



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L*.) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Dyenny Ellen Lima Lhamas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, daUniversidade Federal do Pará, comoparte dos requisitos necessários à obtenção dotítulo de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Nélio Teixeira Machado Luiz Eduardo Pizarro Borges

Belém Dezembro de 2013

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Dyenny Ellen Lima Lhamas

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:

N'I Prof. Nélio Teixeira Machado, Dr.Ing. (FEQ/UFPA-Orientador) Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc. (Seção de Química/IME – Co-orientador) Prof^a. Wilma Araújo Gonzalez, D.Sc. (Secão de Ouímica/ IME - Membro) 10ma Prof^a. Marilena Emmi Araújo, Dr.Eng. (FEQ/UFPA-Membro) 100 Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng. (FEQ/UFPA-Membro) Prof. Marcos Augusto Eger da Cunha, Dr.Eng.

Prof. Marcos Augusto Eger da Cunha, Dr.Eng (CCNT/UEPA-Membro)

BELÉM, PA –BRASIL DEZEMBRO DE 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Lhamas, Dyenny Ellen Lima, 1981-Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (Elaeis guineensis) e do óleo de buriti (Mauritia flexuosa L.) para produção de biocombustível / Dyenny Ellen Lima Lhamas. - 2013.

Orientador: Nélio Teixeira Machado; Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2013.

 Craqueamento catalítico. 2. Óleos vegetais como combustível. 3. Biocombustíveis. 4. Destilação. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

Dedico este trabalho:

Ao meu paizão Dilson Lhamas que partiu derrepente e não pode testemunhar esta importante etapa da minha vida, mas que estará para sempre em meu coração, com o seu jeito alegre e brincalhão. Saudades...

A minha mãe Maria de Lourdes que mesmo no momento mais difícil de nossas vidas é a minha fortaleza, me enchendo de forças para continuar...

Ao meu marido Edson Maia por sempre estar ao meu lado com seu amor e carinho e principalmente pela sua paciência.

AGRADECIMENTOS

A DEUS que esta sempre ao meu lado, me fortalecendo e conduzindo nas horas mais difíceis da minha vida.

Aos meus pais Dilson Ramos Lhamas e Maria de Lourdes Lima Lhamas, as razões da minha vida. A eles toda a minha gratidão por todo amor, que sempre me dedicaram.

Ao meu marido Edson da Silva Maia por sempre estar ao meu lado nas minhas caminhadas, me apoiando e acima de tudo pela sua paciência e por todo seu amor.

Aos meus irmãos Silvio Júnior e Roberto Lima pelo amor, apoio, alegrias e credibilidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado pela orientação, oportunidade, liberdade, apoio e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Eduardo Pizarro Borges pelos conhecimentos transmitidos.

Aos professores Dra. Wilma Araújo Gonzalez, Dra. Marilena Emmi Araújo, Dr. José Antônio da Silva Souza e Dr. Marcos Augusto Eger da Cunhapela participação na Banca Examinadora.

Ao M.sc. Eng^a. Química Ossalim de Almeida pelo apoio analítico realizado na Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará.

Ao Técnico do Laboratório de Reologia da Universidade Federal do Pará, Eng^o. Químico Dilson pelas análises de viscosidade.

Aos meus colegasde Doutorado Marcelo Santos, Marcilene Silva, Andréia Mâncio, Silvio Mota, pela amizade, pela valiosa colaboração na parte experimental, pelas horas de descontração e pela companhia nas inúmeras viagens para os congressos.

A minha segunda família os integrantes do Laboratório de Separações Térmicas, o nosso querido THERMTEK, Ramon, Camila, Wenderson, Haroldo, Douglas, em especial ao meu grupo de alunos de IC.

Aos meus orientados de IC "Querido Grupo" Elton Lima, Danniele, Maira, Felipe, Izadora eNúbia, agradeço imensamente a colaboração na parte analítica deste trabalho, a qual gerou frutos, como as publicações em congressos.

Aos meus orientados de TCCs que se tornaram amigos, os mestres Deise Hellen e Romero Santos.

A Equipe da Usina de Biodiesel: José Nanhum e Sandro pela colaboração.

A CAPES pelo apoio financeiro.

MUITO OBRIGADA!

"A persistência é o caminho do êxito." (CharlesChaplin). Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Dyenny Ellen Lima Lhamas

Dezembro/2013

Orientadores: Nélio Teixeira Machado Luiz Eduardo Pizarro Borges

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

O presente trabalho visa estudar o processo de craqueamento termocatalítico dos óleos de palma e de buriti para produção de biocombustíveis. No desenvolvimento deste estudo foram realizados testes com óleo de buriti nas escalas de bancada e semi-piloto e experimentos com óleo de palma nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto. Inicialmente, foram realizados testes com catalisadores ácidos (sílica dopada com ácido fosfórico e HZSM-5) e carbonato de cálcio (CaCO₃) na escala de bancada utilizando óleo de buriti. Os resultados mostraram que o catalisador HZSM-5 apresentou maior rendimento em produto líquido, porém, com o carbonato de cálcio obteve-se um produto líquido demelhor qualidade mostrada pelo baixo índice de acidez. Desta forma, optou-se pelo uso do catalisador carbonato de cálcio na maioria dos experimentos, testando apenas o óxido de cálcio na escala semi-piloto. Nesta escala houve redução dos parâmetros de processo e do índice de acidez do produto líquido quando comparado com os produtos gerados no craqueamento térmico, mostrando eficiência dos catalisadores básicos usados no processo. Na escala piloto, observou-se que os rendimentos em produtos líquidos aumentaram com o aumento da temperatura de operação e da porcentagem do catalisador básico. Parte dos produtos obtidos nesta escala foi submetida à destilação em bancada, visando obter frações correspondentes às faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado. Os resultados das análises cromatográficas dos produtos líquidos e destas frações destiladas confirmaram a presença de hidrocarbonetos correspondentes aos principais frações de petróleo.

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.)

STUDY OF THE PROCESS OF CRACKING TERMCATALYTIC OF PALM OIL (*Elaeis guinnensis*) AND BURITI OIL (*Mauritia flexuosa L.*) FOR BIOFUEL PRODUCTION

Dyenny Ellen Lima Lhamas

December/2013

Advisors: Nélio Teixeira Machado Luiz Eduardo Pizarro Borges

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

The present work aims to study the process of thermal-catalytic cracking of palm oil and Buriti oil for biofuel production.For this study tests with Buriti oil in bench scales and semi-pilot and experiments with palm oil in bench scales, semi-pilot and pilot were performed.Initially tests with acid catalysts (silica doped with phosphoric acid and HZSM-5) and calcium carbonate (CaCO₃) in bench scale using burity oil were conducted. The results showed that the HZSM-5 catalyst showed the best performance, however, calcium carbonate showed better physicochemical quality, especially the low level of acidity. Thus, we opted for the use of calcium carbonate catalyst in most experiments, testing only the calcium oxide in the semi-pilot scale with palm oil. The experiment of cracking termcatalytic in semi-pilot scale showed a reduction of process parameters and acidity index with respect to the thermal cracking experiments, demonstrating the efficiency of the basic catalyst employee. In pilot scale, it was observed that the yields of liquid products increased with increasing operating temperature and percentage of catalyst.Part of the products obtained in pilot scale was subjected to distillation in a bench scale, to obtain fractions similar to petroleum fractions, corresponding to the tracks of gasoline, kerosene, light diesel and heavy diesel engines. The results of the chromatographic analysis of the liquid product and the distilled fractions confirmed the presence of hydrocarbons corresponding to the main oil derivatives.

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO	1 3
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	4
CAPÍTULO 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 2.1 ÓLEOS VEGETAIS	5 5
2.2 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	7
2.2.1 Processo de Neutralização	8
2.30LEO DE PALMA(Elaeis guineensis)	9
2.3.1 Características do Óleo de Palma	11
2.4 ÓLEO DE BURITI(Mauritia flexuosa L.)	13
2.4.1 Características do Óleo de Buriti(Mauritia flexuosa L.)	14
2.5 ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL	16
2.6 ESTADO DA ARTE DO CRAQUEAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS	17
2.7CRAQUEAMENTO DE TRIGLICERÍDEOS	21
2.7.1Craqueamento Térmico	22
2.7.2 Craqueamento Catalítico	32
2.7.2.1 Craqueamento Catalítico com Catalisadores Básicos	33
2.7.2.2 Craqueamento Catalítico com Catalisadores Ácidos	37
2.8FRACIONAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	41
2.9 ANALISES FÍSICO QUÍMICAS DOS COMBUSTIVÉIS	47
CAPÍTULO 3-MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 1ÓleosVegetais	49
2.1.2 Catalizadorea Dázicas	15
5.1.2Catalisadoles Basicos	49
3.1.3 Catalisadores Acidos	50
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E	
PRODUTOS LÍQUIDOS	50
3.2.1 Índice de acidez	50
3.2.2 Índice de saponificação	51
3.2.3 Viscosidade	52
3.2.4 Densidade	53

SUMÁRIO

3.2.5 Índice de refração	. 53
3.2.6 Corrosividade em Lâmina de Cobre	. 54
3.2.7 Ponto de Fulgor	. 55
3.2.8 Resíduo de Carbono	. 55
3.2.9 Rendimento	. 55
3.3ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	. 56
3.4ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	. 56
3.4.1 Analise Cromatográfica Para o PLO e Frações Destiladas	. 56
3.4.2Analise Cromatográfica Para o Óleo de Palma Bruto	. 57
3.5CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	. 57
3.5.1 Difração de Raios X (DRX)	. 57
3.5.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATG e TG)	. 58
3.6 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO E DO BURITI BRUTO.	. 58
3.6.1 Neutralização	. 58
3.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO	. 59
3.7.1 Equipamento Experimental	. 60
3.7.1.1Unidade em Escala de bancada	. 60
3.7.1.2Unidade em Escala Semi-Piloto	. 61
3.7.1.3. Unidade em Escala Piloto	. 63
3.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	. 68
3.8.1. Experimentos em Escala de bancada	. 68
3.8.2. Experimentos na Unidade em Escala Semi-Piloto	. 69
3.8.3Experimentos na Unidade em Escala Piloto	. 70
3.9 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA	. 72
3.10. PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	. 73
CAPÍTULO 4-RESULTADOS E DISCUSSÕES 4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE PALMA E BURIT	. 75 ГІ
`	. 75
4.1.1 Infravermelhos dos óleos de palma e buriti	. 76
4.1.2Análise cromatografia do óleo de palma bruto	. 77

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	78
4.2.1 Catalisadores Ácidos	78
4.2.1.1 Espectro de Infravermelho	79
4.2.1.2 Análise Termogravimétrica	80
4.2.1.3 Difração de Raio X	81
4.2.2 Catalisadores básicos	83
4.2.2.1 Espectro na Região do Infravermelho	83
4.2.2.2 Análise Termogravimétrica	86
4.2.2.3 Difração de Raio X	88
4.3 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	88
4.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA SEMI-PILOTO	95
4.4.1 Craqueamento Termocatalítico em Escala Semi-Piloto para o Óleo de Buriti	95
4.4.2Craqueamento Termocatalítico em Escala Semi-Piloto para o Óleo Palma	100
4.4.2.1 Estudo do Comportamento Reacional do Craqueamento termocatalítico do ól	leo
de palma em Escala Semi-Piloto	107
4.5 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	109
4.5.1 Influencia da temperatura no craqueamento termocatalítico em escala piloto	110
4.5.2 Influencia da porcentagem do catalisador no craqueamento catalítico em escala	ì
piloto	116
4.6 RESULTADODO ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO	
CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	122
4.7 ESTUDOS COMPARATIVOS DOS PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO	131
4.7.1 Estudo comparativo dos processos em escala de bancada e semi-piloto	131
4.7.2 Estudo comparativo dos processos em escala semi-piloto e piloto	134
4.8RESULTADOS DA DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS	
PRODUTOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM ESCALA	
PILOTO	135
4.9 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA OS PRODUTOS LÍQUIDOS	
ORGÂNICOS EM ESCALA PILOTO	144
4.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES DESTILADASDO PLO	154
4.11 RESULTADO DO PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO	
ORGÂNICO	174

CAPÍTULO 5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES	176
REFERÊNCIAS	180
ANEXOS	193

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-Representação de uma Molécula de Triglicerídeo	5
Figura 2.2-Fluxograma do Processo de Refino dos óleos vegetais	8
Figura 2.3-Cachos de frutos do dendezeiro	11
Figura 2.4-Fotografias do Buritizeiro e fruto (Buriti).	13
Figura 2.5-Reator de Fluxo Contínuo com sistema coletor (JUNIOR, 1989)	20
Figura 2.6-Mecanismo da transferência do hidrogênio gama	23
Figura 2.7-Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário	
instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína	24
Figura 2.8-Reação global para o craqueamento primário	24
Figura 2.9-Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B)	
Descarbonilação (Quirino, 2006)	25
Figura 2.10-Curvas TG e DTG para o óleo de pinhão manso em diferentes taxas de	
reações.	26
Figura 2.11-Efeito do tempo de reação nos produtos do craqueamento do óleo de	
pinhão manso para a temperatura de 375°C.	26
Figura 2.12-Influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos(Sem e Ka	ar,
2011)	27
Figura 2.13-Rendimentos dos produtos em diferentes temperaturas.(Sukiram et	
al.,2009)	28
Figura 2.14-Índice de acidez dos produtos obtidos em	
diferentestemperaturas(Rodrigues, 2007)	30
Figura 2.15-Distribuição percentual total de gases, total de líquidos e conversão tota	al
em função da temperatura (°C)(Sadrameli e Green,2007)	31
Figura 2.16-Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos	32
Figura 2.17- Conversão do ácido oléico dependente da variação de temperatura e do)
catalisador(NAet al., 2009)	36
Figura 2.18-Curvas de destilação de uma amostra de diesel mineral e diesel verde (l	DV)
oriundo do craqueamento termocatalílico do óleo de buriti(LUZ JÚNIOR, 2010)	45
Figura 3.1-Aparato Experimental de Neutralização	59
Figura 3.2-Reator de Craqueamento Termocatalítico (a) e Sistema de Craqueamento	0
Termocatalítico em Escala de Bancada (b).	61

Figura 3.3-Unidade Semi-Piloto de Craqueamento (a) e Reator de Craqueamento	
termocatalítico de 2 L de capacidade (b)	.62
Figura 3.4-Unidade em Escala Semi-Piloto	.63
Figura 3.5-Planta Piloto de Craqueamento	.64
Figura 3.6-Tanque com óleo de palma bruto	.64
Figura 3.7-Controle digital da unidade piloto	.65
Figura 3.8-Reator de craqueamento de aço inoxidável	.65
Figura 3.9-Tanques de gás GLP	.66
Figura 3.10-Planta Piloto de Craqueamento Termocatalítico	.68
Figura 3.11-Aparato experimental utilizado no processo de destilação do tipo Vigreu	x73
Figura 3.12-Pré-tratamento do produto líquido orgânico	.74
Figura 4.1- Espectros de Infravermelho dos óleos de palma e buriti	.77
Figura 4.2- Cromatograma do óleo de palma bruto	.78
Figura 4.3-Espectro de infravermelho do ácido fosfórico sobre sílica (H ₃ PO ₄ /SiO ₂)	.79
Figura 4.4-Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010)	.80
Figura 4.5-Difratograma de Raios X da sílica	.81
Figura 4.6 -Difratograma de Raios X de amostra de H ₃ PO ₄ /SiO ₂ entre 13 e 72 % p/p	
(MAKI et al., 1998)	.82
Figura 4.7-Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010).	.82
Figura 4.8-Espectro de Infravermelho do carbonato de cálcio utilizado em escala de	
laboratório e escala semi-piloto	.83
Figura 4.9-Espectro de Infravermelho do carbonato de cálcio utilizado em escala	
piloto	.84
Figura 4.10- Espectro de infravermelho do óxido de cálcio (CaO) (SILVA, 2010)	.85
Figura 4.11-Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio utilizado em escala de	;
laboratório e semi-piloto	.86
Figura 4.12- Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio utilizado em Escala	
Piloto	.87
Figura 4.13- Difratograma de Raio X do carbonato de cálcio utilizado em escala de	
laboratório e semi-piloto (SILVA,2010)	.88
Figura 4.14-Resultados do índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos	.91
Figura 4.15-Infravermelho do óleo de buriti e dos produtos líquidos	.93
Figura 4.16- Infravermelho do óleo de palma e dos produtos craqueados	.94

