35	30.531	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	000295-17-0	0,56
36	30.714	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,46
37	32.611	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	1,39
38	33.140	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	1,26

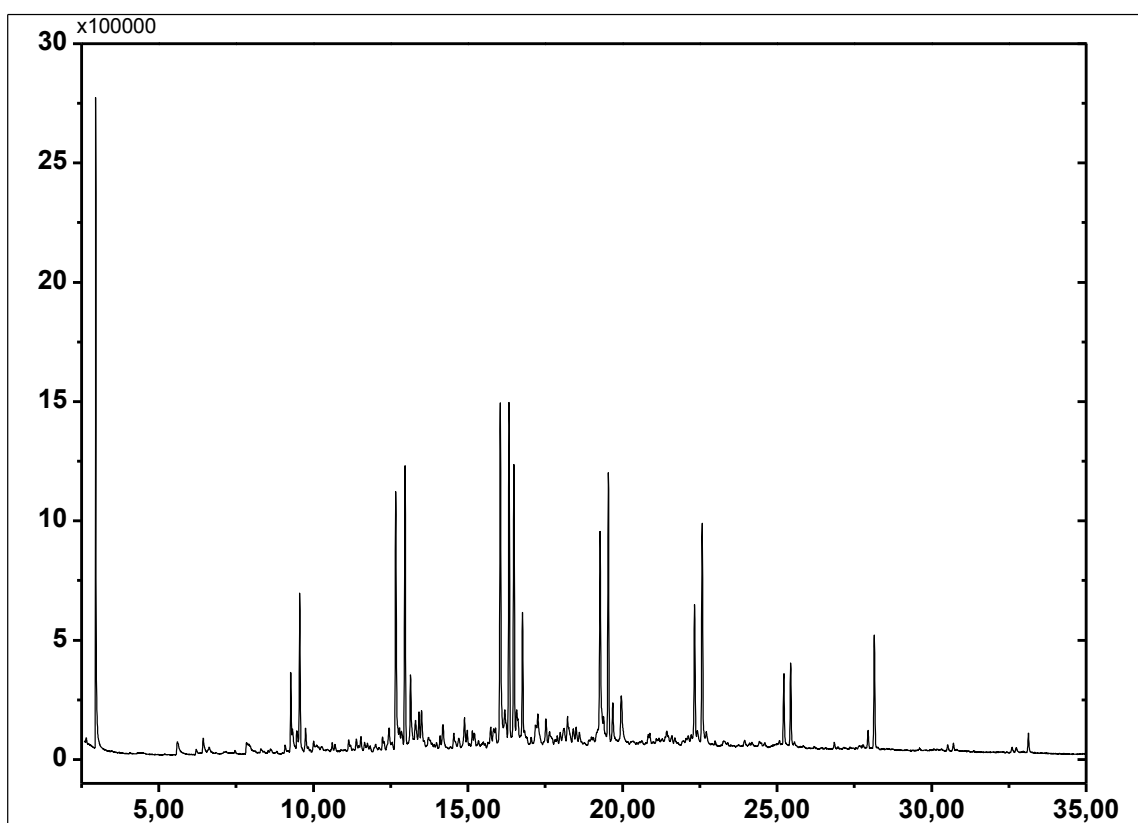


Figura D.3- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.3 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.958	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	9,23
2	9.272	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	1,70
3	9.559	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	3,84
4	12.666	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	6,97
5	12.967	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	6,61
6	13.146	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	2,33
7	13.418	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,85
8	13.499	5-Norbornane-2-carboxaldehyde	C ₈ H ₁₀ O	005453-80-5	0,96
9	14.890	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,77
10	16.049	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	9,72
11	16.194	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000821-98-7	1,48
12	16.333	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	8,16
13	16.490	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂	004941-53-1	6,89
14	16.580	Carbamic acid, (1-methylethyl)	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	000078-44-4	1,22
15	16.767	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	2,81
16	17.263	5-Hepten-2-one, 6-methyl	C ₈ H ₁₄ O	000110-93-0	1,31
17	17.524	Dodecane, 5-cyclohexyl	C ₁₈ H ₃₆	013151-85-4	0,83

18	18.223	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,18
19	19.278	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	7,08
20	19.545	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	6,71
21	19.688	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	1,25
22	19.963	cis-9-oxabicyclo[6,1,0]nonane	C ₈ H ₁₄ O	004925-71-7	2,05
23	22.335	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	3,80
24	22.581	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	5,58
25	25.222	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	000295-17-0	1,74
26	25.443	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	2,08
27	28.149	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	2,86

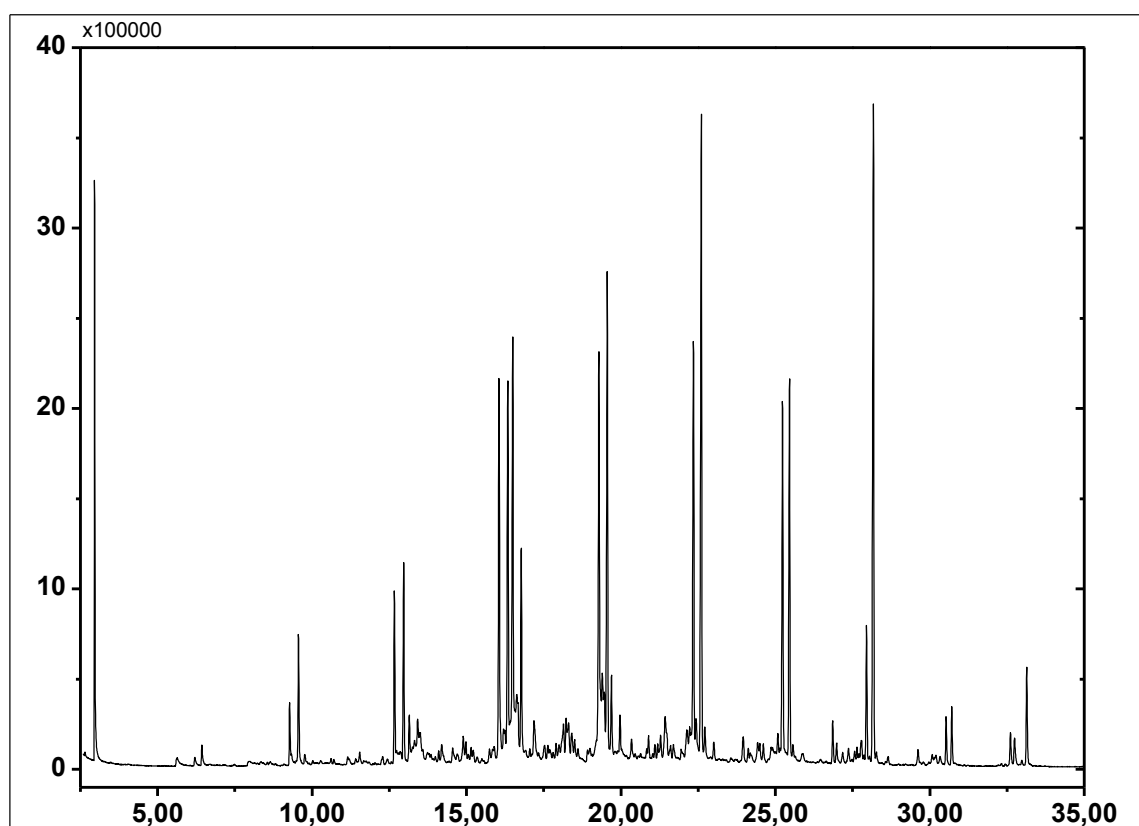


Figura D.4- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.4 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.959	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	4,15
2	6.435	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	0,29
3	9.276	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,53
4	9.562	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,61
5	12.667	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,97