Figura 4.17- Rendimento das reações de craqueamento utilizando óleo de buriti em
escala semi-piloto
Figura 4.18-Infravermelho do craqueamento térmico e catalítico (CaCO3) utilizando
óleo de buriti100
Figura 4.19-Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Palma bruto Térmico; 2 –
Palma bruto CaCO ₃ ; 3 – Palma neutro Térmico; 4-Palma neutro CaCO ₃ ;.5- Palma bruto
CaO e 6- Palma neutro CaO
Figura 4.20-Infravermelho do craqueamento térmico, catalítico (CaCO3) e catalítico
(CaO) do óleo de palma bruto
Figura 4.21-Infravermelho do craqueamento térmico, catalítico (CaCO3) e catalítico
(CaO) do óleo de palma neutralizado107
Figura 4.22-Rendimento em PLO em função do tempo de reação (contado a partir do
início do craqueamento)108
Figura 4.23-Gráfico do comportamento reacional da temperatura em função do tempo
de coleta dos produtos109
Figura 4.24-Infravermelho do óleo de palma bruto e dos produtos craqueados líquidos115
Figura 4.25-Influência da porcentagem do catalisador carbonato de cálcio sobre os
rendimentos do craqueamento117
Figura 4.26-Espectro de Infravermelho dos produtos líquidos com variação da
porcentagem de catalisador121
Figura 4.27-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de
craqueamento do PLO com 10 % CaCO ₃ 124
Figura 4.28-Infravermelhos das amostras coletadas durante o craqueamento
termocatalítico com 10 % de CaCO ₃
Figura 4.29-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de
craqueamento do PLO com 7,5 % CaCO3
Figura 4.30-Infravermelhos das amostras coletadas durante o craqueamento
termocatalítico com 7,5% de CaCO3
Figura 4.31-Índice de acidez e massa de PLO coletada ao longo da reação de
craqueamento com 5 % CaCO3130
Figura 4.32-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de
craqueamento do PLO com 5% CaCO ₃ 130
Figura 4.33-Índice de acidez em função do tempo para os três experimentos131
Figura 4.34-Frações Destiladas nas faixas de (40-400 °C)

Figura 4.35-Rendimento das frações destiladas para os experimentos em escala
piloto136
Figura 4.36-Infravermelho para a frações destiladas do Experimento do experimento
(T=430 °C; 10 % CaCO3)
Figura 4.37 -Infravermelho das frações nas faixas de temperatura de (40-400 °C) 143
Figura 4.38-Comparação das frações do diesel leve e pesado com o diesel de petróleo144
Figura 4.39-Cromatograma do Experimento com 10% de CaCO3 em escala piloto145
Figura 4.40-Cromatograma do Experimento 7,5% CaCO3149
Figura 4.41-Cromatograma do Experimento 5% CaCO ₃ 150
Figura 4.42-Compostos presentes no PLO com 5; 7,5 e 10% de CaCO3153
Figura 4.43-Distribuição do número de Carbonos presentes nos Produtos Líquidos 154
Figura 4.44 -Cromatograma para a fração de (40 – 175 °C)155
Figura 4.45-Comparação da Distribuição do número de Carbonos da faixa de (40-
175°C) com uma biogasolina e gasolina comercial157
Figura 4.46-Percentagem do número de carbonos para amostras de gasolina
Figura 4.47-Cromatograma referente à Faixa de 175 - 235 °C159
Figura 4.48-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 235 – 305 °C 162
Figura 4.49-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 305 – 400 °C 165
Figura 4.50-Distribuição do número de carbonos e compostos oxigenados para as
frações destiladas168
Figura 4.51-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 235- 305 °C obtido
do PLO com 10% de CaCO3 na temperatura de 430°C
Figura 4.52-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 305-400 °C obtido
do PLO com 10% de CaCO3 na temperatura de 430°C

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-Nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns	6
Tabela 2.2-Concentrações de hidróxido de sódio na neutralização	9
Tabela 2.3-Composição típica em ácidos graxos do óleo de Palma	.12
Tabela 2.4-Características Físico-Químicas do Óleo de Palma	.12
Tabela 2.5-Composição dos ácidos graxos constituintes do óleo de buriti	.14
Tabela 2.6-Concentração de ß-caroteno nos óleos de palma e de buriti.	.15
Tabela 2.7-Principais propriedades físico-químicas do óleo de buriti.	.15
Tabela 2.8-Resultados do craqueamento do óleo de soja e pinhão manso no reator	
contínuo.	.20
Tabela 2.9-Resultados das reações de craqueamento catalítico com Na ₂ CO ₃ e CaO	.34
Tabela 2.10-Rendimentos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento	do
óleo de palma bruto e do óleo de soja com catalisadores básicos	.35
Tabela 2.11-Resultados das reações de craqueamento utilizando diferentes	
catalisadores	.43
Tabela 2.12-Propriedades físico-químicas do diesel de petróleo	.48
Tabela 3.1-Massa de amostra utilizada de acordo o Índice de acidez	.51
Tabela 3.2-Experimentos na Unidade em escala de laboratório	.69
Tabela 3.3-Experimentos na Unidade em escala semi-piloto	.70
Tabela 3.4-Experimentos na unidade em escala piloto	.71
Tabela 3.5-Frações Típicas do petróleo	.72
Tabela 4.1-Características físico-químicas do óleo de palma bruto e neutralizado	.75
Tabela 4.2-Caracterização físico-química do óleo de buriti bruto e neutralizado	.76
Tabela 4.3-Composição em ácidos graxos do óleo de palma bruto comparado com a	
literatura	.78
Tabela 4.4-Resultado da perda de massa dos catalisadores	.80
Tabela 4.5-Vibrações fundamentais do ânion carbonato observadas nos espectros no	
infravermelho de calcita e aragonita (valores em cm ⁻¹)	.85
Tabela 4.6-Decomposição térmica de carbonatos básicos	.87
Tabela 4.7-Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento termocatalíti	co
em escala de bancada utilizando óleo de buriti e óleo de palma	. 89
Tabela 4.8-Características físico-químicas dos produtos líquidos obtidos em escala de	e
bancada	.90
Tabela 4.9-Comparação dos experimentos com a literatura	.92

Tabela 4.10-Parâmetros operacionais adotados e resultados obtidos referente aos
experimentos de craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de buriti96
Tabela 4.11-Dados obtidos após craqueamento termocatalitico com óleo de buriti98
Tabela 4.12-Parâmetros operacionais adotados e obtidos referente aos experimentos de
craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de palma bruto101
Tabela 4.13- Parâmetros operacionais adotados e obtidos referente aos experimentos de
craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de palma neutro101
Tabela 4.14-Resultados das Características físico químicas dos experimentos em Escala
Semi-Piloto
Tabela 4.15-Parâmetros operacionais dos experimentos em escala piloto110
Tabela 4.16-Influência da temperatura de reação nos rendimentos dos processos111
Tabela 4.17-Características do processo do craqueamento 111
Tabela 4.18-Influência da temperatura de reação nas características físico-químicas do
produto líquido craqueado113
Tabela 4.19-Influência da porcentagem do catalisador nos rendimentos dos processos 116
Tabela 4.20-Parâmetros operacionais para os experimentos com variação da
porcentagem de catalisador em escala piloto118
Tabela 4.21-Influência da porcentagem de catalisador nas características físico-
químicas dos produtos craqueados119
Tabela 4.22-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento
com 10 % de CaCO ₃
Tabela 4.23-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento
com 7,5 % de CaCO3126
Tabela 4.24-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento
com 5 % de CaCO3129
Tabela 4.25- Parâmetros Operacionais do Craqueamento utilizando óleo de palma em
escala de bancada e semi-piloto132
Tabela 4.26-Parâmetros Operacionais do Craqueamento termocatalítico utilizando óleo
de buriti em escala de bancada e semi-piloto
Tabela 4.27-Parâmetros Operacionais do Craqueamento em escala Semi-Piloto e
piloto
Tabela 4.28-Balanço de massa para as frações destiladas do experimento com 10 %
CaCO3 na temperatura de 430 °C

Tabela 4.29- Balanço de massa das frações destiladas para o experimento com 10 %
CaCO3 na temperatura de 440 °C
Tabela 4.30-Temperatura de saída das frações destiladas 138
Tabela 4.31-Características físico-químicas das frações destiladas para o experimento
com 10 % CaCO3 na temperatura de 430 °C
Tabela 4.32-Resultados das características físico-químicas das frações destiladas do
experimento com 10 % CaCO ₃ na temperatura de 440 °C
Tabela 4.33-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 10% de
CaCO ₃ 146
Tabela 4.34- Composição (%) dos produtos presentes no PLO com 10% de CaCO3 147
Tabela 4.35-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 7,5% de
CaCO3
Tabela 4.36 -Composição (%) dos produtos presentes no PLO com 7,5% de CaCO3.149
Tabela 4.37-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 5% de
CaCO3
Tabela 4.38- Composição (%) dos produtos presentes no PLO.152
Tabela 4.39-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa
de (40 – 175 °C)
Tabela 4.40- Composição (%) dos produtos presentes na faixa de (40-175°C)159
Tabela 4.41-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa
de (175-235 °C)160
Tabela 4.42 -Composição (%) dos produtos presentes na faixa de (175-235°C)161
Tabela 4.43-Tempos de retenção e composição dos compostos identificados na faixa de
(235-305 °C)
Tabela 4.44-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de
(235-305°C)
Tabela 4.45-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa
de (305-400 °C)
Tabela 4.46 -Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (235-305°C)
e (305-400°C)
Tabela 4.47-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa
de (235-305 °C) para o PLO (10% CaCO ₃ ; T=430°C)170
Tabela 4.48-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (235-305°C)
obtido da destilação do PLO com 10% de CaCO3 na temperatura de 430°C171

Tabela 4.49-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na fais	xa
de (305-400 °C) para o PLO (10% CaCO3; T=430°C)	172
Tabela 4.50-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (305-400°	C)
obtido da destilação do PLO com 10% de CaCO3 na temperatura de 430°C	173
Tabela 4.51-Comparação das frações de diesel leve e diesel pesado obtidas do	
fracionamento de experimentos diferentes	174
Tabela 4.52-Resultados do índice de acidez após os processos de purificação	175

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O interesse crescente por novas fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo, as quais sejam menos poluentes que os combustíveis de origem fóssil, têm levado a pesquisas com foco na substituição gradual destes combustíveis. Além dacrescente preocupação com o meio ambiente no que tange à proteção e conservação ambiental, existe ainda a perspectiva de esgotamento das reservas de origem fóssil nas próximas décadas. Neste contexto, vários pesquisadores vêm se concentrando em fontes renováveis de combustíveis líquidos para substituir ou amenizar o consumo de produtos fósseis no futuro, com destaque para derivados da biomassa, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

No final do século XIX, Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou em seus motores óleo de amendoim in natura e petróleo bruto (SHAY, 1993). No entanto, o petróleo destacou-se como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1^a e 2^a Guerras Mundiais (MA e HANNA, 1999).

Entretanto, o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel é limitado por algumas propriedades físicas, principalmente sua baixa volatilidade, sua alta viscosidade e seu caráter poliinsaturado, que acarretam em alguns problemas nos motores, destacando a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; MA, HANNA, 1999, RAMOS et. al., 2003). Para resolver estes problemas, diferentes alternativas vêm sendo desenvolvidas através de transformações químicas dos óleos vegetais, para que suas propriedades se tornem mais adequadas ao seu uso como combustível.

Dentre as diversas rotas tecnológicas investigadas, se destaca o craqueamento termocatalítico, um método simples e eficiente para a produção de biocombustíveis. No processo clássico de craqueamento de óleos vegetais, os triglicerídeos são transformados em moléculas de estrutura simples através do aquecimento a temperaturas acima de 350 °C, normalmente sob a ação de catalisadores. Os produtos

1

obtidos são constituídos de carbono e hidrogênio, semelhantes aos hidrocarbonetos e olefinas presentes nos derivados de petróleo, com frações nas faixas do diesel, gasolina, e querosene. A escolha do catalisador desempenha um papel importante na quebra de triglicerídeos, diminuindo consideravelmente a energia para o rompimento das moléculas. Além disso, os catalisadores podem atuar seletivamente na desoxigenação do produto líquido obtido, reduzindo assim sua acidez.

Na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra (CHANG e WAN, 1947), sendo esta provavelmente a primeira aplicação mais relevante que se tem notícia na literatura especializada.

Uma desvantagem do processo de craqueamento de óleos vegetais é a acidez do produto líquido obtido, devido principalmente à presença dos ácidos carboxílicos na mistura. A fim de resolver este problema, a equipe do Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK) da Universidade Federal do Pará vem estudando alternativas para reduzir a acidez, tais como: a neutralização, extração liquido-liquido e a separação de misturas por destilação. Estas metodologias podem reduzir de forma significativa a presença de ácidos graxos livres no biocombustível produzido via craqueamento termocatalítico.

Na produção de biocombustíveis por esta via, deve-se considerar a grande diversidade de matérias primas oleaginosas; dentre estas, elegeu-se o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para estudo. O óleo de palma, também conhecido como óleo de dendê é proveniente do dendezeiro, uma palmeira originária da África e trazida para o Brasil na época do tráfico de escravos. O dendê é a única oleaginosa de onde se extraem dois tipos de óleo vegetal, o óleo de dendê (da polpa do fruto) e o óleo de palmiste (da semente). A grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria prima básica, é que além de ser produzido em larga escala e alta produção de óleo, cerca de 4,4t/ha/ano (com déficit hídrico de 250 a 350 mm/ano)(FILHO *et al.*, 2010) muito superior se comparada com outros óleos explorados comercialmente,como a soja que produz cerca de 500kg/ha. Nestas condições a taxa de extração de óleo esta compreendida entre 24 e 34% (FILHO *et al.*, 2010).

O buriti (*Mauritia flexuosa L.*) palmeira nativa, muito frequente e abundante na Amazônia, predominante em área de várzea, em igarapés no interior da floresta de terra firme e alguns remanescentes natural nos centros urbanos (RABELO e MIRANDA, 2008). Também são encontradas no nordeste e centro-oeste brasileiro. A proporção do óleo contido na polpa é de 18,19% e na amêndoa é 7, 40% (MIRANDA *et al.*,2001).

Assim, como a soja o óleo de buriti apresenta cerca de 90% de ácidos graxos insaturados, dos quais cerca de 80% ácido graxo com apenas uma insaturação. De acordo com a literatura estes óleos possuem distribuição da cadeia de ácidos graxos na mesma faixa do diesel, indicando a possibilidade de utilizar esta oleaginosa como matéria prima para obtenção de biocombustíveis pelo processo de craqueamento catalítico (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003).

Neste trabalho será investigado de forma sistemática o processo de craqueamento térmico-catalítico dos óleos de palma e de buriti. Foram realizados testes iniciais com óleo de buriti nas escalas de bancada e semi-piloto e posteriormente experimentos com óleo de palma nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto. Além disso, foi realizada a destilação do produto líquido obtido em escala piloto, visando separar as diferentes frações e compará-las com as frações do petróleo correspondentes às faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado. Foi feita ainda a caracterização físico-química dos produtos líquidos obtidos.

1.1 OBJETIVOS

-Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo investigar de forma sistemática o craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) bruto e neutralizado em diferentes escalas de produção.

-Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química do óleo de palma e do óleo de buriti bruto e neutralizado;

- Testar o processo de craqueamento nas escalas bancada, semi-piloto e piloto;

- Investigar a influência das variáveis do processo: temperatura e teor de catalisador na eficiência do processo;

3

- Colocar em operação e otimizara Unidade de piloto de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais;

- Obteros parâmetros operacionais do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L*.);

- Realizar o processo de destilação em escala de bancada do produto obtido do craqueamento termocatalítico, visando obter frações similares às frações do petróleo;

- Realizar a caracterização físico-química dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico e das frações destiladas;

- Avaliar os processos de tratamento do produto obtido do craqueamento termocatalítico.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Segue a descrição sucinta desta tese:

O Capitulo 1 indica as motivações e os objetivos do estudo de novas fontes de energias renováveis, destacando a rota tecnológica do craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, objeto de estudo do trabalho.

O Capítulo 2 traz uma revisão sobre os óleos vegetais, bem como o estado da arte do craqueamento termocatalítico destes materiais.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no trabalho, descrevendo os equipamentos e procedimentos experimentais para as três unidades utilizadas (bancada, semi-piloto e piloto). Neste capitulo também é descrito o processo de destilação do produto craqueado, além das caracterizações físico-químicas dos óleos e dos produtos líquidos obtidos.

O Capitulo 4 apresenta os resultados e a discussão sobre o processo de craqueamento termocatalítico nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto e os respectivos parâmetros operacionais, além dos resultados do processo de destilação em escala de bancada.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões referentes a presente tese, bem como sugestões para trabalhos futuros.

4

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente varia em consistência de líquido a sólido(FARIA *et al.*, 2002). A diferença entre óleos e gorduras 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 liquida a temperatura ambiente ela é classificada como óleo, se a mesma se encontrar no estado sólido, é classificada como gordura (NETO, 2008).

Basicamente os óleos e gorduras apresentam duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não-glicerídeos. Os glicerídeos, também conhecidos como triglicerídeos, ou triacilgliceróis, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e glicerol (1, 2, 3-propanotriol) conforme representado na Figura 2.1.Os componentes majoritários de óleos vegetais e gorduras animais são os triacilglicerídeos, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. Os não-glicerídeos, encontrados em pequenas quantidades nos óleos vegetais, são representados pelos fosfatideos, esteróis, ceras, tocoferóis, entre outros.



Figura 2.1-Representação de uma Molécula de Triglicerídeo

As propriedades físico-químicas de óleos e gorduras são função da composição em ácidos graxos e suas respectivas posições na moléculado triglicerol, ou seja, se estão esterificados ao carbono 1, 2 ou 3 da molécula de glicerol. Os ácidos graxos se diferenciam pelo tamanho da cadeia carbônica, pelo número e pela posição das insaturações. Os ácidos graxos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e podem ser neutralizados durante o refino com a adição de soluções aquosas de álcalis (neutralização).

Os óleos vegetais são classificados segundo a composição em termo dos principais ácidos graxos, como mostra a Tabela 2.1. Os três principais ácidos graxos presentes no reino vegetal são o palmítico, o oléico e o linoléico, acompanhados algumas vezes do ácido esteárico e linolênico (GUNSTONE, 2005).

Nome do ácido graxo	Nomenclatura dos ácidos graxos	Nº de átomos de Carbono/Nº de	Fórmula
		ligações dupla	
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Miristico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachidico	Eicosenóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocerico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{44}O_2$
Oléico	Cis-9-Octadecanóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	Cis-9, cis-12-	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Euricico	Cis-13-Docosanóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

 Tabela 2.1-Nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns

Fonte:BARNWAL e SHARMA (2005)

A estrutura química dos óleos vegetais influencia em suas características, tais como a estabilidade térmica, sendo corroborando que óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Outra característica é a estabilidade oxidativa, poisquanto maior for o grau de insaturação do ácido graxo componente do triglicerídeo, maior será a intensidade da oxidação. Assim, o ácido linoléico (com duas duplas ligações) e o ácido linolênico (com três duplas ligações) são oxidados a velocidades,

respectivamente, 64 e 100 vezes maior que o ácido oléico (com uma dupla ligação) (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

2.2 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

As etapas de refino dos óleos vegetais têm como objetivos melhorar aparência, odor e sabor através da remoção de substâncias indesejáveis do óleo bruto (FENNEMA, 2008). As impurezas nos óleos vegetais consistem de fosfolipídios, complexos metálicos (nomeadamente ferro, cálcio e magnésio), ácidos graxos livres, peróxidos. Essas impurezas estão presentes em solução pura e como suspensão coloidal e sua remoção é necessária para atingir os padrões de qualidade do óleo acabado para o sabor, aparência, consistência e estabilidade requerida até o fim da utilização e as aplicações do produto. O sistema de processamento primário usado para purificar os óleos vegetais brutos é uma combinação de degomagem e refino cáustico (O'BRIEN, 2008).

Dentre as impurezas, é desejável que algumas permaneçam, pois a sua presença pode valorizar o produto, como as vitaminas lipossolúveis e os tocoferóis que, como substâncias antioxidantes, protegem os óleos contra a deterioração oxidativa (ranço). Outras substâncias são os esterídeos ou esteróis que, sob o ponto de vista tecnológico, a presença é indiferente, pois em nada alteram o aspecto ou as propriedades das gorduras e/ou óleos. Contudo, todas as substâncias que comprometem a apresentação do óleo devem ser eliminadas, o que constitui o objeto da refinação. No entanto, a intensidade da refinação varia com inúmeros fatores, principalmente com a preferência do público consumidor.

O processo convencional de refino de óleos vegetais divide-se em diversas etapas como a degomagem, neutralização, branqueamento, desodorização, como apresentado na Figura 2.2 as quais dependem da aplicação que se deseja do produto final, do tipo de óleo, variedade da oleaginosa e da qualidade do óleo bruto.



Figura 2.2-Fluxograma do Processo de Refino dos óleos vegetais (Adaptado de FRÉ, 2009)

2.2.1 Processo de Neutralização

O processo de neutralização de óleos vegetais consiste basicamente na retirada dos ácidos graxos livres existentes originalmente no óleo. O processo ocorre através do contato entre o óleo e uma solução alcalina, normalmente de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. A adição da solução aquosa de álcalis elimina não somente os ácidos graxos livres como também outros componentes indesejáveis, tais como: ácidos oxidados, fosfolipídios, produtos da decomposição de glicídios na forma de sais de sódio, ou simplesmente sabões (borra de refino) (OLIVEIRA, 2001). O uso de carbonato de sódio reduz a saponificação do óleo neutro ao mínimo, porém elimina também os fosfatídeos, pigmentos e outras impurezas.

A neutralização requer uma agitação eficiente para promover o contato entre as fases, desta forma, quanto melhor for o contato menor será o tempo necessário para a obtenção de um óleo neutro. O valor comercial do óleo neutro é muito superior ao do sabão obtido com a neutralização dos ácidos graxos. Assim sendo, sob o ponto de vista econômico, é muito importante que se obtenha a maior quantidade possível do óleo neutro, isto é que os ácidos graxos livres sejam neutralização o óleo é lavado com água quente visando à remoção de sabões, sendo em seguida submetido à centrifugação (FRÉ, 2009).

A neutralização ocorre na interface do óleo e da solução alcalina, sendo essas fases não miscíveis. Existem dois métodos principais de neutralização: o descontínuo, mais antigo, e o contínuo, mais moderno (MANDARINO e ROESSING, 2001). De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas. A Tabela 2.2 mostra valores típicos para as concentrações de hidróxido de sódio e outros parâmetros da neutralização.

Porcentagem de ácidos	Concentração da solução	Temperatura final do
graxos livres no óleo (%)	de hidróxido de sódio (%)	óleo (°C)
1 a 1,5	3 a5	90 a 95
1,5 a 3,0	5 a 10	65 a 70
Acima de 3,0	12 a 18	50 a 55

Tabela 2.2-Concentrações de hidróxido de sódio na neutralização

Fonte: (MANDARINO e ROESSING, 2001).

2.3 ÓLEO DE PALMA(*Elaeis guineensis*)

A palma africana (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da África, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. A planta é conhecida no Brasil como dendezeiro, tendo sido introduzida no período colonial pelos escravos africanos. As sementes foram plantadas no litoral e Recôncavo Baiano, onde encontrou as condições de solo e clima ideais para o seu desenvolvimento. O Brasil é, atualmente, o

terceiro produtor de óleo de dendê da América Latina, onde se destacam a Colômbia, em primeiro e o Equador, em segundo lugar. A participação do Brasil na produção mundial de óleo de dendê tem sido de apenas 0,53% (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

Entre as oleaginosas, a cultura do dendê é a de maior produtividade com um rendimento anual de 4 a 6 toneladas de óleo/ha. A produção do óleo de dendê exige longos tempos de maturação para colheita, mínimo de três anos, necessidade de extração do óleo dentro de 24 horas após sua colheita e a mecanização de colheita é bastante difícil (SUFRAMA, 2003).

Na Região Amazônica, a introdução do dendê ocorreu no início da década de 50, no Estado do Pará, por meio do Instituto Agronômico do Norte (IAN), precursor da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA Amazônia Oriental), que importou algumas linhagens do continente africano com o intuito de levantar informações básicas para avaliar as possibilidades de cultivo na região (PANDOLFO, 1981).

O Estado do Pará destaca-se como maior produtor nacional de óleo de dendê, concentrando quase 90 % das áreas plantadas no Brasil (67.453 hectares). Aproximadamente 75 % deste total são produzidos pelo Grupo AGROPALMA que possui 39.543 hectares plantados. O grupo é, atualmente, líder na produção e extração destes produtos na América Latina, dominando toda a cadeia de produção (da produção de sementes até a comercialização de gorduras vegetais para o setor de alimentos). O Grupo AGROPALMA iniciou suas operações em 1982, no município de Tailândia no estado do Pará, através do plantio de dendê e extração simplificada de seus principais produtos: os óleos de palma e palmiste (SANTOS, 2008).

Segundo a ANVISA (2005), órgão que regulamenta a comercialização e uso dos óleos e gorduras vegetais no país, define através da Resolução Nº 270 de setembro de 2005, o óleo de palma é "o óleo ou gordura comestível obtido do mesocarpo de frutos da *Elaeis guineensis* (palmeira) através de processos tecnológicos adequados".

Os produtos primários do fruto do dendezeiro são dois tipos de óleo e uma torta.Da polpa do fruto (mesocarpo), é extraído o óleo de dendê, conhecido nomercado internacional como óleo de dendê ou de palma ("palm oil"). Daamêndoa (endosperma) é extraído o óleo de palmiste ("palm kernel oil"). Arelação entre as quantidades desses óleos é de aproximadamente nove partes deóleo de dendê para uma de palmiste. A torta resulta do processo de extração doóleo da amêndoa e contém de 17 a 19% de proteína (RODRIGUES*et al.*, 2007).

Os frutos, nozes pequenas e duras, possuem polpa (mesocarpo) fibrosa que envolve o endocarpo pétreo, nascem negros e quando estão maduros alcançam cor que varia do amarelo forte ao vermelho rosado passando por matrizes de cor alaranjada e ferrugem. Ovóides (angulosos e alongados) nascem em cachos onde, por abundância, acabam se comprimindo e se deformando. A polpa produz o óleo de dendê, de cor amarela ou avermelhada (por presença de carotenóides), de sabor adocicado e cheiro característico. A semente ocupa totalmente a cavidade do fruto e contém o óleo de palmiste que é esbranquiçado e quase sem cheiro e sabor (SEAGRI, 2007). A Figura 2.3 mostra os cachos do dendezeiro.



Figura 2.3-Cachos de frutos do dendezeiro Fonte:www.deser.org.br/Estudos_Exploratorios.asp

2.3.1 Características do Óleo de Palma

Devido à presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e do baixo teor de ácidos carboxílicos poliinsaturados como o linolênico (C 18:3), o óleo de palma é altamente estável a oxidação e, portanto, tem poucos problemas com reversão de sabor e cheiro. O óleo de palma apresenta em torno de 10,1 a 12,2% de ácido linoléico, 0,1 a 0,4% de ácido α -linolênico (um ácido graxo -3) e 39,2 a 42,5% de gordura monoinsaturada (principalmente o ácido oléico monoinsaturado). Seu estado semi-sólido a temperatura ambiente ou em alguns casos com separação de fases se deve a suacomposição peculiar de ácidos graxos com cerca de 50 % de ácidos graxos saturados, 40 % de mono-insaturado e 10 % de poliinsaturados. A Tabela 2.3 apresenta a composição típica em ácidos graxos do óleo de palma, segundo referência da ANVISA.

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C 12:0	Láurico	< 0,4
C 14:0	Mirístico	0,5 – 2,0
C 16:0	Palmítico	35,0-47,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,6
C 18:0	Esteárico	3,5 - 6,5
C 18:1	Oléico	36,0-47,0
C 18:2	Linoléico	6,5 - 15,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5
C 20:0	Araquídico	< 1,0

Tabela 2.3-Composição típica em ácidos graxos do óleo de Palma

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

A Tabela 2.4 mostra as características físico-químicas do óleo de palma e os valores de referência recomendados pela ANVISA. Segundo O'Brien (1998), as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais variam, mesmo que apresentem composição semelhante em ácidos graxos. As alterações ocorrem devido às diferenças na proporção dos ácidos graxos e, e conseqüentemente, da estrutura do triacilglicerídeo. A variação nas quantidades de ácidos graxos, na mesma espécie vegetal depende de fatores como: condições climáticas do cultivo, tipo de solo, estação do ano, maturidade, saúde e variações genéticas da planta e ainda, condições microbiológicas das sementes.

Propriedades	Unidades	Valores de referência
Massa específica (50 °C / 20 °C)	g/cm ³	0,891 - 0,899
Índice de refração	-	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	$g I_2 / 100 g$	50 - 60
Índice de Saponificação	mg KOH / g	190 - 209
Ponto de Fusão	°C	33 - 40
Índice de Acidez	mg KOH/g	10,0

Tabela 2.4-Características Físico-Químicas do Óleo de Palma

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

2.4 ÓLEO DE BURITI(*Mauritia flexuosa* L.)

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.) é uma palmeira da família Arecaceae, nativa do Brasil, que vegeta nas regiões alagadas e úmidas do Centro, Norte e Nordeste do Brasil (LORENZI *et al.*, 1996). Na Região dos Cerrados, aparece nas regiões baixas e úmidas, denominadas popularmente por veredas. Atinge mais de 15 m de altura, o diâmetro do caule é cerca de 0,50 m e quando adulta possui 20 a 30 folhas palmadas, eretas, dispostas quase sempre em leque.Sua frutificação em maior escala ocorre nos meses de dezembro a junho na maioria das regiões. Cada palmeira pode produzir entre 150 e 200 kg de frutos/safra. O fruto pesa em média 50 g; possui coloração vermelha escura e apresenta casca escamosa e dura, com polpa macia de coloração amarela escura (CALBO e MORAES, 1997; MARTIN, 1990; MARIATH *et al.*, 1989; AMEIDA e SILVA, 1994).

O fruto do buritizeiro possui na sua polpa fibrosa 9 a 18% de óleo. O óleo de buriti além do elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados (73 a 78%) é apontado como maior reserva natural de pró-vitamina A, com teores muito acima daqueles dos óleos de dendê e pequi (RIBEIRO, 2008). Na Figura 2.4 apresenta-se a palmeira e o fruto do buriti.



Figura 2.4-Fotografías do Buritizeiro e fruto (Buriti). (TATAGIBA, 2008)

O buriti é uma espécie dióica, isto é, apresenta indivíduos masculinos e femininos. As plantas masculinas florescem no mesmo período que as femininas, porém nunca produzem frutos. A maturação dos frutos pode ser bem heterogênea dentro de um mesmo buritizal, variando de 7 a 11 meses (SHANLEY e MEDINA, 2005). Cada planta

pode ter de 2 a 8 inflorescências e consequentemente de 2 a 8 cachos de frutos por safra (DONADIO *et al.*, 2002).

2.4.1 Características do Óleo de Buriti(Mauritia flexuosa L.)

O óleo do buriti é basicamente composto de quantidades maiores de ácidos graxos de cadeia longa, sendo em média 18% de ácido palmítico (ácido graxo saturado - AGS) e 75% de ácido oléico (ácido graxo monoinsaturado - AGMI), tocoferol e carotenoides. Na Tabela 2.5 estão listados valores da composição em ácidos graxos do óleo de buriti obtidos na literatura.

Ácidos graxos	Número de carbonos	Tavares <i>et al</i> (2003) (%)	Manhães (2007) (%)	Albuquerque <i>et</i> <i>al</i> (2003) (%)
	Insaturados			
Oléico	C18:1	73,5	73,2	76,01
Linóleico	C18:2	2,7	2,69	3,16
Linolênico	C18:3	2,1	2,17	2,2
	Saturados			
Esteárico	C18:0	2,1	1,86	2,0
Palmítico	C16:0	18,0	19,31	18,27

Tabela 2.5-Composição dos ácidos graxos constituintes do óleo de buriti

A caracterização da composição de carotenóides do buriti revela que o óleo obtido de sua polpa tem altíssimo teor de β-caroteno e faz desse fruto a maior fonte já estudada desse pigmento (GODOY e RODRIGUEZ-AMAYA, 1994). Sua concentração de β-caroteno corresponde a 90% dos carotenóides presentes no óleo extraído da polpa do fruto e seu teor supera em dez vezes a quantidade apresentada pelo óleo de palma (*Elaeis guineensis*), que é uma fonte reconhecidamente rica (MARIATH *et al.*, 1989). A Concentração de β-caroteno nos óleos de palma e de buriti é mostrada na Tabela 2.6.

Fonte	β -caroteno (μg/ 100g)
Óleo de buriti	304.000
Óleo de palma	30.000

Tabela 2.6-Concentração de β-caroteno nos óleos de palma e de buriti.

Fonte:MARIATH*et al.*,(1989)

Segundo Silva (2009), a composição, e consequentemente, o valor nutricional do óleo de buriti bruto pode variar com a sazonalidade e também com o processo de extração. Além disso, o manejo inadequado dos frutos na pós-colheita pode levar ao aumento da acidez (hidrólise dos triacilgliceróis), o que reduz a estabilidade oxidativa.