6	12.968	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	2,28
7	13.149	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,54
8	13.421	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	0,25
9	14.895	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,29
10	16.055	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	5,28
11	16.201	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	0,44
12	16.241	3-(But-3-enyl)-cyclohexanone	C ₁₀ H ₁₆ O	003636-03-1	0,40
13	16.340	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,08
14	16.499	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	7,10
15	16.630	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	1,66
16	16.774	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	2,65
17	17.187	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,81
18	18.143	exo-2,3-Epoxybornane	C ₇ H ₁₀ O	003146-39-2	0,65
19	18.227	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	0,48
20	18.306	2,4-Nonadiene, (E,E)	C ₉ H ₁₆	056700-78-8	0,59
21	18.408	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro	C ₁₀ H ₁₂	000119-64-2	0,34
22	19.289	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,69
23	19.398	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	1,46
24	19.464	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	1,09
25	19.560	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	7,15
26	19.694	3-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007239-23-8	1,09
27	20.346	Cyclododecene	C ₁₀ H ₁₈	003618-12-0	0,32
28	20.896	Cyclopentane, nonyl	C ₁₄ H ₂₈	002882-98-6	0,30
29	21.287	2,4-Dodecadiene, (E,Z)	C ₁₂ H ₂₂	074685-27-1	0,35
30	21.434	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,07
31	22.136	6-Tridecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	006434-76-0	0,73
32	22.227	6-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	006508-77-6	0,56
33	22.350	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	5,68
34	22.433	2-Undecanone	CH ₃ (CH ₂) ₈ COCH ₃	000112-12-9	0,91
35	22.605	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	8,81
36	22.718	3-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-53-1	0,54
37	23.963	Cyclopentane, (2-methylpropyl)	C ₉ H ₁₈	003788-32-7	0,48
38	24.431	n-Tetracosanol-1	C ₂₄ H ₅₀ O	000506-51-4	0,09
39	25.083	7-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	010374-74-0	0,23
40	25.235	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	4,65
41	25.459	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	4,79
42	26.860	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	000295-17-0	0,54
43	26.987	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,32
44	27.786	Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	000295-48-7	0,44
45	27.953	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	1,75
46	28.175	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	8,95
47	30.529	7-Hexadecene, (Z)	C ₁₆ H ₃₂	035507-09-6	0,62
48	30.713	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,69
49	32.611	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	1,00
50	33.140	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	1,29

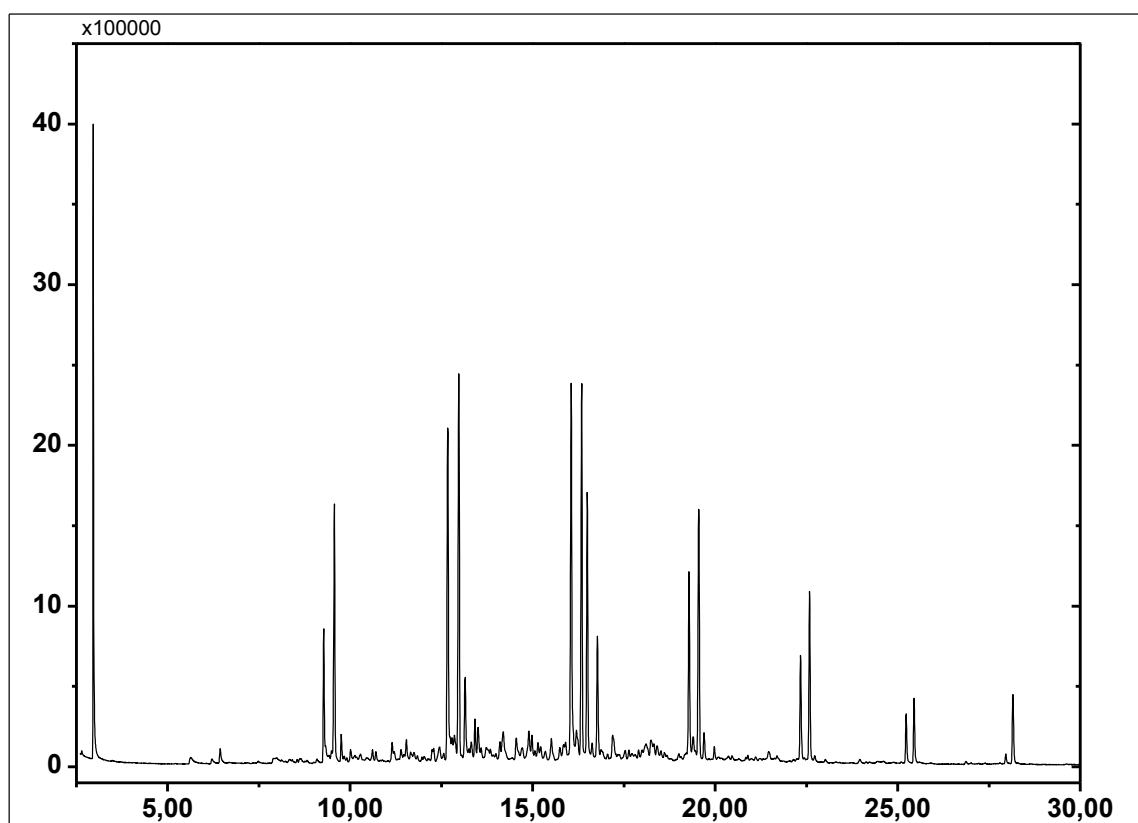


Figura D.5- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.5 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.964	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	8,05
2	9.276	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	3,21
3	9.567	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	5,69
4	9.756	cis-2-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-77-1	0,55
5	11.149	Cyclopentene, 1-butyl	C ₉ H ₁₆	002423-01-0	0,26
6	11.543	Cyclohexene, 1-propyl	C ₉ H ₁₆	002539-75-5	0,55
7	12.675	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	8,28
8	12.792	Mesitylene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	000108-67-8	0,64
9	12.855	trans-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019150-21-1	0,93
10	12.979	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	8,96
11	13.150	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	2,12
12	13.422	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,82
13	13.505	5-Norbornane-2-carboxaldehyde	C ₈ H ₁₀ O	005453-80-5	0,73
14	14.104	Cyclohexane, butyl	C ₁₀ H ₂₀	001678-93-9	0,43
15	14.196	Benzene, 2-propenyl	C ₉ H ₁₀	000300-57-2	1,40
16	14.551	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,86
17	14.894	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	1,18