As propriedades físico-químicas do óleo de buriti são de grande importância, pois, além de caracterizar a matéria-prima, são utilizados no controle de qualidade do óleo. Portanto é preciso controlar esses parâmetros para que o produto obtido tenha uma maior qualidade. A Tabela 2.7 mostra as principais propriedades físico-químicas do óleo de buriti.

Propriedades	Valor
Ponto de Fusão	30-40°C
Ponto de Ebulição	>200°C
Índice de Refração	1,468
Densidade (25°C)	$0,9091 \text{g/cm}^2$
Viscosidade	46,62CST
Índice de Iodo	77, 2 g I ₂ /100g
Índice de acidez	12, 084mg KOH/g
Índice de Saponificação	191 mg KOH/g
Índice de Peróxido	<10
Índice de Matéria Insaponificável	3,39

Tabela 2.7-Principais propriedades físico-químicas do óleo de buriti.

Fonte: Distrion, (2009) e Cunha et al.,(2009).

2.5 ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

A biomassa tem atraído muita atenção nos últimos tempos, por se tratar de uma fonte de energia renovável e sua utilização de forma sustentável provocar menos danos ao meio ambiente do que os combustíveis fósseis. Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como matérias-primas para a produção de biocombustíveis. Os óleos possibilitam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio ambientais de difícil solução (RAMOS *et al.*, 2003).

O histórico do uso de óleos vegetais puros em motores de combustão interna remonta ao início da operação dos próprios motores diesel, em fins do século XIX, pelo engenheiro Rudolph Diesel. O inventor projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%, e testou-o com petróleo, álcool e, em 1900, com óleos vegetais. Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis (FERRARI *et. al.,* 2004; SUAREZ, MENEGHETTI, 2007; MA, HANNA, 1999). Desde então, diversos estudos foram realizados para aplicação de óleos vegetais in natura ou de misturas ao óleo diesel de petróleo em motores de ignição por compressão (GONZALEZ, 2003).

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores do ciclo diesel é problemático, devido principalmente à alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel), a propriedade mais crítica, causando depósitos em pistões, anéis e canaletas. Tais depósitos se devem, principalmente, à combinação da viscosidade elevada dos óleos com sua baixa volatilidade, que impede a pulverização do combustível de forma satisfatória, resultando em combustão incompleta, comprometendo a durabilidade do motor.

Para contornar esses problemas pesquisadores vem desenvolvendo metodologias de transformações químicas do óleo, a fim de que suas propriedades se tornem mais adequadas ao seu uso como combustível, destacando-se duas rotas tecnológicas: a transesterificação e o craqueamento termocatalítico. A técnica mais comum é a transesterificação usada na produção de biodiesel, transformando os triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal em monoésteres metílicos ou etílicos, em
presença de um catalisador básico ou ácido. Entretanto, esta rota apresenta como desvantagens, o consumo elevado de álcool etílico ou metílico e a geração de uma quantidade elevada do subproduto glicerina.

A outra rota tecnológica é o processo de craqueamento termocatalítico que consiste na transformação do óleo ou gordura em uma mistura de hidrocarbonetos, através da degradação térmica e/ou catalítica dos triacilglicerídeos. Os produtos finais são similares aos presentes na composição do óleo diesel de petróleo (JUNMING *et al.*, 2010). Este processo tem vantagens significativas sobre a transesterificação, incluindo os baixos custos de processamento, a compatibilidade com os motores e os padrões de combustível e flexibilidade de matérias-primas, desde óleos in natura, gorduras, óleos residuais e subprodutos. Além disso, o processo é uma alternativa interessante e promissora para implantação em regiões isoladas de difícil acesso, onde, por exemplo, o custo de transporte do álcool e dos insumos requeridos para a produção de biodiesel seria proibitivo (SILVA, 2010).

2.6 ESTADO DA ARTE DO CRAQUEAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

O craqueamento de óleos e gorduras tem sido investigado há mais de 100 anos, especialmente em áreas do mundo onde há falta de depósitos de petróleo (MA e HANNA, 1999). As primeiras tentativas de produção de hidrocarbonetos pela degradação química de óleos vegetais ou gorduras animais foram realizada em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre craqueamento térmico de óleos vegetais, em temperaturas próximas a 900°C, sob uma pressão entre 4 e 10 atm. Os pesquisadores encontraram hidrocarbonetos alcanos, alcenos e aromáticos no produto destilado. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (MORAES, 1982). Outros trabalhos incluem o craqueamento de óleo de algodão (1932) e de gordura de focas do Alasca (1933) (MAHER e BRESSLER, 2007).

Na década de 1940, a China chegou a produzir biocombustíveis em larga escala a partir do craqueamento de óleo de tungue, visando à obtenção de gasolina, querosene e diesel, após a separação por destilação da mistura de hidrocarbonetos formados pelo processo. Estes produtos foram usados em substituição à gasolina e ao diesel, escassos no período da guerra (CHANG e WAN, 1947). Desde então muitos estudos vêm sendo feitos na tentativa de melhorar as propriedades dos combustíveis

produzidos pelo processo de craqueamento a partir de diferentes matérias-primas derivadas da biomassa. São relatados na literatura trabalhos utilizando oleaginosas tais como soja (SCHWAB *et al.*, 1988), babaçu e dendê (ALENCAR *et. al.*, 1983), canola (IDEM *et. al.*, 1996), entre outros.

No Brasil, no final da década de quarenta, Vivacqua (1949) também conduziu ensaios sobre a obtenção de biocombustíveis a partir de oleaginosas, além do coque. Após um abandono quase completo dos estudos, a nível mundial, diversas empresas e instituições brasileiras, após 1976, retomaram as pesquisas, dentro do contexto de alternativas energéticas (CARIOCA e ARORA, 1983). Destacando-se o Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia da UFC, o CEPED- Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Bahia, o IME - Instituto Militar de Engenharia, e a Petrobrás (CARIOCA,1980). Atualmente, outras instituições vêm conduzindo ensaios de craqueamento de óleos vegetais, como o Grupo de Separações Térmicas (THERMTEK) da Universidade Federal do Pará, o qual investiga o craqueamento de oleaginosas de origem amazônica.

No Instituto Militar de Engenharia diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, visando o uso de óleos vegetais como fonte renovável de energia, tais como: (ANJOS, 1981) (PASTURA, 1982); (FERNANDEZ, 1982); (JUNIOR, 1989); (REGUERA, 2001), (SILVA, 2010), entre outros.

As pesquisas sobre o craqueamento de óleos vegetais no IME foram iniciadas na década de 1970 com o óleo de sojarefinado, bruto e hidrogenado, em um reator batelada (Figura 2.4), onde os vapores formados de sua degradação térmica no interior de um balão de vidro ascendiam por uma coluna vertical contendo um leito catalítico, seguido de um condensador. Neste trabalho, Anjos (1981) utilizou o óleo de soja cru com índice de iodo de 120 g I_2 / 100 g e óleos parcialmente hidrogenados com índices de iodo de 60 e 10 g I_2 / 100 g em presença de catalisadores ácidos como alumina e sílica-alumina e básicos como o MgO, em temperaturas entre 300 e 500 °C. Os resultados mostraram que o óleo mais hidrogenado proporcionou um maior rendimento em hidrocarbonetos saturados lineares com distribuição semelhante ao óleo diesel do petróleo.



Figura 2.4-Primeiro reator para degradação de óleos vegetais utilizado no IME (ANJOS, 1981)

Fernandez (1982) estudou como matérias primas no craqueamento os óleos de pinhão manso, babaçu e pinhão bravo devido às diferenças nas composições químicas em termos de ácidos graxos. Os reatores utilizados nos trabalhos foram: processo contato-vapor, processo contato-direto com refluxo e processo contato-direto, com destilação. O reator contato-vapor foi utilizado em testes com o óleo de soja préhidrogenado a 400 °C por 1 h, usando 10 g de óleo e 4 g de catalisador, utilizando como catalisadores a alumina, sílica-alumina (Durabead), REY, mordenita e Ni-W/mordenita. O maior percentual de produto liquido nessas condições foi obtido com o uso da mordenita (84%) e o maior percentual de hidrocarbonetos com a zeólita REY (62%).

O reator contato-direto foi utilizado com óleo de soja cru e a temperatura utilizada foi de 400 °C, sendo o tempo reacional de 3 h. Nesse caso, 5 g do catalisador eram misturados a 5 g de sílica. Optou-se pelo uso dos catalisadores γ -alumina, sílica-alumina, as zeólitas HZSM-4 e HZSM-6, Ni-W/mordenita e H₃PO₄/SiO₂. Este último apresentou os melhores resultados em termos de percentuais em hidrocarbonetos (62%) e em produto líquido (69%). Outro tipo de reator utilizado foi o de fluxo contínuo. Neste reator foram colocados 5 g do catalisador Mo/ γ Al₂O₃ e o teste catalítico realizado na temperatura de 410 °C.

A Tabela 2.8 apresenta os resultados dos testes realizados com óleo de soja e de pinhão-manso no reator de fluxo contínuo para os primeiros 30 minutos de reação. Os resultados do craqueamento do óleo de soja apresentaram maior rendimento em produto líquido e menor percentual em hidrocarbonetos saturados em comparação com o óleo de pinhão-manso.

Óleo	Catalisador	Produto	Índice de	Hidrocarbonetos
		Líquido (%)	acidez	saturados (%)
Soja		85	91,4	<10
Soja	Mo/Al ₂ O ₃ γ,	68	24,7	39
Pinhão		69	52,7	<10
-manso				
Pinhão	Mo/Al ₂ O ₃ γ,	50	14,0	51
-manso				

Tabela 2.8-Resultados do craqueamento do óleo de soja e pinhão manso no reator contínuo.

Fonte: (FERNANDEZ, 1982)

Junior (1989) realizou estudos utilizando ácidos graxos como compostos modelos. Foram usados como carga os ácidos butírico, capróico e caprílico. As reações de craqueamento foram realizadas de 623 a 723 K, com H₃PO₄/SiO₂ e SiO₂ em reator de leito fixo e fluxo contínuo, de vidro pirex, representado na Figura 2.5. A massa de catalisador utilizada foi de 5 g, a qual era pré-tratada in situ durante 2 horas, sob fluxo de 0,3 mL/s de N₂, à temperatura de 723 K. O catalisador era colocado no reator, misturado com pérolas de vidro, de modo a formar um leito de 5 cm de altura. Acima deste leito foram colocadas mais pérolas de vidro com a finalidade de formar uma zona de pré-aquecimento com 21 cm de altura. O reator foi alimentado com uma vazão de 20,5 g/h. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, espectrometria de infravermelho, espectrometria de massas e de RMN.



Figura 2.5-Reator de Fluxo Contínuo com sistema coletor (JUNIOR, 1989)

Os resultados com o sistema de ácido fosfórico sobre sílica mostraram uma rápida desativação do catalisador, que após uma hora tende a se comportar como o suporte. A análise dos produtos líquidos indica que no início dos testes realizados com H_3PO_4/SiO_2 os principais produtos são hidrocarbonetos com sete átomos de carbono, água e 8-pentadecanona. A análise dos compostos gasosos obtidos nos testes indicou que os componentes principais são CO, CO₂, água e hidrocarbonetos saturados e insaturados com cadeia carbônica de até quatro átomos de carbono. Os sistemas H_3PO_4/SiO_2 e SiO₂ apresentaram a mesma distribuição de produtos, porém com o suporte há maior produção de CO e CO₂ e água. O comportamento catalítico do H_3PO_4/SiO_2 usando os ácidos caprílico, capróico e butírico foram semelhantes, no entanto a desativação deste catalisador com o acido butírico é mais lenta que a observada com o caprílico.

2.7 CRAQUEAMENTO DE TRIGLICERÍDEOS

A reação de craqueamento, ou pirólise, de triglicerídeos consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares (MA e HANNA, 1999). Com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica. Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcado pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em questão (QUIRINO, 2006).

Os produtos do processo de craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e acroleína (MAHER e BRESSLER, 2007). Entretanto o tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento, sendo, dessa forma, a reação de pirólise de difícil caracterização. Nesse sentido, há uma alta complexidade no controle da formação

dos produtos que depende de diversos fatores como temperatura, atmosfera, presença de catalisador, etc. (BARRETO, 2009).

No estudo do craqueamento de triglicerídeos, distinguem-se 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, podendo proporcionar um melhor controle dos produtos obtidos, favorecendo determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterando a composição final dos produtos.

2.7.1 Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico de triglicerídeos caracteriza-se pelo aquecimento dos óleos, ou gorduras, realizado na ausência de qualquer catalisador. Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente. Estudos detalhados desse processo revelaram a sua ocorrência em duas etapas distintas e sucessivas (CHANG e WAN, 1947; ALENCAR *et al.*,1983; IDEM, *et al.*,1996; LANDIS *et al.*,1992; NAWAR,1969). Na primeira etapa, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura, esta etapa é conhecida como craqueamento primário. A segunda etapa, caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário.

Para explicar a etapa de craqueamento primário, foram propostos dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama (γ) e a eliminação de um hidrogênio beta (β); embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos para a reação (CHANG e WAN,1947; VONGHIA *et al.*,1995; LIMA, 2004; ALENCAR *et al.*,1983; LANDIS *et al.*,1992; NAWAR,1969). No mecanismo da transferência do hidrogênio (γ), um alceno terminal é eliminado para cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo, gerando como subproduto uma molécula de triacetin, a qual não esta entre os produtos da reação, o que pode ser explicado pela sua degradação térmica posterior. A Figura 2.6 apresenta o mecanismo da transferência do hidrogênio gama.



Figura 2.6-Mecanismo da transferência do hidrogênio gama

No mecanismo proposto da beta(β) eliminação, o hidrogênio na posição beta emrelação à carbonila do triglicerídeo (A) interage com os elétrons do oxigêniodo grupo acila devido à sua maior acidez, formando uma estrutura intermediáriaestável de seis membros (A').A sequência de duas eliminações betasnas cadeias de um triglicerídeo eum rearranjo final resultamcomo produtos dois ácidos carboxílicos de cadeia longa (B), uma molécula deceteno (C) e uma molécula de acroleína(D) (QUIRINO, 2006). A Figura 2.7mostra o mecanismo da beta eliminação.



Figura 2.7-Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.

É importante ressaltar que o número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo. A Figura 2.8 mostra a reação global do craqueamento primário.



Figura 2.8-Reação global para o craqueamento primário

No craqueamento secundário, ocorre adesoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. O processo de desoxigenação pode ocorrer por

duas rotas distintas: a descarboxilação(A) que fornece dióxido de carbono e alcanos linearese a descarbonilação(B), que fornece monóxido de carbono, água e alcenos terminais, como observado na Figura 2.9.

$$R \xrightarrow{O}_{OH} \longrightarrow CO_2 + RH \quad (A)$$

$$R \xrightarrow{H}_{C} - CH_2 \xrightarrow{O}_{OH} \longrightarrow CO + H_2O + R \xrightarrow{CH}_{CH} CH_2 \quad (B)$$

Figura 2.9-Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação (Quirino, 2006)

Na literatura são reportados vários trabalhos de craqueamento térmico usando diferentes tipos de matérias-primas como óleo de tungue (CHANG, WAN, 1947); óleo de girassol e soja (SCHWAB *et. al.*, 1988); óleo de canola (IDEM *et. al.*, 1996); óleo da fruta de macaúba (FORTES, BAUGH, 1999); óleo de colza (SENSOZ et. al., 2000); óleo de pequi e babaçu (ALENCAR *et. al.*, 1983), banha de porco (ADEBANJO *et. al.*, 2005), sabão de cálcio da borra ácida de soja (SILVA*et al.*, 2009), sabões de sódio e potássio do óleo de Buriti (SILVA *et al.*, 2011).

Biswas e Sharma (2013) estudaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso utilizando análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 K min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 1073 K (800 °C). Os autores também realizaram o craqueamento do óleo de pinhão manso em um reator descontínuo, nas temperaturas de 300, 350 e 375 °C. Os dois métodos revelaram que existe uma conversão completa do óleo de pinhão manso. Os resultados da análise termogravimétrica (Figura 2.10) mostraram que ocorreram perdas de massas, pequenas, uma a partir de 493 K (220°C), a qual é devido à perda de água presente no óleo e a outra entre 623 e 753K característica da degradação do óleo vegetal. Esta degradação ocorreu em duas etapas, como observado na curva DTG, onde se observam os picos decorrentes do colapso da molécula de triglicerídeo em moléculas orgânicas pequenas e a volatilização total das moléculas orgânicas.



Figura 2.10-Curvas TG e DTG para o óleo de pinhão manso em diferentes taxas de reações.

Os resultados do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso indicaram que até a temperatura de 300 °C este processo não ocorre. Entretanto, a partir da temperatura de 375 °C já se observa a transformação do óleo de pinhão manso em produto líquido (Figura 2.11). Os autores observaram que à medida que o tempo de reação aumentava, os rendimentos em produtos líquidos permaneceram em aproximadamente 73%.



Figura 2.11-Efeito do tempo de reação nos produtos do craqueamento do óleo de pinhão manso para a temperatura de 375°C.

Sem e Kar (2011) realizaram o processo de pirólise em escala de laboratório na faixa de temperatura de 300 a 800 °C, utilizando como matéria prima a torta de semente de cominho preto. Os resultados mostraram que o rendimento do bio-óleo aumentou com a temperatura, atingindo um valor máximo de 48,21% na temperatura de 450 °C, decrescendo gradualmente com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 2.12), evidenciando que acima dessa temperatura o efeito do craqueamento secundário deve ser considerado. Como mencionado por diferentes pesquisadores (SENSOZ e ANGIN, 2008; WILLIAMS e REED, 2003; ERTAS e ALMA, 2010) a redução no rendimento do bio-óleo e também o aumento do rendimento do gás, após a temperatura de 450 °C é resultado da maior formação de compostos orgânicos leves gerados pelas reações de craqueamento secundário.



Figura 2.12-Influência da temperatura sobre os rendimentos dos produtos(Sem e Kar, 2011)

Sukiram *et al.*, (2009) estudaram o efeito da temperatura na pirólise dos cachos de frutos vazios da palma utilizando reator de leito fixo fluidizado. As temperaturas de pirólise foram variadas na faixa de 300 a 700 °C. Na temperatura de 500 °C a quantidade de produto líquido condensado (bio-óleo) aumentou para um valor máximo em torno de 33-35%. Em temperaturas de pirólise mais elevadas de 600 e 700 °C, o bio-óleo diminuiu para 30-32%. No nível mais baixo da temperatura de 300 °C, adecomposição foi insignificante como observado na Figura 2.13. Os resultados de

infravermelho identificaram uma grande variedade de grupos funcionais de fenóis, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. A mesma tendência foi observada nos estudos de pirólise de Yorgun *et al.*, (2001) e Acikgoz e Kockar., (2007) com a torta do óleo de girassol e de sementes de linhaça, respectivamente.



Figura 2.13-Rendimentos dos produtos em diferentes temperaturas.(Sukiram et al., 2009)

Silva *et al.*,(2009) estudaram a pirólise de sabão de cálcio da borra ácida de soja em um reator batelada, com aquecimento da temperatura ambiente a 440 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os rendimentos médios em produtos sólidos, líquidos e gasosos foram de 28%, 62% e 10%, respectivamente. Após o término da reação, o produto líquido era separado por decantação em duas fases sendo a fase orgânica lavada com água quente (70 °C) e seca. Os produtos líquidos apresentaram índice de acidez de apenas 0,1 mg KOH/g. A pirólise de sabões para produção de combustíveis líquidos apresentou resultados promissores. Trata-se de um processo de fácil realização, possibilitando a obtenção de hidrocarbonetos em diferentes faixas de combustível, destacando-se a ausência de acidez (ácidos graxos) no produto.

Correia (2009) estudou reações de pirólise do óleo de girassol bruto e refinado em micro-escala utilizando como reator um analisador termogravimétrico. Os óleos brutos utilizados nos experimentos foram extraídos das sementes de girassol, usando dois processos de extração, a extração mecânica e a extração com solventes, utilizando hexano e etanol como solvente alternativo. As amostras de óleo foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 °C min⁻¹ com o objetivo de avaliar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação. As curvas TG/DTG mostraram o perfil térmico de decomposição dos triglicerídeos. Os resultados obtidos mostraram que o óleo de girassol apresentou uma etapa principal de decomposição térmica iniciada a 350 °C, a qual pode ser relacionada ao início da

Rodrigues (2007) estudou as reações de craqueamento térmico em três temperaturas diferentes: 390, 405 e 420°C, utilizando óleo de soja refinado. O equipamento utilizado nos experimentos consistiu em um reator de craqueamento de óleos vegetais acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos com nove pratos de destilação. As frações obtidas eram coletadas e posteriormente submetidas às análises físico-químicas de destilação automática, viscosidade, ponto de Fulgor, índice de cetano, corrosão ao cobre, densidade, Resíduo de Carbono e Índice de acidez, de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para óleo diesel automotivo.O biocombustível produzido a partir de óleo de soja a 390 °C não apresentou boa qualidade porque a esta temperatura não foi fornecido energia suficiente para promover o craqueamento secundário das moléculas, resultando em muitos compostos oxigenados. Tal fato acarretou um aumento na densidade e viscosidade, além de um alto índice de acidez nas amostras.

Na temperatura de 420°C, muitos compostos pesados foram identificados, havendo possivelmente produtos de elevada massa molecular resultantes de reações radicalares entre duas ou mais moléculas craqueadas no interior do reator. Quando o craqueamento do óleo de soja se fez a 405 °C, a formação dos compostos foi mais heterogênea, resultando em produtos com características mais próximas às do diesel de petróleo.O autor observou que o índice de acidez dos produtos obtidos decresce com o aumento da temperatura, mostrado na Figura 2.14. Isso pode ser explicado porque o craqueamento em temperaturas mais altas é mais severo, provocando uma quebra dos produtos oxigenados e fazendo com que o craqueamento secundário das moléculas aumente, levando à redução do teor de oxigênio nos produtos e da acidez livre da amostra, o que foi ratificado pelos resultados dos cromatogramas.



Figura 2.14-Índice de acidez dos produtos obtidos em diferentestemperaturas(RODRIGUES, 2007)

Idem et al., (1996) estudaram o craqueamento térmico do óleo de canola entre 300 e 500 °C, sob fluxo de argônio e na ausência e presença de vapor d'água. De acordo com os autores, os resultados variaram fortemente em função das variáveis de operação. Os resultados de CG/MS mostraram que a distribuição dos produtos, o comprimento das cadeias de hidrocarbonetos e de hidrocarbonetos oxigenados não dependia somente da temperatura de craqueamento e do fluxo de gás, mas se os experimentos eram conduzidos na presença ou na ausência de vapor. A conversão do óleo de canola nas reações de craqueamento térmico sofreu aumento com a elevação da temperatura de craqueamento, com a diminuição da velocidade espacial do óleo de canola e com a diminuição da razão vapor / óleo de canola. A composição dos produtos consistia essencialmente de hidrocarbonetos com cadeias entre quatro e cinco carbonos, aromáticos, olefinas com cadeias entre dois e quatro carbonos, hidrocarbonetos com cadeias semelhantes ao diesel e hidrogênio. Os autores constataram também que com a elevação da temperatura e o acréscimo da razão vapor d'água / óleo de canola, a seletividade para a formação de olefinas na faixa de C2 a C4 na fase gasosa aumentava, enquanto a formação de hidrocarbonetos alifáticos e de produtos líquidos era favorecida com a utilização de temperatura de craqueamento mais baixa (370 °C) e com o uso de elevada velocidade espacial do óleo de canola.

Alencar *et al.*, (1983) estudaram as reações de pirólise dos óleos de babaçu (*Orbygnya martiana*), pequi (*Caryocar coriaceum*) e palma (*Elaeis guineensis*). Os experimentos de pirólise foram realizados na ausência de catalisador à pressão ambiente e temperatura variando entre 300 e 500 °C. Os componentes dos produtos obtidos das reações de pirólise foram identificados por meio de cromatografia. Também foi sugerido um mecanismo de decomposição térmica dos ácidos graxos saturados. Os principais produtos do craqueamento dos óleos foram misturas de n-alcanos e 1-alcenos, com uma pequena quantidade de hidrocarbonetos cíclicos. O somatório do percentual dos alcanos e alcenos foi respectivamente de 94,46% para o óleo de babaçu, 68,20% para o óleo de piqui e 95,55% para o óleo de palma. De acordo com os resultados, os autores concluíram que as diferenças na composição química dos produtos obtidos para cada óleo deve estar associada ao teor de ácido graxo insaturado (principalmente o ácido oléico) presente no óleo original, o qual é provável gerar mais moléculas voláteis do que os saturados. Além disso, afirmam que é possível fazer uma associação entre o principal ácido graxo saturado presente no óleo original e o principal hidrocarboneto saturado do produto da pirólise.

Sadramelie Green (2007) reportaram a modelagem da reação de craqueamento térmico do óleo de canola baseada nos resultados de Idem *et al.* (1996). O artigo apresenta a composição dos produtos obtidos no craqueamento em função da variação da temperatura de reação, de acordo com Figura 2.15. Segundo a descrição dos autores o aumento de temperatura tem um papel determinante na diminuição dos produtos líquidos e consequentemente no aumento do total de gases formados. Acima de 400 °C ocorre uma redução considerável no percentual de produtos líquidos e acima de temperaturas de 600°C, esses valores são abaixo de 10 %.



Figura 2.15-Distribuição percentual total de gases, total de líquidos e conversão total em função da temperatura (°C)(Sadrameli e Green,2007).

2.7.2 Craqueamento Catalítico

O craqueamento termocatalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação. Estes materiais são utilizados visando favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterando a composição final dos produtos, induzindo a formação de maiores quantidades dos produtos desejados, podendo otimizar o tempo da reação química e eliminar produtos oxigenados.

Na produção de biocombustíveis via craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras, os catalisadores podem atuar na desoxigenação dos produtos finais. Os sistemas reduzem a energia necessária para quebrar as ligações que envolvem grupos C-OH e C=O nas moléculas, propiciando a formação de mais hidrocarbonetos. A redução da presença de ácidos orgânicos e outros oxigenados levam à diminuição da acidez e viscosidade do produto final obtido. Por isso, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos e estudados para este fim. A Figura 2.16 apresenta um esquema geral da reação do craqueamento termocatalítico de triacilglicerídeos.



Figura 2.16-Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos

Diversos catalisadores vêm sendo utilizados no processo de craqueamento termocatalítico, tais como: óxidos metálicos (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006), zeólitas (DANDIK *et al.*,1998; SILVA, 2011;LIMA *et al.*,2004), carbonatos de cálcio e sódio (SILVA, 2011), ácido fosfórico suportado sobre sílica(SILVA, 2010).

De acordo com Idem *et al.*,(1997), os catalisadores podem interferir no craqueamento secundário e nas reações de desidrogenação e aromatização. Neste

craqueamento a presença do catalisador, proporciona aumento na conversão do óleo, diminuição dos produtos oxigenados no produto líquido e elevação da quantidade de gases, em detrimento da fase líquida (WILLIAMS e HORNE, 1995; IDEM *et al.*, 1997, QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006).Tais resultados estão associados à dificuldade de difusão das grandes moléculas pelos poros dos citados sólidos e à adsorção dessas moléculas nos sítios ativos superficiais (WILLIAMS e HORNE, 1995; IDEM *et al.*, 1997).

2.7.2.1 Craqueamento Catalítico com Catalisadores Básicos

Diversos catalisadores básicos têm sido estudados na obtenção de biocombustíveis via craqueamento de óleos e gorduras, tais como óxidos e carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os sistemas básicos fornecem bons níveis de conversão e, principalmente, boa capacidade de transformação dos compostos oxigenados.

A catálise básica apresenta outros beneficios, como a alta disponibilidade dos catalisadores, que apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização sem perda de atividade (LOFRANO, 2008). O seu baixo custo é outro fator relevante.

Dentre os catalisadores básicos destaca-se o carbonato de cálcio que é um dos mais baratosdisponíveis no mercado de sais inorgânicos, sendoamplamente utilizado nas indústriasde borracha, plástico, papeletinta, entre outros. Emprega-se o calcário virgem, pulverizado na agricultura, em grandes tonelagens, com a finalidade de corrigir a acidez de solos. As aplicações de CaCO₃ são determinadas poruma série de parâmetrosestritamentedefinidos(por exemplo, morfologia, estrutura,dimensão, brilho, a adsorçãode petróleo, químicaepureza). Um dosparâmetrosmaisimportanteséa morfologiadas partículas. Portanto, o controle da forma e tamanho de cristal é fundamental a partir do ponto de vista de aplicação técnica (CHEN *et al.*,2010).

Silva (2011) realizou experimentos de craqueamento com óleo de buriti em escala de laboratório utilizando carbonato de sódio (Na₂CO₃) e óxido de cálcio (CaO) na temperatura de 480 °C.Segundo os resultados obtidos (Tabela 2.9), os catalisadores básicos foram bastante efetivos na redução do índice de acidez dos produtos líquidos. O carbonato de sódio teve o melhor desempenho, gerando produtos com acidez muito baixas, próximas de 1mg KOH/g. O aumento da quantidade de catalisador de 10 para

20% levou a uma forte redução do índice de acidez dos produtos líquidos. No entanto, no caso do carbonato de sódio, o aumento da quantidade de catalisador levou também a uma redução do rendimento em produtos líquidos. A redução da taxa de aquecimento de 10 para 5 °C/mim levou à produção de produtos líquidos de menor acidez. Apesar de índices de acidez um pouco mais elevados, os resultados obtidos com o óxido de cálcio foram mais interessantes por permitir a obtenção simultânea de um bom rendimento e de uma baixa acidez. Além disso, o óxido de cálcio apresenta a vantagem de ser mais barato que o carbonato de sódio.

Óleo	Catalisador (%)	Taxa (°C/mim)	Rendimento (%)	Resíduo (%)	Gases (%)	Índice de Acidez(mg KOH/g)
Buriti Neutro	10 % Na ₂ CO ₃	10	80,23	1,13	18,62	32,52
Buriti Neutro	10 % Na ₂ CO ₃	5	78,78	1,22	19,99	16,04
Buriti Neutro	20 % Na ₂ CO ₃	10	57,32	0,97	41,69	1,17
Buriti por solvente	20 % CaO	10	82,82	5,85	11,32	6,94
Buriti por solvente	20 % CaO	5	82,44	6,69	10,85	4,32
Buriti por solvente	10 % CaO	10	80,56	6,74	12,68	30,96
Buriti Bruto	10 % CaO	10	91,69	0,84	7,46	10,14

Tabela 2.9-Resultados das reações de craqueamento catalítico com Na₂CO₃ e CaO.

Silva (2010) estudou os catalisadores básicos (carbonato de cálcio, carbonato de sódio e carbonato de lítio) nas reações de craqueamento catalítico do óleo de palma bruto e do óleo de soja. Os testes de craqueamento foram realizados com 10 % de catalisador e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até uma temperatura final de 460 °C, sob fluxo de nitrogênio. Os produtos líquidos resultantes do craqueamento catalítico foram analisados procurando-se estabelecer uma relação entre o tipo de

catalisador, o índice acidez e os rendimentos nos produtos, de acordo com os resultados indicados na Tabela 2.10. Os melhores resultados em rendimento de produto líquido e índice de acidez foram obtidos com carbonato de sódio, tanto para o óleo de palma bruto como para o óleo de soja.

Matéria Prima	Catalisador	Produto Líquido (%)	Resíduo (%)	Gasoso (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo de Palma Bruto	CaCO ₃	54,37	29,74	15,89	3,09
Óleo de Palma Bruto	Li ₂ CO ₃	60,56	27,35	12,09	4,74
Óleo de Palma Bruto	Na ₂ CO ₃	71,08	25,47	3,45	6,99
Óleo de Soja	CaCO ₃	72,28	10,56	17,16	18,18
Óleo de Soja	Li ₂ CO ₃	62,65	29,46	7,89	11,11
Óleo de Soja	Na ₂ CO ₃	73,9	12,56	13,54	3,93

Tabela 2.10-Rendimentos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do óleo de palma bruto e do óleo de soja com catalisadores básicos

Fonte: Adaptado (SILVA, 2010)

Junming *et al.*,(2009) avaliaram o craqueamento catalíticode óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Foram utilizados nos experimentos catalisadores ácidos consagrados nas reações de craqueamento (Al₂O₃ e MCM-41) e os carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350-400 °C usando um reator de vidro 250 ml. Os autores verificaram que a quantidade de ácidos carboxílicos e aldeídos diminuíram significativamente com o uso de catalisadores básicos. Os índices de acidez variaram entre 120 mg KOH/g para o produto obtido em presençada alumina e 21 mg KOH/g para o produto obtido com o carbonato de sódio.

NA *et al.*,(2009) pesquisaram a produção de hidrocarbonetos usando a reação de descarboxilação do ácido oléico. Hidrotalcitas com três diferentes teores de MgO (30, 63 e 70% em peso) foram utilizadas a diferentes temperaturas de 300, 350 e 400 °C. O desempenho foi avaliado em termos de conversão do ácido oléico e de distribuição dos produtos obtidos. Os autores verificaram que o teor de MgO presente na hidrotalcita

e a temperatura de reação influenciam na conversão do ácido oléico. Ao utilizar os teores de 63% e 70% de MgOa 400°C as conversões foram superiores a 90% de ácido oleico, conforme representado na Figura 2.17. Em temperaturas mais baixas, a 300 °C, e com um teor de MgO de 30%, a conversão do ácido oléico quase não ocorreu.