18	14.982	Cyclohexane, methylene	C7H12	001192-37-6	0,73
19	15.512	Cyclohexene, 3,4-diethenyl-, cis	C10H14	061222-40-0	0,79
20	16.058	1-Undecene	CH3(CH2)8CH=CH2	000821-95-4	10,17
21	16.202	5-Undecene, (E)	CH3(CH2)4CH=CHCH2CH2CH2CH3	000764-97-6	1,13
22	16.344	Undecane	CH3(CH2)9CH3	001120-21-4	8,88
23	16.497	5-Undecene	CH3(CH2)4CH=CHCH2CH2CH2CH3	004941-53-1	6,10
24	16.773	3-Undecene, (Z)	CH3(CH2)6CH=CHCH2CH3	000821-97-6	3,07
25	17.194	Cyclopentene, 3-undecyl	C16H30	024828-58-8	0,95
26	19.284	1-Dodecene	CH3(CH2)9CH=CH2	000112-41-4	4,74
27	19.400	3-Dodecene, (E)	CH3(CH2)7CH=CHCH2CH3	007206-14-6	1,00
28	19.551	Dodecane	CH3(CH2)10CH3	000112-40-3	6,04
29	19.696	3-Dodecene, (Z)	CH3(CH2)7CH=CHCH2CH3	007239-23-8	0,68
30	22.342	1-Tridecene	CH3(CH2)10CH=CH2	002437-56-1	2,56
31	22.586	Tridecane	CH3(CH2)11CH3	000629-50-5	4,06
32	25.232	1-Tetradecene	CH3(CH2)11CH=CH2	001120-36-1	1,20
33	25.451	Tetradecane	CH3(CH2)12CH3	000629-59-4	1,57
34	28.158	Pentadecane	CH3(CH2)13CH3	000629-62-9	1,66

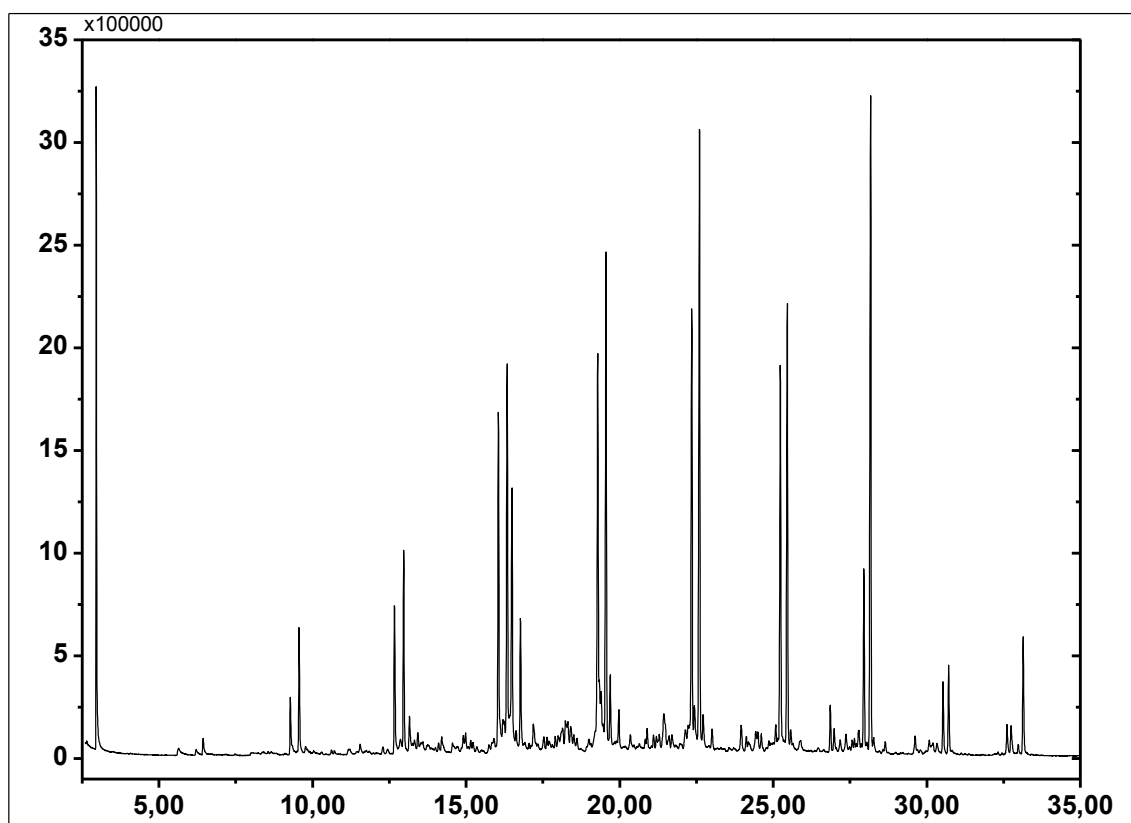


Figura D.6- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.6 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.958	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	5,13
2	9.279	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,81
3	9.563	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,69
4	12.670	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	2,12
5	12.970	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	2,75
6	13.149	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,5
7	16.054	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	4,99
8	16.203	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	0,48
9	16.339	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,72
10	16.494	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	4,61
11	16.772	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,85
12	17.192	Ethylidenecyclobutane	C ₆ H ₁₀	001528-21-8	0,63
13	18.236	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	0,24
14	19.288	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,85
15	19.339	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	0,81
16	19.396	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	1,07
17	19.558	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	7,6
18	19.694	3-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007239-23-8	1,27
19	19.975	5-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-28-2	0,76
20	21.442	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	0,98
21	22.349	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	6,84
22	22.436	6-Tridecene, (Z)	C ₁₃ H ₂₆	006508-77-6	1,03
23	22.602	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	9,47
24	22.719	3-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-53-1	0,65
25	23.959	Cyclopentane, (2-methylpropyl)	C ₉ H ₁₈	003788-32-7	0,55
26	25.234	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	5,66
27	25.460	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	6,34
28	26.860	Cyclopentane, decyl	C ₁₅ H ₃₀	001795-21-7	0,67
29	26.986	Cyclopentene, 1-octyl	C ₁₃ H ₂₄	052315-44-3	0,43
30	27.955	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	2,61
31	28.173	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	9,78
32	30.531	Cetene	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH ₂	000629-73-2	1,03
33	30.713	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	1,21
34	32.614	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	1,11
35	33.141	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	1,75