Figura 2.17- Conversão do ácido oléico dependente da variação de temperatura e do catalisador(NA*et al.*, 2009)

Os autores também verificaram que com teores de 63 e 70% de MgOe na temperatura mais alta, 400 °C, a reação de descarboxilação prevaleceu. As análises de infravermelho dos produtos líquidos provaram que a maioria dos átomos de oxigênio do ácido oléico havia sido removida.Hidrocarbonetos como o octano, nonano e heptadeceno foram produzidos no caso das amostras com 63 e 70% de MgO a 400°C, enquanto o ácido decanóico foi adicionalmente observado no caso do ensaio em branco e do catalisador com 30% de MgO a 400°C.

Dandik e Aksoy (1998) estudaram o craqueamento do óleo de girassol na presença do carbonato de sódio em um reator equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento (em três diferentes comprimentos de 180, 360 e 540 mm) empacotada com anéis cerâmicos. A temperatura de operação variou entre 400 e 420 °C e diferentes concentrações de catalisador foram testadas (1, 5, 10 e 20 % com base no peso do óleo). Os resultados mostram que as composições dos produtos foram afetadas pelo teor de catalisador, temperatura e comprimento da coluna. Os rendimentos de hidrocarbonetos líquidos foram favorecidos pela elevação da temperatura e da quantidade de Na₂CO₃ e baixo comprimento de coluna. Por outro lado, o aumento do

comprimento da coluna aumentou a quantidade de gás e coque residual, diminuindo a quantidade de hidrocarbonetos líquidos. Os produtos da pirólise consistiram de gás, hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, CO, CO₂, água, olefinas, parafinas e aromáticos.

Konweret et al. (1989) avaliaram a utilização do carbonato de sódio como catalisador da reação em testes de craqueamento termo-catalítico, utilizando o óleo da semente da Penaga, sendo o óleo composto principalmente pelos ácidos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Para fins de comparação, além do óleo, estes ácidos graxos foram avaliados separadamente. Os testes foram conduzidos em reatores de vidro e o aquecimento era feito por forno elétrico cilíndrico com um sistema medidor de temperatura. Antes do início dos experimentos o sistema era purgado com nitrogênio e então aquecido gradualmente, sendo os produtos líquidos e gasosos coletados em frascos. Os autores obtiveram hidrocarbonetos a partir dos experimentos utilizando os ácidos linoléico e oléico, com a quantidade de carbonato de sódio variando entre 1 e 20% e temperaturas superiores a 500°C. Os testes com os ácidos esteárico e palmítico foram realizados utilizando temperatura de 650°C. Os produtos líquidos 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. Por exemplo, os produtos obtidos pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e temperatura de 500 °C foram aromáticos (21,3%), olefinas (46,9%) e saturados (31,8%).

2.7.2.2 Craqueamento Catalítico com Catalisadores Ácidos

A partir do século XIX ampliou-se a utilização dos ácidos na catálise de reações químicas. A catálise ácida sólida ou líquida é usada principalmente para reações químicas envolvendo compostos orgânicos e estão dentre as mais importantes e as mais estudadas na química. Mais recentemente, a catálise ácida recebeu maior destaque na indústria química com a aplicação pioneira, em 1962, de zeólitas/peneiras moleculares em processos de craqueamento de petróleo (LUNA *et al.*, 2001).

As zeólitas são sílico aluminatos cristalinos porosos cuja estrutura tetraédrica oferece vantagens significativas como, por exemplo, excelente seletividade dimensional. Além disso, as regiões de campos eletrostáticos do catalisador, que são associados à presença de cátions, são altamente reativas, aumentando sua atividade catalítica no processo do craqueamento (MAHER *et al.*, 2006).

O uso de zeólitas ácidas em craqueamento de óleos vegetais é objeto de estudo por décadas, no sentido de observar seu efeito de desoxigenação na reação. Vários tipos de zeólitas foram empregados (SHARMA e BAKHASHI, 1991; SANTOS e FERREIRA, 1998) e foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos).

Através de experimentos de craqueamento de óleo de girassol usado, em regime batelada, foi verificado que a quantidade de produtos aromáticos formados é proporcional à quantidade de zeólita presente e que o aumento no diâmetro das partículas da zeólita aumenta os efeitos de transferência de massa, diminuindo a eficiência do processo (IDEM, 1997).

Dentre as zeólitas, a mais estudada no craqueamento de óleos vegetais é a ZSM-5. Ela possui uma estrutura básica que consiste em camadas de cadeias de pentágonos de sílica-alumina ligadas a átomos de oxigênio. Foi em 1972 que MILNE descobriu a HZSM-5 e, desde então, ela vem se mostrando altamente eficaz na conversão de uma grande gama de materiais em hidrocarbonetos de cadeia longa, aromáticos e produtos do tipo gasolina. Buzetzki, *et al.*,(2011) demonstrou em um de seus trabalhos que o uso da zeólita HZSM-5 no craqueamento de óleo de colza a uma temperatura de a 436 °C resultava em uma desoxigenação parcial do material, podendo então influenciar na acidez de seus produtos.

As aluminas constituem outra importante classe de catalisadores ácidos, as quais podem existir em diversas formas dependendo do método de preparação e tratamento que são submetidas, sendo usadas na catálise como suporte ou catalisador propriamente dito. A estrutura cristalográfica da alumina determina as propriedades de sua superfície. Assim, a γ -Al₂O₃ é, por exemplo, predominantemente utilizada na reforma e nos processos de hidrotratamento e a δ -Al₂O₃ ou θ -Al₂O₃ como catalisadores automotivos (CARRE*et al*, 2010). As propriedades texturais apresentadas pelas

aluminas têm possibilitado a diversificação do seu uso também no craqueamento de materiais graxos.

Vonghia (1995) estudou o catalisador acido alumina, em processos de craqueamento catalítico de matérias orgânicas. O autor comprovou que a alumina ativada (ácida) é um catalisador eficiente para a descarboxilação de ácidos graxos em pressões atmosféricas e temperaturas na ordem de 450 °C.

Boocock*et al.*, (1992) utilizou a alumina para uma série de pesquisas envolvendo a produção de alcanos, alcenos provenientes de triacilglicerídeos de lodo de esgoto. Um de seus estudos mostrava que o craqueamento a 723 K de óleo de canola e de óleo de coco na presença da alumina ativada apresentava rendimentos em produtos líquidos de 65 a 79%, sendo os produtos compostos por hidrocarbonetos como nalcanos e n-alcenos. O grupo de pesquisadores de Vonghia e Boocok comprovou que a alumina ativada possui habilidade de converter ácidos graxos e triglicerídeos em produtos com pouco ou nenhum oxigênio, concluindo que a alumina é extremamente eficiente na descarboxilação de ácidos graxos a temperaturas altas, na faixa de 723 K (MAHER *et al.*, 2006).

Quirino (2006) estudou a otimização da pirólise de óleo de soja, utilizando como catalisador TiO₂e ZrO₂. As reações de pirólise de óleo de soja refinado na presença de catalisadores foram realizadas em um balão de vidro de fundo redondo com três bocas. Os experimentos foram realizados em duplicatas com 100 g de óleo de soja refinado e 1 g de catalisador a cada corrida. A mistura reacional foi aquecida por meio de uma resistência elétrica, até uma temperatura de 400°C, medida por meio de termopar introduzido no balão (em contato com o óleo). As reações tiveram início a uma temperatura de 350°C; os gases formados deixavam o sistema e eram condensados em um condensador de vidro acoplado. A massa de produto condensado obtida era composta por duas fases líquidas – fase aquosa e fase orgânica. A fase orgânica foi analisada por diferentes técnicas e destilada segundo a norma ASTM-D86. Foi constatado que o produto do craqueamento catalítico apresentou índice de acidez consideravelmente menor que aquele determinado para a mesma reação sem catalisador.

2.8 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

O produto obtido do craqueamento ou pirólise de óleo, gordura ou qualquer biomassa vem sendo denominado em diversos trabalhos de bio-óleo ou ainda de produto líquido orgânico (PLO). Quando o craqueamento é apenas térmico, o líquido orgânico apresenta um elevado índice de acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009; CHEW e BHATIA, 2009). Na presença de um catalisador, como discutido nos itens anteriores, a temperatura e o tipo de catalisador contribuem para alterar a composição e distribuição das frações.

O PLO vem sendo estudado por vários autores, tais como: (BRIDGWATER, *et al.*, 1999; IDEM, 1997; ADEBANJO, 2005; WIGGERS, 2003; ZHANG, 2007; BRIDGWATER, 2003; WIGGERS, 2007). Como estes produtos são uma mistura de vários compostos com propriedades semelhantes a dos combustíveis fósseis torna-se interessante realizar o fracionamento dos mesmos, obtendo frações líquidas, semelhante ao que se faz no fracionamento do petróleo. No entanto, a composição e distribuição das frações são muito dependentes das condições do processo.

O produto líquido orgânico apresenta a vantagem de ser um combustível armazenável e transportável, bem como uma fonte potencial de uma série de produtos químicos valiosos de maior valor agregado do que os combustíveis fósseis. O PLO tem sido utilizado com sucesso como combustível de caldeira e também se mostrou promissor em motores diesel e aplicações de turbinas a gás (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

Uma das principais desvantagens do produto líquido orgânico é a sua acidez, devido principalmente à presença de compostos oxigenados no produto final (SUAREZ *et al.*, 2007). Objetivando-se resolver a problemática referente à elevada concentração de ácidos graxos livres no PLO, pesquisadores vêm estudando alternativas para reduzir a acidez, tais como: a neutralização, esterificação, extração liquido-liquido e a separação de misturas por destilação, as quais podem reduzir de forma significativa à presença de ácidos graxos livres no biocombustível produzido.

2.8 FRACIONAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

O produto líquido orgânico oriundo do craqueamento de triglicerídeos contém hidrocarbonetos distribuídos nas faixas de temperatura de destilação da gasolina, querosene e do diesel derivados do petróleo (LIMA *et al.*, 2004; TWAIQ *et al.*, 1999; TWAIQ *et al.*, 2003a; TWAIQ *et al.*, 2003b; ADEBANJO *et al.*, 2005; OOI *et al.*, 2004a; TWAIQ *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 1998; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009). As referidas frações obtidas a partir do PLO também apresentam propriedades químicas e físicas bem próximas dos combustíveis de origem fóssil (LIMA *e al.*, 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006).

A separação de misturas de líquidos nos seus constituintes é uma das principais operações das indústrias químicas e do petróleo, e a destilação é o método mais correntemente utilizado para conseguir este objetivo. Quando se aquece um líquido que contenha dois ou mais constituintes até a ebulição, a composição do vapor será normalmente diferente do líquido. É esta diferença na composição das duas fases em equilíbrio que constitui a base do processo de destilação (COULSON e RICHARSON, 1965).

Segundo Geankoplis (1998) a destilação é definida como um processo caracterizado por uma dupla mudança de estado físico, em que uma substância, inicialmente no estado líquido, é aquecida até atingir a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriada até que toda a massa retorne ao estado líquido. Para que a destilação seja um método adequado basta que as substâncias tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si. Em teoria, não se pode purificar substâncias até 100% de pureza através da destilação.

A destilação é aplicada na refinação do produto do craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, visando obter frações nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, permitindo a produção de combustíveis com propriedades físico-químicas comparáveis aos combustíveis derivados do petróleo (LIMA *et al.*, 2004).

Algumas propriedades, como a octanagem, no caso da fração semelhante à gasolina, e o de cetano, no caso da fração semelhante ao diesel, podem apresentar maiores valores que aqueles observados para os respectivos combustíveis de origem fóssil (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006). Além disso, há uma grande vantagem em relação aos derivados do petróleo, em virtude da utilização de fonte renovável e do fato

41

de serem praticamente isentos de nitrogênio e enxofre, principais elementos formadores dos óxidos responsáveis pelo efeito estufa e a chuva ácida (MAHER e BRESSLER, 2007, LIMA *et al.*, 2007).

Vários estudos (VONGHIA *et al.*, 1995; TAMUNAIDU e BHATIA, 2007; OOI *et al.*, 2004c; LI *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 1998; ADJAYE *et al.*, 1996; IDEM *et al.*, 1997; TWAIQ *et al.*, 1999; WILLIAMS e HORNE, 1995; TWAIQ *et al.*, 2004; OOI *et al.*, 2004a; OOI *et al.*, 2004b; OOI *et al.*, 2007; TWAIQ *et al.*, 2003a; TWAIQ *et al.*, 2003b; LIMA *et al.*, 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009; CHEW e BHATIA, 2009; LI *et al.*, 2009b) foram realizados no sentido de melhorar a seletividade do processo para obtenção de gasolina ou diesel. Observa-se nestes, que a fração gasolina é favorecida quando o craqueamento é realizado entre 400 e 450 °C na presença de uma zeólita ou um material mesoporoso. A zeólita mais estudada até o momento e a que apresenta os melhores resultados é a H-ZSM-5 (WILLIAMS e HORNE *et al.*, 1995; OOI *et al.*, 2004c; ADJAYE *et al.*, 1996; TWAIQ *et al.*, 1999; DANDIK *et al.*, 1998; LIMA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 1998; DUPAIN *et al.*, 2007; TWAIQ *et al.*, 2004; CHEW e BHATIA, 2009). A zeólita favorece a obtenção de uma gasolina com grande quantidade de aromáticos C₇-C₉.

A fração diesel é favorecida por catalisadores mesoporosos e quando o craqueamento é realizado a temperaturas entre 300 e 450 °C (LIMA *et al.*, 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006). Os materiais mesoporosos estudados até o momento foram a MCM-41, pura e com diferentes quantidades de alumínio incorporado (OOI *et al.*, 2004a; TWAIQ *et al.*, 2003a; TWAIQ *et al.*, 2003b); e ,mais recentemente, a SBA-15 (OOI *et al.*, 2004b; OOI *et al.*, 2007; CHEW e BHATIA, 2009), com os mesmos tratamentos da MCM-41. Em virtude da menor acidez, quando comparado com as zeólitas, estes sólidos mesoporosos são mais seletivos para hidrocarbonetos alifáticos em detrimento dos aromáticos.

Outro fator que influencia, principalmente, na composição da fração líquida orgânica é a composição da matéria prima a ser craqueada. Óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados e com cadeias carbônicas relativamente pequenas favorecem a obtenção da fração gasolina com elevado teor de aromáticos (IDEM *et al.*, 1996). As insaturações facilitam o craqueamento da cadeia carbônica e as reações de ciclização e posterior aromatização (IDEM *et al.*, 1996). Já aqueles com elevado teor de ácidos graxos saturados e com cadeias carbônicas grandes favorecem a obtenção da fração diesel com menor quantidade de aromáticos.

Junming *et al.* (2010) estudaram oefeito de diferentes tipos de catalisadoressobreo valor do rendimentoeacidezdas fraçõesde dieselegasolina, obtidas a partir do craqueamento do óleo de soja em temperaturasvariando de 480 a 520 °Cusando um reator de vidro250ml. As faixas de temperatura de destilação (DT) adotadas foram: a) DT < 160 °C (fração de gasolina); (b) 160 °C < DT < 340 °C (fração de diesel). Atemperatura foimedidaemduasposições(temperatura da colunaetemperatura do fundo), utilizandotermoparescalibrados. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 2.11, os catalisadores básicos forneceram frações destiladas com índice de acidezrelativamente baixo. Os autores também aplicaram o processo de esterificação utilizando reduzir a acidez. Os resultadosmostraram que para a fração diesel a acidez reduziu de 36,9 para 3,2 mg KOH/g e para a fração da gasolina de 30,1 para 3,3 mg KOH/g.