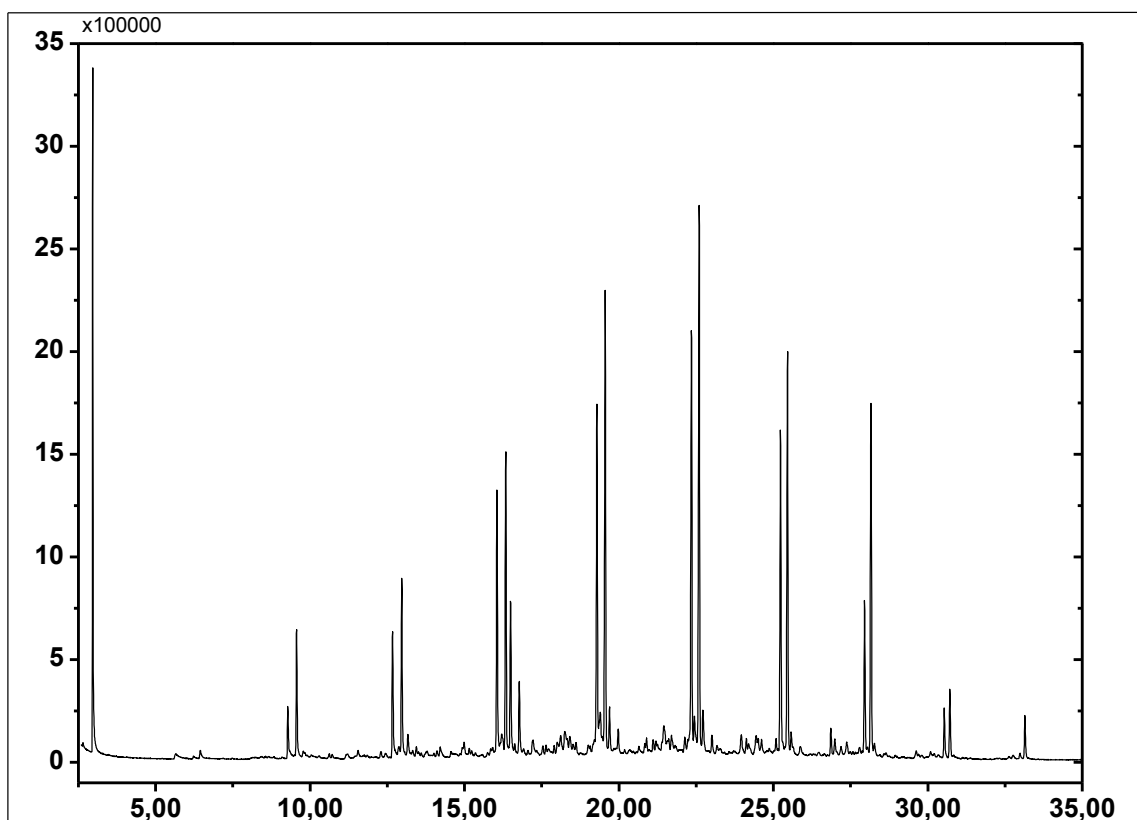


Figura D.7- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Tabela D.7 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 5 (lama vermelha 15% à 1 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.962	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	7,10
2	9.281	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,99
3	9.565	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	2,36
4	12.672	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	2,51
5	12.970	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	3,38
6	16.053	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	5,10
7	16.338	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,54
8	16.493	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	2,90
9	16.774	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,42
10	19.289	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,94
11	19.397	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	1,65
12	19.558	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	9,11
13	19.697	4-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	002030-84-4	0,91
14	21.456	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	0,80
15	22.351	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	9,77
16	22.600	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	10,98
17	22.723	3-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-53-1	1,08

18	25.234	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	6,44
19	25.460	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	7,71
20	26.865	Cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	000295-17-0	0,47
21	27.956	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	2,89
22	28.163	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	6,79
23	30.534	Cetene	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH ₂	000629-73-2	1,01
24	30.716	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	1,32
25	33.146	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	0,84

ANEXO E

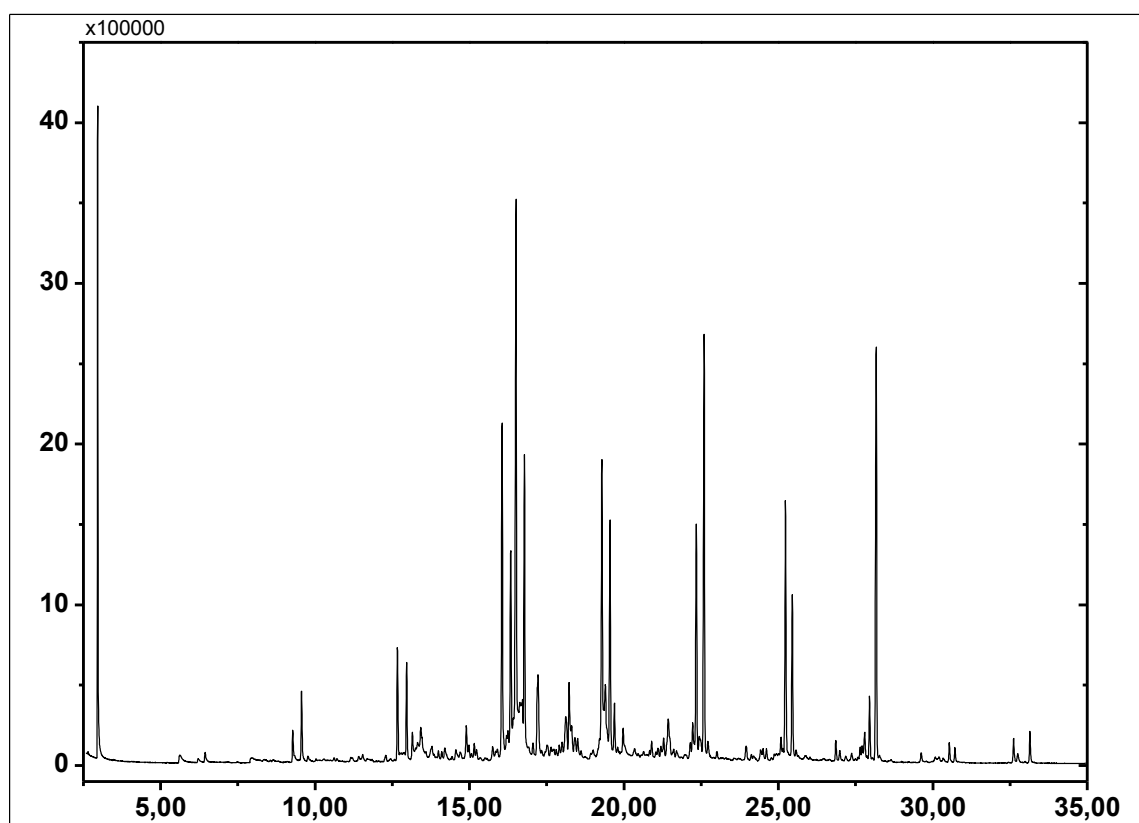


Figura E.1- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.1 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.960	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	6,46
2	9.280	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,61
3	9.564	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,28
4	12.669	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,71
5	12.966	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	1,51
6	13.153	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,58
7	13.426	trans-4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019398-89-1	0,98
8	14.898	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,52
9	16.057	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	6,21
10	16.203	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	0,39
11	16.245	Cycloheptanemethanol	C ₈ H ₁₆ O	004448-75-3	0,50
12	16.336	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	3,93
13	16.422	Diglycolic acid	O(CH ₂ COOH) ₂	000110-99-6	0,63
14	16.507	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	11,80

15	16.632	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	2,70
16	16.780	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	5,25
17	17.224	Pentalene, octahydro-1-methyl	C ₉ H ₁₆	032273-77-1	2,41
18	18.118	Cyclohexene, 3-pentyl	C ₁₁ H ₂₀	015232-92-5	1,17
19	18.227	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	1,51
20	18.309	2,4-Nonadiene, (E,E)	C ₉ H ₁₆	056700-78-8	0,54
21	19.213	6-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-17-9	0,47
22	19.288	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	6,48
23	19.399	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	2,43
24	19.552	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	4,57
25	19.695	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	1,08
26	19.975	5-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-28-2	0,98
27	21.289	2,4-Dodecadiene, (E,Z)	C ₁₂ H ₂₂	074685-27-1	0,39
28	21.436	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,35
29	22.228	3-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₂ CH ₃	041446-57-5	0,82
30	22.345	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	4,32
31	22.599	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	7,48
32	25.086	7-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	010374-74-0	0,32
33	25.234	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	4,63
34	25.452	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	2,90
35	26.864	Cyclohexane, 2-propenyl	C ₉ H ₁₆	002114-42-3	0,35
36	27.797	Cyclopentane, decyl	C ₁₅ H ₃₀	001795-21-7	0,64
37	27.954	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	1,08
38	28.169	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	7,67
39	30.536	Cetene	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH ₂	000629-73-2	0,36
40	32.617	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	0,44
41	33.146	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	000629-92-5	0,55

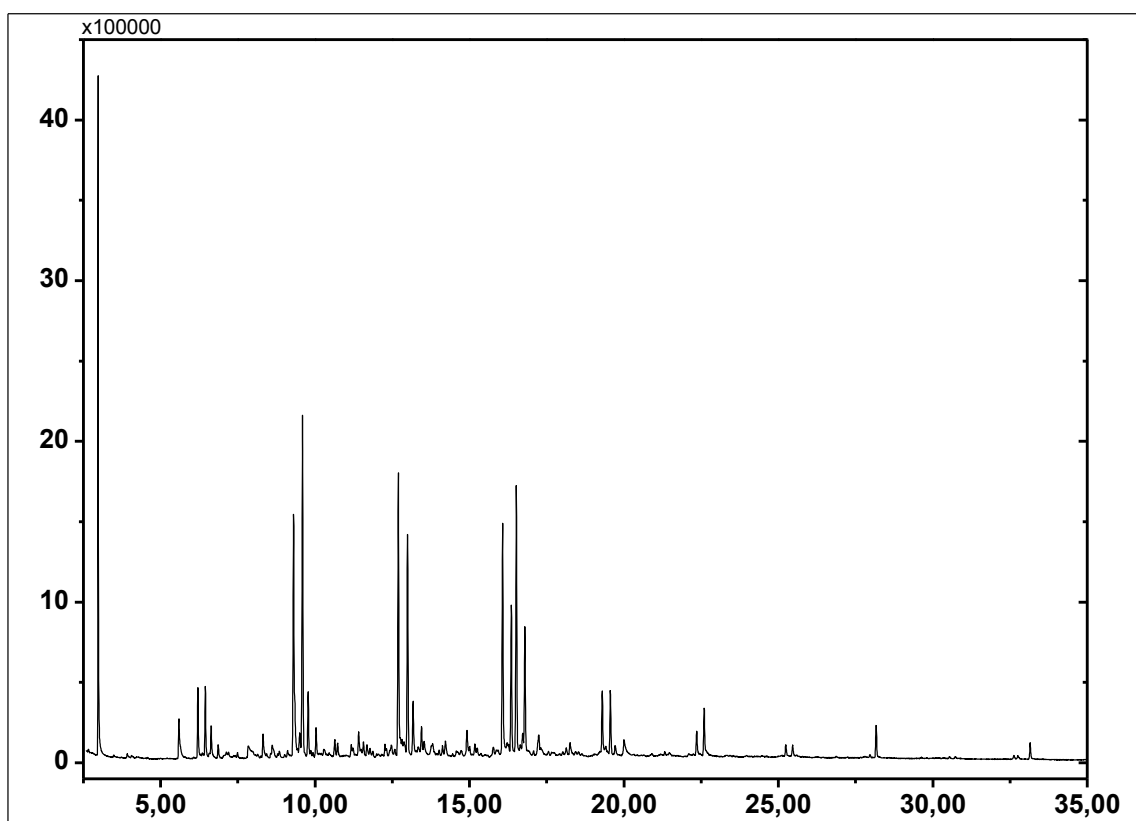


Figura E.2- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.2 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 1 (20 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.975	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	11,80
2	5.592	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	000108-88-3	1,78
3	6.206	1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂	000111-66-0	2,15
4	6.448	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	2,18
5	6.637	2-Octene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₃	013389-42-9	1,33
6	8.317	Ethylbenzene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	000100-41-4	0,83
7	9.305	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	9,11
8	9.505	4-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	002198-23-4	0,95
9	9.596	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	10,69
10	9.777	cis-2-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-77-1	2,05
11	10.034	cis-3-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₃	020237-46-1	0,92
12	11.412	Benzene, propyl	C ₉ H ₁₂	000103-65-1	0,65
13	12.698	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	9,62
14	12.997	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	7,02
15	13.175	5-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-19-1	1,88
16	13.448	2-Decene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020348-51-0	0,74
17	14.920	Benzene, n-butyl	C ₁₀ H ₁₄	000104-51-8	0,81

18	16.075	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	8,15
19	16.356	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	4,81
20	16.518	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	8,79
21	16.725	9-Oxabicyclo[6,1,0]nonane	C ₈ H ₁₄ O	000286-62-4	0,64
22	16.795	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	4,06
23	17.245	Cyclopentene,1-hexyl	C ₁₁ H ₂₀	004291-99-0	0,73
24	19.301	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	2,50
25	19.563	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	2,13
26	22.359	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	0,78
27	22.600	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	1,84
28	28.168	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	1,04