	Rendimento (%)		Índice de	acidez
Catalisador	Fração	Fração	Fração	Fração
	Diesel	Gasolina	Diesel	Gasolina
	160°C< DT<340°C	DT<160 °C	160°C< DT<340°C	DT<160 °C
Térmico	70,7	7,7	111	83
Al ₂ O3	73,3	6,3	104,5	62,8
MCM-41	71,3	8,6	106,3	76,8
K_2CO_3	71,3	9,3	36,9	30,1
Na ₂ CO ₃	70,7	8,7	64	44
NaOH	69,3	10,6	60	52,9
CaCO ₃	72,7	9,7	96,3	90,9
CaO	68,7	8,7	104,4	67,5

Tabela 2.11-Resultados das reações de craqueamento utilizando diferentes catalisadores

Fonte: (JUNMING et al., 2010)

Luz Júnior (2010) realizou o craqueamento térmico e termocatalítico (materiais nano-estruturados do tipo SBA-15 com lantânio incorporado do óleo de buriti, da temperatura ambiente a 450 °C em um sistema de destilação simples, possibilitando a obtenção de duas frações líquidas. O líquido orgânico da primeira fração líquida coletada, tanto no craqueamento térmico quanto no termocatalítico, apresentou índice de

acidez muito elevado (> 200 mg KOH/g) decorrente da rápida destilação desta fração no sistema de destilação simples. Além disso, a primeira fração apresentou-se mais fluída que a segunda, muito provavelmente, em decorrência de ter sido coletada em uma temperatura menor (< 190 °C) e, consequentemente, apresentar compostos mais leves que aqueles presentes na segunda fração. Acredita-se que o líquido orgânico da primeira fração apresenta hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene, além de uma elevada quantidade de compostos oxigenados leves (principalmente ácidos). Por outro lado, as segundas frações, denominadas de diesel verde (DV), apresentaram baixo índice de acidez, particularmente aquela obtido nos processos realizados sobre as amostras La/SBA. Em decorrência disto, acredita-se que os catalisadores não atuaram significativamente sobre a primeira fração líquida em virtude da sua rápida destilação, já que tal fração começou a ser destilada logo após o início do processo de craqueamento.

Na Figura 2.17 apresentam-se as curvas de destilação da segunda fração líquida denominada de diesel verde (DV) e a de uma amostra de diesel mineral do tipo B. A sobreposição quase total das duas curvas de destilação, além de evidenciar a semelhança entre as propriedades químicas dos dois líquidos combustíveis, indica a semelhança entre a composição dos mesmos. O fato da curva do DV ter ficado abaixo da curva do diesel mineral no início da destilação reflete a considerável concentração de hidrocarbonetos na faixa C₇ a C₉ nesta amostra de DV, como indicado pelas análises cromatográficas, justificando os valores limites do ponto de fulgor e do índice de cetano desta amostra. De forma semelhante, mas com menor intensidade, a curva de destilação da amostra de DV ficou abaixo da curva do diesel mineral no final da destilação. Tal fato também reflete a composição dos hidrocarbonetos presentes no DV. De acordo com as análises cromatográficas não houve formação significativa de hidrocarbonetos com mais de 17 átomos de carbono; fato que pode ser decorrente da composição em ácidos graxos do óleo usado como carga.



Figura 2.18-Curvas de destilação de uma amostra de diesel mineral e diesel verde (DV) oriundo do craqueamento termocatalílico do óleo de buriti(LUZ JÚNIOR, 2010).

Segundo Prado (2009) o craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais leva a formação de biocombustíveis que contêm hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, aromáticos, ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. A destilação de biocombustíveis levou a obtenção de uma fração leve contendo compostos com C_4 - C_{14} e de uma fração pesada com os compostos no intervalo de C_{16} - C_{30} . O autor verificou que os produtos constituídos de hidrocarbonetos gasosos e líquidos, só poderiam resultar em frações de combustíveis adequados empregando a destilação fracionada.

Li *et al.* (2009) estudaram o craqueamento catalítico (Al₂O₃, Na₂O e Fe₂O₃) e térmico do óleo de semente de algodão, em um reator de leito fixo-fluidizado com temperatura de operação de 380 a 560 °C e razão óleo de algodão/catalisador igual a 8, obtendo um produto líquido orgânico rico nas frações de gasolina e diesel. Os produtos destilados foram obtidos em três faixas de corte: bio gasolina (DT \leq 205°C), bio diesel (205<DT<360°C) e óleo residual (DT>360). O rendimento máximo de óleo (65,6% em massa a 360°C) e fração de gasolina (33,7% em massa a 205°C).

Wiggers *et al.* (2009) investigaram a pirólise rápida contínua em uma planta piloto produzindo biocombustíveis a partir de óleo de soja. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento experimental variando a temperatura de 450 a 600 °C. Os experimentos realizados a 525°C apresentaram as melhores condições para maximizar a fração líquida. Os produtos foram submetidos ao processo

de destilação simples visando à obtenção de produtos purificados nas faixas da gasolina e diesel. Os produtos líquidos e as amostras de gasolina e diesel foram analisados por GC-FID, GC-MS e por destilação através de um ponto de ebulição verdadeiro (TPB) e ASTM D86, para comparação.TPB é um método de destilação descontínua utilizada para analisar as características de destilação através da representação gráfica da fração volumétrica de destilação em relação ao aumento da temperatura. Os resultados evidenciaram que os biocombustíveis obtidos apresentaram compostos semelhantes às frações de gasolina e de diesel do petróleo.

Santos (2007) destilou os produtos líquidos orgânicos obtidos do craqueamento termocatalítico do sebo de boi, borra de soja e gordura de frango em quatro diferentes frações com as seguintes faixas de temperatura de destilação: DT < 80 °C; $80 \text{ °C} \leq DT < 140 \text{ °C}$; $140 \text{ °C} \leq DT < 200 \text{ °C}$ e acima de 200 °C (fração pesada, diesel). O rendimento na fração semelhante ao diesel para o produto obtido do craqueamento da borra de soja foi de 56%. Ademais, apesar de não explicitado neste trabalho, as frações com DT abaixo de 200 °C assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina, confirmando dados da literatura (CHANG e WANG, 1947). Os resultados obtidos para os rendimentos estão na Tabela 2.12.

	Faixade	Rendimentos (% massa)			
Amostra	temperatura de	Faixa de Destilação da Fração Orgânica (ânica (°C)
	Pirólise (°C)	< 80	80-140	140-200	>200
Sebo de boi	350-400	4	31	14	51
Gordura de Frango	350-400	5	40	35	20
Borra de Soja	350-400	2	13	29	56

Tabela 2.12-Rendimentos obtidos para as três diferentes matérias-primas

Fonte: (SANTOS, 2007)

Lima *et al.*, (2004) estudaram as reações de pirólise do óleo de soja, palma e mamona em temperaturas de 350 a 400 °C. Os produtos de pirólise foram analisados por GC-FID, GC-MS e FTIR, mostrando a formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos. Os destilados foram separados em quatro frações com diferentes faixas de temperatura de destilação: (a) DT <80 °C; (b) 80 °C \leq DT <140 °C; (c) 140 °C \leq DT <200 °C; (d) DT \geq 200 °C (Fração pesada). Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a pirólise dos óleos testados geram misturas combustíveis

que podem ser isoladas por uma escolha adequada de temperaturas de destilação. As frações isoladas na temperatura de destilação acima de 200 °C para os produtos da pirólise de soja e palma apresentaram propriedades físico-químicas comparáveis às especificadas para o óleo diesel de petróleo no Brasil. De acordo com os resultados (Tabela 2.13) os óleos de soja e de mamona apresentaram um comportamento semelhante na faixa de temperatura de pirólise e nos rendimentos das frações destiladas. Por outro lado, o óleo de palma reagiu em uma menor temperatura com um rendimento superior na fração pesada. Este comportamento diferente pode ser devido a diferenças na composição do óleo, especialmente para o alto conteúdo cadeia alquil-saturada do óleo de palma.

	-		-		
	Faixa de	Rendimentos (% massa)			
Óleo Vegetal	temperatura de	Faixa de	Destilação d	la Fração Org	ânica (°C)
	Pirólise (°C)	< 80	80-140	140-200	>200
Soja	350-400	10	15	15	60
Palma	330-380	7	9	9	75
Mamona	350-400	10	10	20	60

Tabela 2.13- Resultados obtidos para as diferentes matérias-primas utilizadas

Fonte: (LIMA *et al.*,2004)

2.9 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTIVÉIS

O combustível obtido a partir de óleos e gorduras pode ser caracterizado por suas propriedades físico-químicas. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a responsável pela definição das especificações dos combustíveis no Brasil, sempre visando o bom desempenho dos motores e baixos níveis de emissão de poluentes. Como não existe uma norma especifica para o produto líquido orgânico obtido do craqueamento de triacilglicerideos, serão utilizadas como referência neste trabalho as normas estabelecidas pela ANP para diesel de petróleo (Tabela 2.12). Dentre as principais propriedades físico-químicas se encontram a viscosidade, a densidade, curva de destilação atmosférica, o ponto de fulgor, resíduo de carbono, corrosão ao cobre e o índice de acidez (BARRETO, 2009).

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	Especificação ANP
Destilação T95 %	D 86	°C	282 - 338
Viscosidade a 40°C	D 445	mm ² /s	2 - 5
Resíduo de			
Carbono, dos 10%	D 524	% massa	0,35
finais, Max.			
N° de Cetano, mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor,	92 ח	°C	38
mín.	$D^{-}/2$	C	50
Cinzas, max.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao			
cobre, 3h a 50°C,	D 130	-	1
Max.			
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Max.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de			
entupimento de	D 6371	°C	0 a 12
filtro a frio, máx.			
Estabilidade à	D 2274	ma/100mI	2.5
oxidação, max.	D 22/4	iiig/100iiiL	2,3
Condutividade	D 2624	nS/m	25
elétrica, mim.	D 2024	p3/11	25

Tabela 2.12-Propriedades físico-químicas do diesel de petróleo

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

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capitulo serão apresentados:

- Os materiais utilizados nos testes de craqueamento termocatalítico nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto;
- A descrição dos equipamentos e dos procedimentos para as três unidades;
- O processo de destilação utilizado para obter frações correspondentes às faixas da gasolina, querosene, diesel leve e pesado;
- Os tratamentos realizados nos produtos líquidos do craqueamento termocatalítico para reduzir o índice de acidez; e
- As análises físico-químicas das matérias-primas e produtos.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 ÓleosVegetais

Os óleos utilizados neste trabalho foram os óleos de palma e buriti, fornecidos pela ENGEFAR LTDA (Levilândia, Ananindeua, Pará).

3.1.2 Catalisadores Básicos

Os catalisadores básicos utilizados foram o carbonato de cálcio (CaCO₃) extra leve, B. Herzog e Óxido de Cálcio (CaO). Estas amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 120°C por 2 horas.

3.1.3 Catalisadores Ácidos

Os catalisadores ácidos utilizados foram a zeólita ácida HZSM-5 (PP1099), cedido pela CENPES/Petrobrás,a qual foi calcinada em mufla a uma temperaturade 500 °C durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e sílica dopada com ácido fosfórico H₃PO₄/SiO₂(12%p/p),preparada no IME, pelo método de impregnação seca.

3.2CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS LÍQUIDOS

A caracterização física e química das matérias-primas (óleo de palma e óleo de buriti) e dos produtos líquidos, diferentes análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA).

3.2.1 Índice de acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd3d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (brutos ou refinados), gorduras animais e outros produtos derivados destes.O Índice de Acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra.

O procedimento experimental foi realizado da seguinte maneira: adicionou-seem um erlenmeyer de 250 mL uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool isopropílico)na mistura (1:1) de álcool isopropílico e tolueno (v/v) exigida na razão de2mL para 125 mLe em seguida foi titulada com uma solução alcalina (KOH a 0,1N) até a viragem para a coloração rosa, a qual deve persistir por 30 segundos. Este procedimento foi caracterizado como o branco da análise.Após a realização do branco, o mesmo procedimento experimental foi executado com a adição da massa da amostra no erlenmeyer obtida de acordo com a Tabela 3.1.

Índice de acidez	Massa da amostra (+- 10%)	Precisão (+-)g
	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

 Tabela 3.1-Massa de amostra utilizada de acordo o Índice de acidez

Fonte: Método oficial da AOCS Cd 3d-63

O Índice de Acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Eq. (3.1):

Índice de Acidez =
$$\frac{(V_a - V_b).N.56,1}{m_a}$$
(3.1)

Sendo:

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

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

N - normalidade da solução de KOH;

m_a – massa da amostra, g.

3.2.2 Índice de saponificação

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

O procedimento experimental consistiu na pesagem de 2 g de amostra em um becker de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C). Os dois gramas contidos no becker foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foi acrescentado 25 mL de uma solução alcoólica de KOH O,5 Ncom o auxílio de uma pipeta volumétrica. Em seguida, conectou-se o erlenmeyer a um condensador. Após a montagem, o conteúdo existente no interior do erlenmeyer foi levado a ebulição suavemente, sob refluxo, com a ação de uma placa aquecedora (QUIMIS, Q-308.26) com controle de temperatura. Após 1 hora de iniciado o processo, a placa aquecedora

foi desligada e esperou-se o resfriamento do erlenmeyer e do condensador para estes fossem desacoplados. Depois que o erlenmeyer foi desacoplado, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%) e então foi feita a sua titulação com solução de HCL 0,5N até que a cor rosa desaparecesse. Por fim, anotou-se o volume de HCL gasto na titulação. O mesmo procedimento realizado para a amostra também foi realizado para a determinação do branco, que ocorreu de forma simultânea.O Índice de Saponificação, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Eq. (3.2):

Índice de Saponificação =
$$\frac{(V_b - V_a).N.56,1}{m_a}$$
 (3.2)

Sendo:

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

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

N - normalidade da solução do ácido clorídrico;

 m_a – massa da amostra, g.

3.2.3 Viscosidade

A viscosidade foi determinada usando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° Tipo n° 513 10), que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar n° 300 (\emptyset = 1,26 mm). em banho termostático a 40°C. A viscosidade foi calculada pela Eq. (3.3).

$$v = \mathbf{K}(\mathbf{t} - \mathbf{e}) \tag{3.3}$$

Sendo:

v – viscosidade cinemática (mm²/s);

K – constante característica do viscosímetro= 0,25;

t-tempo de escoamento da amostra (s);

e – correção da energia cinética (s)= 0,02
3.2.4 Densidade

A densidade dos óleos foi determinada segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95 (1997), a qual estabelece a massa por unidade de volume de óleos e gorduras contidas em um picnômetro calibrado em uma determinada temperatura. Este método é aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos que não depositam cristais na temperatura de determinação, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente).

Para a realização do procedimento experimental, utilizou-se uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL do qual se obteve de imediato os seguintes dados: volume vazio (estabelecido pelo fabricante) e as massas quando vazio e cheio de amostra. A análise foi realizada em duplicata e depois se tirou uma média aritmética para a determinação do resultado.

A densidade absoluta (massa específica) foi calculada pela Eq. (3.4), cuja unidade é dada em g/cm³.

$$\rho_t = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$
(3.4)

Sendo:

 ρ_t : massa especifica do fluido na temperatura de trabalho;

m₂: massa do picnômetro cheio de óleo, cuja densidade relativa deseja-se determinar;

m1: massa do picnômetro vazio;

V: volume do picnômetro.

3.2.5 Índice de refração

O índice de refração está intimamente relacionado com o grau de saturação do óleo, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. 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.

O procedimento experimental realizado na análise partiu de um ajuste prévio do Refratômetro de Abbé com água destilada (IR a 20 °C = 1,333). Após este ajuste prévio e seco os prismas com um papel absorvente, fez-se circular uma corrente de água de 40 °C pelo aparelho e se esperou a estabilização da temperatura. Depois de constatar que os prismas estavam completamente limpos e secos, colocou-se duas gotas da amostra no prisma inferior e abaixou-se o prisma superior até o travamento total. A amostra ficou de 1 a 2 minutos entre os prismas, até ser lida, para que atingisse a temperatura do aparelho. Em seguida, o refratômetro foi ajustado para a direção da luz com o objetivo de obter a leitura mais distinta possível do IR da amostra sendo realizadas leituras em triplicata para se obter uma melhor precisão dos resultados.

3.2.6 Corrosividade em Lâmina de Cobre

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

Inicialmente uma lâmina de cobre foi polida com uma lixa e depois fotografada para posterior comparação. Uma amostra de 30 mL de produto foi colocada no tubo de ensaio de 25 mm x 150 mm, no qual a lâmina de cobre foi imersa. O tubo depois foi colocado no banho do equipamento (PETROTEST DP, E 25-0600) a uma temperatura programada de 60°C, e ali permaneceu por 3 horas. Após esse tempo desligou-se o banho, retirou-se o tubo de ensaio e com cuidado, transferiu-se o produto e a lâmina para um becker, e deste, com uma pinça de aço inoxidável transferiu-se a lâmina para um outro tubo de ensaio contendo o solvente de lavagem. Depois de lavada com o solvente, a lâmina foi seca e colocada em outro tubo de vidro, para ser fotografada. Finalmente foi feita a comparação com o conjunto padrão ASTM.