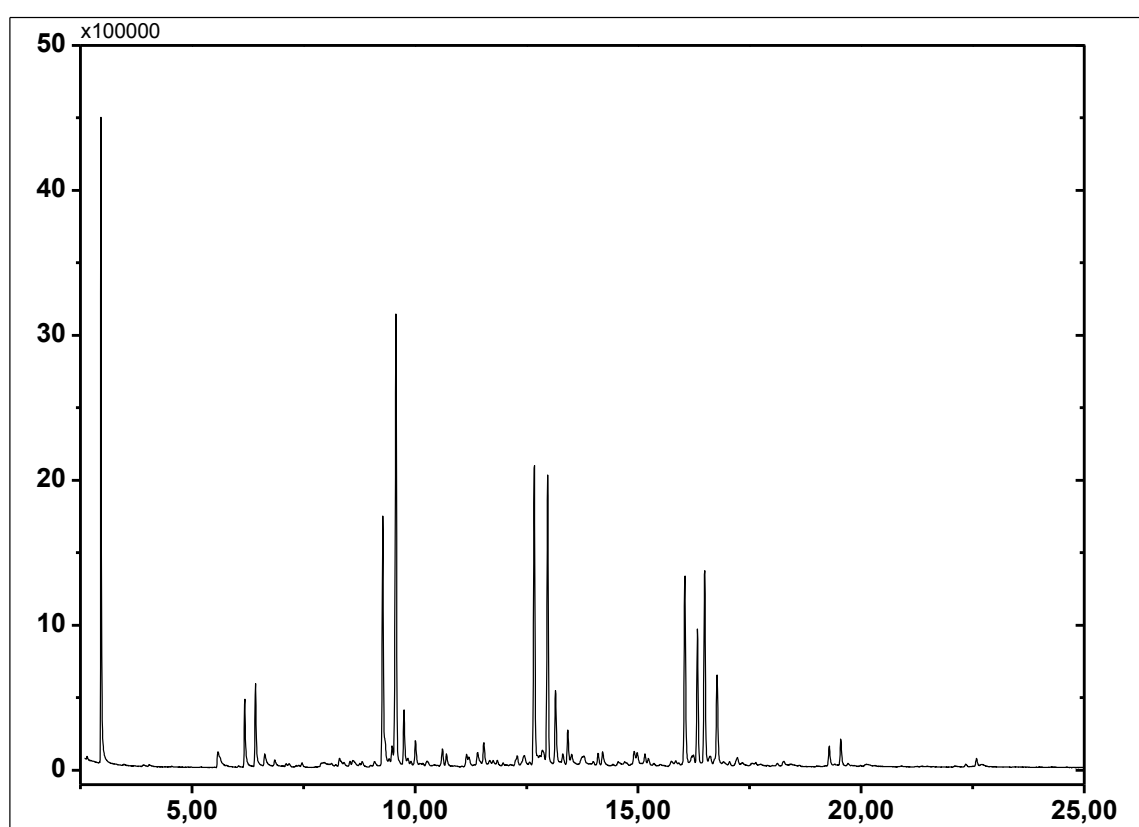


Figura E.3- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.3 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.962	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	12,60
2	5.585	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	000108-88-3	1,14
3	6.185	1-Octene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH ₂	000111-66-0	2,21

4	6.426	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	000111-65-9	2,87
5	9.280	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	9,10
6	9.488	cis-4-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	010405-84-2	0,74
7	9.576	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	16,15
8	9.754	2-Nonene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-78-2	1,99
9	10.012	cis-3-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₃	020237-46-1	0,93
10	10.617	Cyclohexane, propyl	C ₉ H ₁₈	001678-92-8	0,64
11	11.546	Cyclohexene, 1-propyl	C ₉ H ₁₆	002539-75-5	0,93
12	12.675	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	11,18
13	12.976	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	10,50
14	13.152	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	2,96
15	13.425	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	1,10
16	16.051	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	7,29
17	16.333	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	4,97
18	16.494	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	7,31
19	16.773	4-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	000821-98-7	3,62
20	19.287	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	0,76
21	19.546	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	1,00

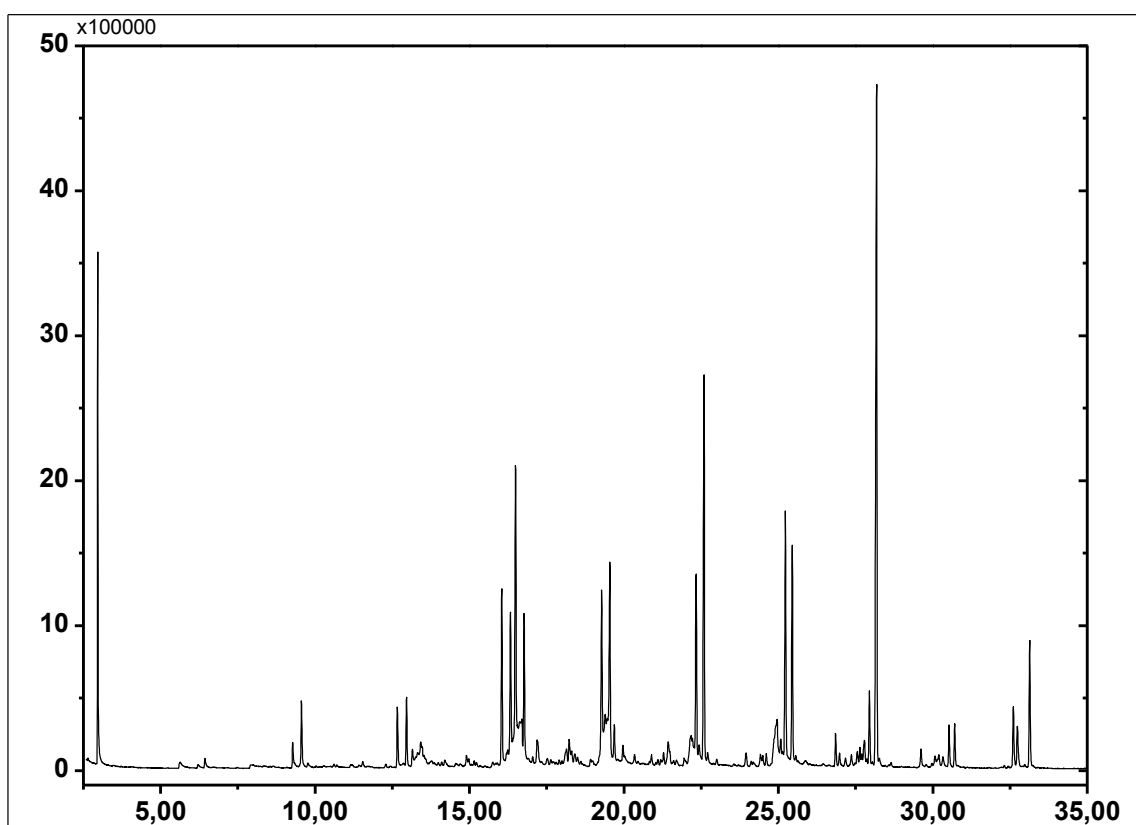


Figura E.4- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.4 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 2 (40 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.962	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	5,41
2	9.278	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,58
3	9.561	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,38
4	12.666	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	1,16
5	12.963	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	1,30
6	13.154	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,36
7	13.424	Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	000142-62-1	0,65
8	16.047	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	3,46
9	16.329	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	3,33
10	16.493	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	7,85
11	16.626	Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	000111-14-8	2,69
12	16.769	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	3,01
13	17.191	Cyclopentene,3-hexyl	C ₁₁ H ₂₀	037689-18-2	0,82
14	18.229	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	0,39
15	19.280	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	4,40
16	19.394	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	2,83
17	19.545	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	5,10
18	19.690	2-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CHCH ₃	007206-26-0	0,79
19	19.969	5-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-28-2	0,20
20	21.436	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	0,90
21	22.164	Nonanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	000112-05-0	1,18
22	22.218	5-Tridecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	023051-84-5	0,60
23	22.340	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	4,10
24	22.594	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	7,85
25	24.962	n-Decanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	000334-48-5	3,07
26	25.079	7-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	010374-74-0	0,70
27	25.230	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	5,45
28	25.451	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	4,38
29	26.856	Cyclohexane, 2-propenyl	C ₉ H ₁₆	002114-42-3	0,64
30	27.643	Cyclopentadecane	C ₁₅ H ₃₀	000295-48-7	0,39
31	27.788	7-Tetradecene, (Z)	C ₁₄ H ₂₈	041446-60-0	0,79
32	27.950	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	1,50
33	28.181	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	15,45
34	29.620	n-Nonylcyclohexane	C ₁₅ H ₃₀	002883-02-5	0,46
35	30.527	Cetene	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH ₂	000629-73-2	0,85
36	30.710	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,83
37	32.608	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	2,47
38	33.140	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	2,67

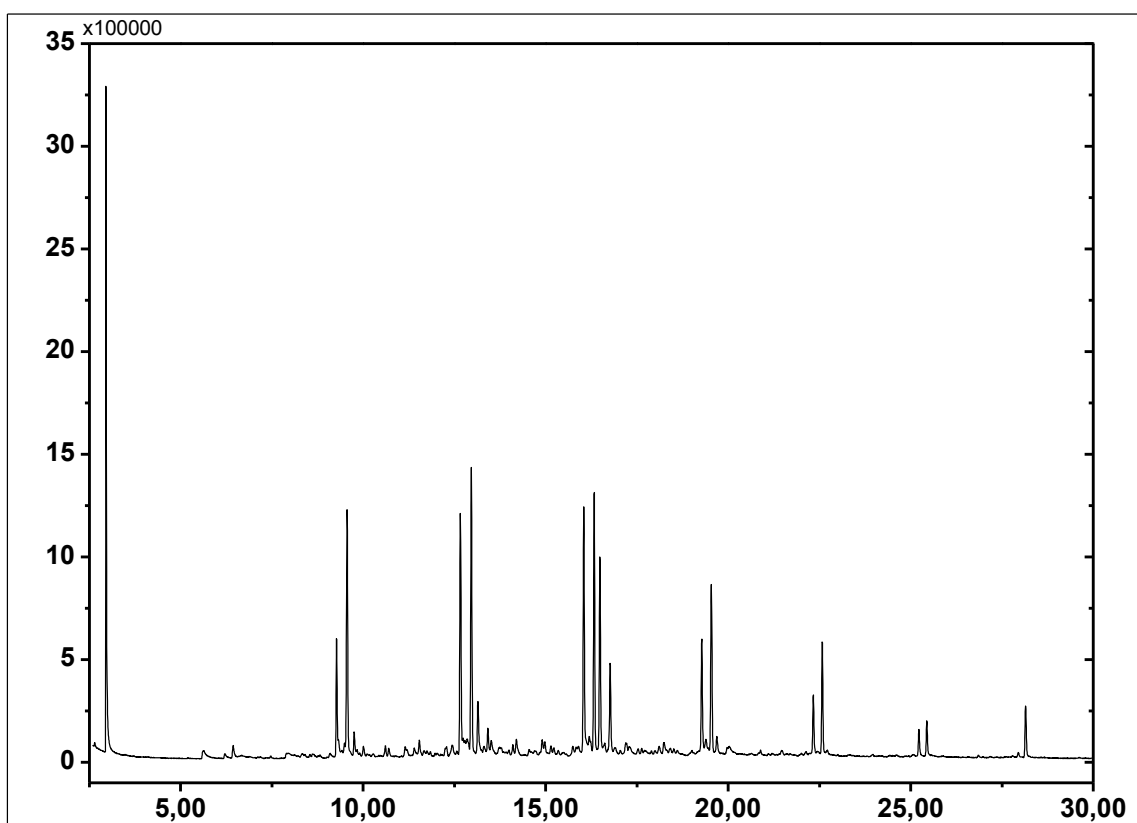


Figura E.5- Cromatografia da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.5 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas da gasolina obtida no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.959	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	14,16
2	9.272	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	3,88
3	9.561	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	8,57
4	9.754	2-Nonene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₃	006434-78-2	0,72
5	12.666	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	8,43
6	12.967	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	10,19
7	13.146	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	2,21
8	13.420	2-Decene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₃	020063-97-2	0,78
9	16.046	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	9,67
10	16.331	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	9,46
11	16.487	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	7,48
12	16.767	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	3,42
13	19.276	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	4,49
14	19.541	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	6,21
15	22.336	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	2,17
16	22.578	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	4,02
17	25.225	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	1,00

18	25.444	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	1,34
19	28.149	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	1,80

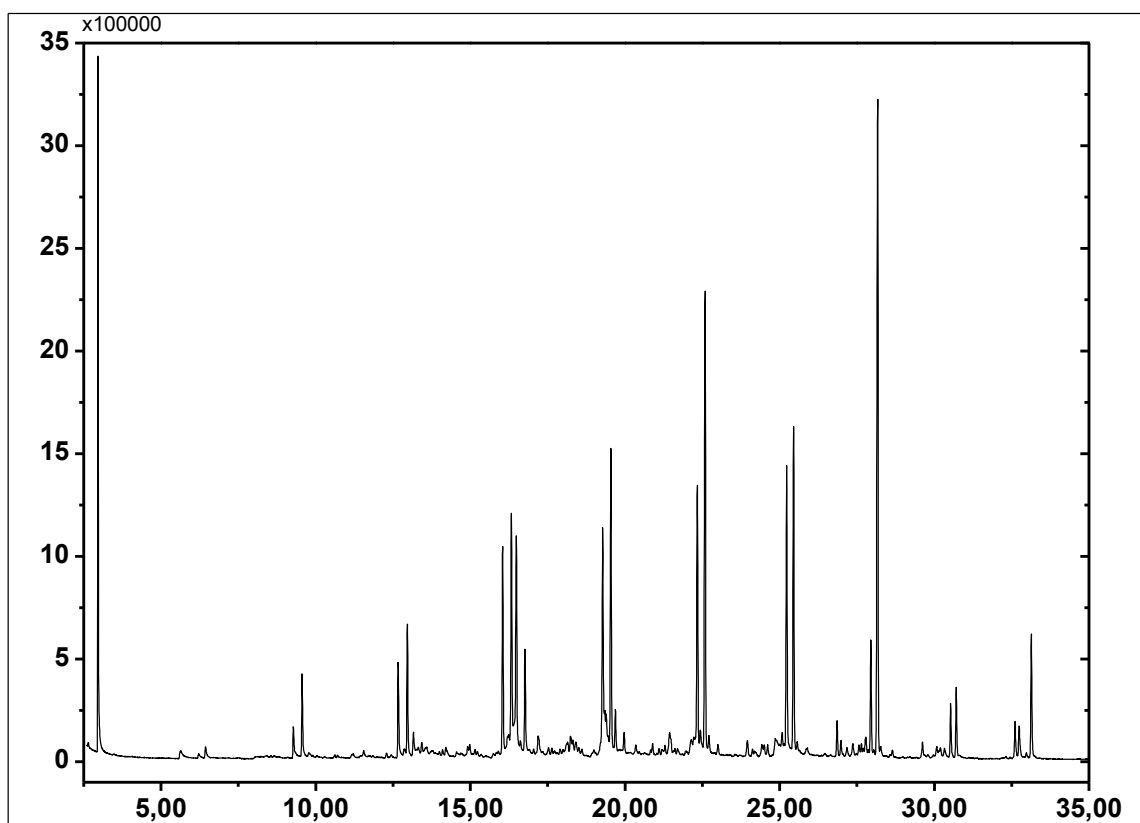


Figura E.6- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.6 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 3 (60 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.960	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	8,16
2	9.281	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,68
3	9.562	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,66
4	12.668	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	2,02
5	12.965	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	2,67
6	13.162	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,46
7	16.046	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	4,11
8	16.330	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	5,32
9	16.488	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	5,92
10	16.768	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	2,15
11	19.280	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	5,72

12	19.349	Octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	000124-07-2	0,64
13	19.392	6-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-17-9	1,40
14	19.547	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	6,50
15	19.691	4-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-15-7	0,94
16	22.341	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	5,87
17	22.592	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	9,39
18	25.229	2-Tetradecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃	035953-54-9	5,80
19	25.452	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	6,62
20	26.858	Cyclododecane	C ₁₂ H ₂₄	000294-62-2	0,70
21	27.951	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	2,35
22	28.170	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	14,09
23	30.528	Cyclohexadecane	C ₁₆ H ₃₂	000295-65-8	1,10
24	30.711	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	1,37
25	32.612	8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	002579-04-6	1,76
26	33.139	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	000629-92-5	2,58

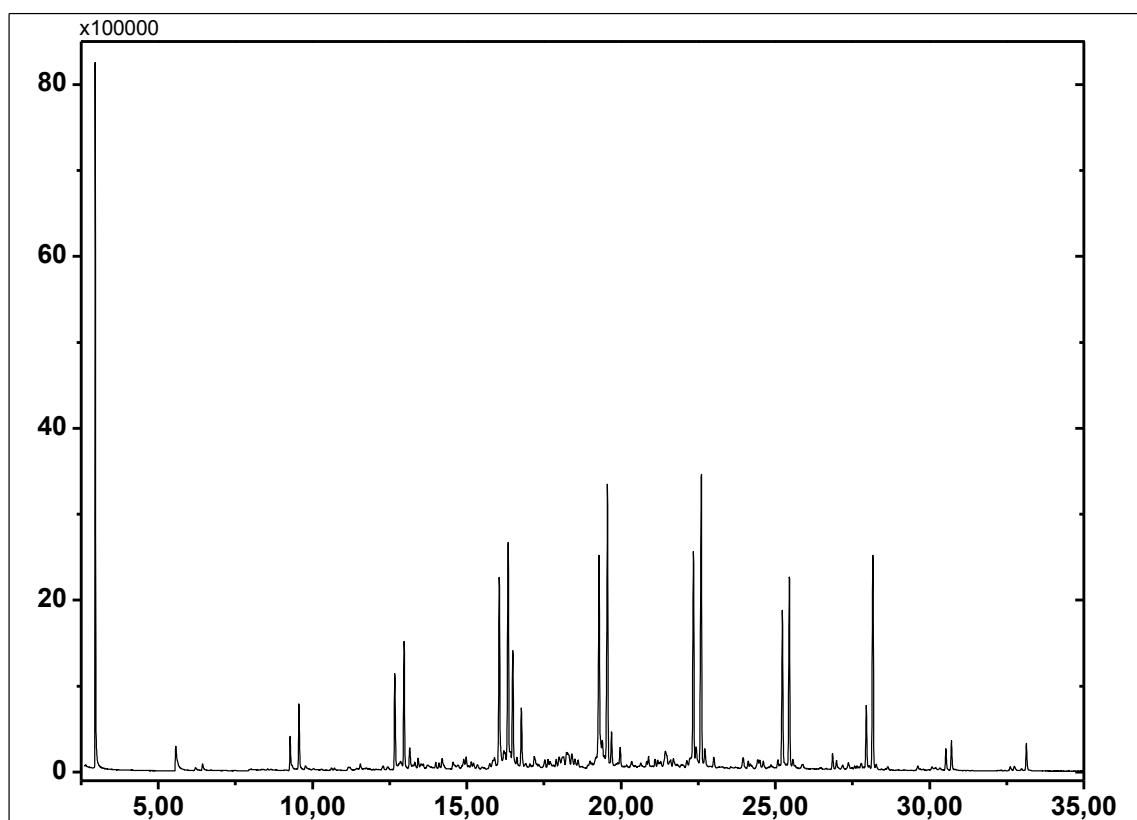


Figura E.7- Cromatografia do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Tabela E.7 – Tabela dos compostos identificados no espectro de massas do querosene obtido no ponto de coleta 4 (80 minutos) no experimento 6 (lama vermelha 10% à 0,5 molar).

Pico	Tempo (min)	Composto	Fórmula	CAS	Composição
1	2.957	Trichloromethane	CHCl ₃	000067-66-3	9,38
2	5.569	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	000108-88-3	1,18
3	9.275	1-Nonene	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH ₂	000124-11-8	0,96
4	9.561	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	000111-84-2	1,66
5	12.668	1-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH ₂	000872-05-9	2,55
6	12.970	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	000124-18-5	3,34
7	13.152	4-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	019689-18-0	0,66
8	13.424	cis-3-Decene	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₃	019398-86-8	0,23
9	14.201	Indane	C ₉ H ₁₀	000496-11-7	0,45
10	14.981	Cyclohexene, 1-butyl	C ₁₀ H ₁₈	003282-53-9	0,30
11	15.901	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂	000768-49-0	0,75
12	16.054	1-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH ₂	000821-95-4	5,92
13	16.202	5-Undecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	000764-97-6	0,63
14	16.237	Cyclohexanone, 3-butyl	C ₁₀ H ₁₈ O	039178-69-3	0,44
15	16.342	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	001120-21-4	6,70
16	16.492	5-Undecene	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	004941-53-1	3,42
17	16.770	3-Undecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CHCH ₂ CH ₃	000821-97-6	1,65
18	17.189	Cyclopentene, 1-pentyl	C ₁₀ H ₁₈	004291-98-9	0,33
19	17.992	2,4-Dimethylstyrene	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH=CH ₂	002234-20-0	0,35
20	18.232	Benzene, pentyl	C ₁₁ H ₁₆	000538-68-1	0,34
21	18.269	Cyclohexene, 1-pentyl	C ₁₁ H ₂₀	015232-85-6	0,61
22	18.406	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro	C ₁₀ H ₁₂	000119-64-2	0,37
23	19.288	1-Dodecene	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH ₂	000112-41-4	7,73
24	19.394	3-Dodecene, (E)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007206-14-6	0,96
25	19.562	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	000112-40-3	8,32
26	19.693	3-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₃	007239-23-8	1,16
27	19.972	5-Dodecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	007206-28-2	0,58
28	20.894	Cyclopentane, decyl	C ₁₅ H ₃₀	001795-21-7	0,29
29	21.442	Benzene, hexyl	C ₁₂ H ₁₈	001077-16-3	1,03
30	22.349	1-Tridecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH ₂	002437-56-1	6,37
31	22.433	2-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CHCH ₃	041446-59-7	0,94
32	22.602	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	000629-50-5	8,66
33	22.718	4-Tridecene, (Z)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	041446-54-2	0,69
34	23.008	1-Heptylcyclohexene	C ₁₃ H ₂₄	015232-86-7	0,35
35	23.960	Cyclotridecane	C ₁₃ H ₂₆	000295-02-3	0,47
36	24.436	9-Undecen-2-one, 6,10-dimethyl	C ₁₃ H ₂₄ O	004433-36-7	0,12
37	25.232	1-Tetradecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH ₂	001120-36-1	4,60
38	25.457	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	000629-59-4	5,30
39	26.859	7-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	010374-74-0	0,41
40	27.951	1-Pentadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH=CH ₂	013360-61-7	1,71
41	28.164	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	000629-62-9	5,95
42	30.529	1-Nonadecene	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH=CH ₂	018435-45-5	0,61
43	30.712	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	000544-76-3	0,77

44	33.139	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	000629-78-7	0,77
----	--------	-------------	--	-------------	------