3.2.7 Ponto de Fulgor

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

O produto a ser analisado era colocado na cuba perfeitamente limpa, até o nível e acoplava-se ao aparelho, baixando a tampa até o travamento. O aparelho era programado para operar no procedimento A especial (Procedimento executado para substâncias com Ponto de Fulgor desconhecido em que o controle da temperatura ocorre de dois em dois graus), ajustando-se à temperatura para o Ponto de Fulgor do diesel (60 °C), tomado como referência. Em seguida liberava-se o gás, ligava-se o aparelho e automaticamente o filamento aquecia até à incandescência acendendo a chama-piloto do ponto de ignição com o diâmetro ajustado; monitorava-se a temperatura de 10 em 10°C. O valor do ponto de fulgor era lido diretamente no aparelho.

3.2.8 Resíduo de Carbono

A determinação do resíduo de carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, utilizando-se um analisador de micro resíduo de carbono da marca ALCOR modelo MCRT 160.

3.2.9 Rendimento

Os rendimentos da reação de craqueamento termocatalítico nas unidades de bancada, semi-piloto e piloto e das frações destiladas obtidas foram calculados pela fórmula representada abaixo:

ηProduto Líquido Orgânico (%) =
$$\frac{m_{EE}}{m_{OD}} \times 100$$
 (3.5)

Onde: m_{OD} é a massa de entrada no sistema, ou seja, a massa de óleo usada no craqueamento e m_{EE} : é a massa de saída que expressa à massa do produto craqueado.

3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os produtos obtidos do craqueamento termocatalítico, bem como os óleos de palma e buriti foram analisados por espectros de absorção na região de infravermelho (IV) no Instituto Militar de Engenharia-RJ. A técnica permite a identificação de bandas características dos ácidos carboxílicos e demais produtos oxigenados. Os espectros de absorbância foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 16 cm⁻¹ e com auxílio de uma janela de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. O procedimento experimental consistiu em adicionar as amostras líquidas entre duas células de KBr, utilizando pipetas para permitir leve pressão do líquido e visando garantir a uniformidade da película formada.

3.4ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A analise cromatográfica foi realizada para os três experimentos com variação da porcentagem de catalisador (5; 7,5 e 10% de CaCO₃) obtidos em escala piloto, bem como para as frações destiladas obtidas do experimento com 10% de CaCO₃, além da analise cromatográfica para a matéria-prima utilizada nos experimentos de craqueamento termocatalítico, o óleo de palma bruto. As analises para os biocombustíveis foram realizadas no Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ) e para o óleo de palma bruto no Laboratório de Química da Universidade Federal do Pará.

3.4.1 Analise Cromatográfica Para o PLO e Frações Destiladas

O método de CG-MS foi utilizado para a separação e identificação dos componentes presentes nos produtos líquidos e nas frações destiladas. Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste através uma coluna cromatográfica onde acontece a separação. Para cada pico analisado

foi registrada a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a biblioteca do software. Baseando-se na similaridade do pico obtido com picos padrões do banco de dados da biblioteca inclusa no software. Os teores de todos os compostos oxigenados identificados presentes em cada amostra e os teores de hidrocarbonetos identificados presentes foram separados e estimada a composição química de cada experimento.

3.4.2Analise Cromatográfica Para o Óleo de Palma Bruto

A composição em ácidos graxos do óleo de palma foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62, utilizando um cromatográfico com auto-injetor CP 3800 Variam, equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel, na razão de 1,0 mL/min. A programação de temperatura usada foi T1 80°C por 2 min., R1 10°C/min. T2 180°C por 1 min., R2 10°C/min., T3 250°C por 5 min. A solução de referência continha padrões de ésteres metílicos.

Foi injetado 1µL da solução da amostra esterificada no cromatográfico gasoso e os ésteres metílicos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os da solução de referência. A análise quantitativa foi realizada por normalização interna, assumindo que todos os componentes da amostra estão representados no cromatograma obtido, de tal forma que as áreas de todos os picos representam 100 % com eluição total.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de

20na faixa de 10° até 90°, com passo de 0,05° e um tempo por passo de 4 s. O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1$ = 1,54056, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1°, com a fenda programável de 3 mm.

3.5.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATG e TG)

As análises de ATG para o carbonato de cálcio utilizado nas unidades de bancada e semi-piloto foi realizado em um analisador térmico de marca Shimadzu, modelo TA-50WSI, do IME. O procedimento consistiu no aquecimento das amostras com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. Os testes foram realizados sob fluxo de nitrogênio de 30 ml/min.

A análise térmica diferencial e gravimétrica do carbonato de cálcio utilizado em escala piloto foi conduzida em um equipamento modelo PL *Thermal Scienses*, do Instituto de Geociências da UFPA. O sistema é 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. Utilizo-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 900 °C.

3.6 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO E DO BURITI BRUTO

O óleo de palma bruto e o buriti bruto foram submetidos ao pré-tratamento de neutralização realizado no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA).

3.6.1 Neutralização

A etapa de neutralização foi realizada em escala de bancada, utilizando-se um reator de aço inoxidável encamisado (THERMTEK/FEQ/ITEC/UFPA), com volume de

3.000 mL, acoplado a um banho termostático (Quimis, Modelo: Q-214M2) com controle digital de temperatura e um agitador mecânico (Fisatom, Modelo: 713 D), como ilustrado na Figura3.1. Inicialmente, transferiu-se a carga do óleo para o reator. Estabilizou-se a temperatura em 50°C (323 K) e a rotação em 600 rpm. Em seguida, gotejou-se com auxilio de uma bureta uma solução aquosa de NaOH por um período de aproximadamente 10 minutos. Após os 10 minutos, a mistura foi aquecida até uma temperatura de aproximadamente 60°C (333 K) seguida da diminuição da rotação para 90 rpm, objetivando-se a quebra da emulsão formada, permanecendo assim por 5 minutos. Após o término da neutralização o produto obtido foi transferido para um funil de decantação para separar as fases coexistentes líquidas (óleo) – líquida dispersa (emulsão), objetivando-se a separação do produto desejado do sabão gerado. Em seguida, foram realizadas, as operações de filtração e centrifugação seguidas do armazenamento do produto tratado.



Figura 3.1-Aparato Experimental de Neutralização

3.7 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

Os experimentos de craqueamento termocatalítico foram realizados nas escalas de bancada e semi-piloto para os óleos de buriti e de palma no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr do Instituto Militar de Engenharia (IME/ Rio de Janeiro) e os experimentos em escala piloto com óleo de palma bruto foram realizados no laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA) na Universidade Federal do Pará.

3.7.1 Equipamento Experimental

3.7.1.1Unidade em Escala de bancada

A unidade em escala de bancada (laboratorial) consta de um cilindro de aço de nitrogênio (N_2), um forno aquecedor no formato cilindrico, um reator de craqueamento de 125 mL (Figura 3.2 a), um condensador e um erlenmeyer. O aparato experimental do sistema de craqueamento termocatalítico em escala de bancada esta apresentado na Figura 3.2.b.

As especificações dos componentes do sistema de reação termocatalítico referente a unidade de bancada são detalhadas a seguir:

- Um reator catalítico construído de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com 3,5 cm de diâmetro e 15,0 cm de comprimento, perfazendo um volume de 125 ml;
- Um forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrica com potência de 800 W ligado a um controlador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP202-000) e termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2);
- 3. Um condensador construído de vidro boro-silicato;
- 4. Um recipiente de coleta em vidro boro-silicato de 250 ml (erlenmeyer);
- 5. Uma placa de aquecimento com agitação magnética (IKA);
- Um cilíndrico de nitrogênio com válvula reguladora de pressão em dois estágios (CEMPER, Modelo: CS_54);
- Um medidor de fluxo de gás (N₂) (Omel, Modelo: 189-162) calibrado para ar (1 atm, 21°C), faixa de vazão de 0-200 ml/min.



Figura 3.2-Reator de Craqueamento Termocatalítico (a) e Sistema de Craqueamento Termocatalítico em Escala de Bancada (b).

3.7.1.2 Unidade em Escala Semi-Piloto

A unidade em escala semi-piloto é uma unidade construída em aço montada sobre uma estrutura móvel conforme ilustrado na Figura 3.3 a. A unidade é composta por um reator de aço inox em geometria tubular com volume de 2 litros (Figura 3.3b) acoplado a um sistema de aquecimento elétrico de potência de 3500 W, com agitação mecânica. A temperatura do reator e a velocidade de agitação são controladas por controles digitas montados em um painel de controle. O reator é acoplado a um condensador refrigerado a água, que por sua vez é conectado a um vaso de coleta para os produtos líquidos. Os gases não condensados eram separados neste último vaso e enviados para um sistema de exaustão.



Figura 3.3-Unidade Semi-Piloto de Craqueamento (a) e Reator de Craqueamento termocatalítico de 2 L de capacidade (b)

As especificações dos componentes da unidade Semi-Piloto são detalhadas a seguir, sendo as mesmas identificadas na Figura 3.4:

- Reator de Processo com Agitação e Aquecimento Elétrico de 3500 w, R01: capacidade 2 L, pressão de projeto 10 bar, pressão de operação 10 bar, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 550 °C;
- Reator Tubular com Aquecimento Elétrico de 1500 wR02: capacidade 2 L, pressão de projeto 10 bar, pressão de operação 10 bar, temperatura de projeto 550 ⁰C, temperatura de operação 550 ⁰C;
- Tanque de Nitrogênio N₂: capacidade 5 L, pressão de projeto 30 bar, com válvula de redução de pressão, acoplado a controlador/medidor de vazão de N₂;
- 4. Condensador Double Pipe E01: diâmetro nominal ½", área de troca térmica 0,05 m², lado do casco (produto água gelada, pressão de projeto 10 bar, pressão de teste 15 bar, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 550 °C), lado do tubo (produto hidrocarbonetos, pressão de projeto 10 bar, pressão de teste 15 bar, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 550 °C);
- Tanque de Coleta de CondensadoC01: capacidade 2 L, pressão de projeto vácuo Total, pressão de operação 1 Atm, temperatura de projeto 100 ⁰C, temperatura de operação ambiente, eficiência 0,7;

6. Agitador Vertical AG01: impelidor tipo turbina 4 pás a 45⁰, diâmetro do impelidor 35, motor elétrico 0,06 Kw polos 8, rotação até 810 rpm.



Figura 3.4-Unidade em Escala Semi-Piloto

3.7.1.3. Unidade em Escala Piloto

A unidade em escala-piloto é construída em aço, conforme ilustrado na Figura 3.5. O sistema foi construído pela Implantação - Engenharia Industria e Comercio Ltda, Rio de Janeiro. A unidade é composta por um reator de aço inox com volume de 125 litros, com agitação mecânica. O reator é acoplado a um condensador refrigerado á água, que por sua vez é conectado a um vaso de coleta para os produtos líquidos. A unidade apresenta ainda um tanque cilíndrico de polietileno com capacidade de 200 L para acondicionamento do óleo, de acordo com a Figura 3.6.



Figura 3.5-Planta Piloto de Craqueamento



Figura 3.6-Tanque com óleo de palma bruto

A Figura3.7mostra o painel de controle da unidade piloto de craqueamento termocatalítico, o qual é composto por controles digitais, onde se programa a temperatura do reator e a velocidade de agitação. No painel de controle é possível acompanhar os parâmetros operacionais,tais como a temperatura da chaminé, temperaturas de entrada e saída do condensador e da água de resfriamento.



Figura 3.7-Controle digital da unidade piloto

As especificações dos componentes da unidade piloto são detalhadas a seguir, sendo as mesmas apresentadas na Figura 3.10.

 Reator de Processo com Agitação: Representação - R01 (Figura 3.8), capacidade 125 L, pressão de projeto 1 atm, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 500 °C.



Figura 3.8-Reator de craqueamento de aço inoxidável

2. Tanques de gás GLP: Tanques de 108 L (Figura 3.9), pressão de serviço 1,70 Mpa com válvula de redução de pressão, acoplado a controlador de vazão do gás GLP.



Figura 3.9-Tanques de gás GLP

3. Condensador MultitubularC01:Área de troca térmica 1,30 m², lado do casco (produto água gelada, pressão de projeto 2 Kgf/cm², vazão 4,5 m³/h, pressão de teste 3 bar, temperatura de projeto 100 0 C, temperatura de operação 50 0 C), lado do tubo (produto hidrocarbonetos, vazão de 25 kg/h, pressão de projeto 1 atm, pressão de teste 1 atm, temperatura de projeto 500 0 C, temperatura de operação 200 0 C);

4. Tanque de Coleta de Condensado:inicialmente projetado como (01) vaso de coleta de condensado (VC-02), constituído de aço inox ecapacidade de 30 L, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 500 °C e eficiência longitudinal 0,7. No entanto, após a realização de testes preliminares na planta piloto, o sistema de coleta foi alterado em virtude da otimização do projeto, visto que se constatou a formação de um nível elevado de produto líquido e de gases não condensáveis. Desta forma, acrescentou ao sistema um vaso denominado VC03, constituído de ferro fundido e capacidade de 200L, o qual foi acoplado ao VC02 través de tubos constituídos de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e interligados por uma válvula do tipo gaveta, permitindo a passagem do produto do vaso VC02 para o VC03.

5. Agitador Vertical AG01:impelidor tipo turbina 4 pás a 45° , 2 pás a 45° , diâmetro do impelidor 350/200/144, motor de 0,75 KW 4 polos, rotação de entrada até 1750 rpm.

6. Sistema de resfriamento: constituido portrês (03) tanques de polietileno, subdivididos em uma estrutura de madeira com formato retangular, sendo dois tanques com capacidade de 500L direcionados para o ciclo de resfriamento ou troca térmica dentro do condensador e o terceiro tanque com capacidade de 350L, instalado na parte superior da estrutura de madeira, o qual foi direcionado para constituir um ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação do reator de craqueamento.Os tanques continham aproximadamente oitenta por cento (80%) da sua capacidade preenchidos com água, onde o bombeamento ocorria de forma contínua por duas (02) bombas centrífugas.

7. Sistema de Pré-aquecimento do Óleo: constituído por um trocador de calor de aço inox, modelo TMO-E com um comprimento de 90 cm e diâmetro externo de 22 cm, apresentando uma resistência elétrica interna com potência de 15.000 w, pressão de 1atm e temperatura de operação de 200 °C, além de um medidor de temperatura na saída da corrente de alimentação do sistema pré-aquecedor/reator que consiste de um sensor de temperatura ou termopar do tipo PID, o qual transmite um sinal ao painel de controle geral da planta piloto, para que possa ser visualizada a temperatura de operação e compara-la com o set-point pré-determinado pelo operador.

8. Gases não Condensáveis: nos experimentos preliminares na unidade piloto verificou-se a geração ou formação intensa de gases residuais, tornando necessária a elaboração de projetos, os quais consistiram na instalação de linhas de correntes (tubos constituídos de ferro fundido), com diâmetro de 25 mm na parte superior do vaso VC02 do sistema de coleta e válvulas do tipo gaveta, com o objetivo de conduzir através das tubulações os gases não condensáveis formados durante a reação de craqueamento, para serem queimados no final em um "flare" e assim seremdespejados na atmosfera apenas CO₂. É importante ressaltar que em um projeto futuro os produtos gasosos formados durante a reação podem ser utilizados no próprio sistema de aquecimento, fornecendo gases para a queima.



Figura 3.10-Planta Piloto de Craqueamento Termocatalítico (SANTOS*et al.*, 2011).

3.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.8.1. Experimentos em Escala de bancada

Inicialmente, determinou-se a massa de amostra de aproximadamente 35 g em balança semi-analítica(Marte, Modelo: AL500), com precisão de 0,001 g, assim como a massa do catalisador s ser empregado. Posteriormente, o óleo e o catalisador eram introduzidos no reator de vidro boro-silicato. O reator era conectado ao condensador, sendo o conjunto inserido no forno cilíndrico (sistema de aquecimento) e conectado ao cilindro de nitrogênio. Os gases formados eram condensados no condensador acoplado ao reator e recolhidos num recipiente (erlenmeyer). A temperatura de craqueamento e a taxa de aquecimento definidas para o experimento eram ajustadas no controlador de temperatura e o fluxo de nitrogênio fixado em 0,20 Nl/mim. Após, iniciava-se o experimento, anotando-se a temperatura de início do craqueamento e coletando-se o produto craqueado, sendo os gases não condensáveis enviados para um sistema de exaustão. Os produtos líquidos obtidos eram armazenados para realização de análises físico-químicas.

Na escala de bancada foram realizados 3 (três) testes preliminares de craqueamento termocatalítico para o óleo de buriti neutralizado, sendo um com catalisador carbonato de cálcio e dois com catalisadores ácidos, todos na temperatura de 420 °C. Em virtude dosresultados com o catalisador básico foram realizados mais dois experimentos com o óleo de palma neutralizado variando a concentração de massa do catalisador carbonato de cálcio (10 e 20 %), na temperatura de 430 °C, de acordo com a Tabela 3.2.

Matéria-Prima	Tipode	Catalisador	Temperatura de
	Craqueamento	(%)	craqueamento (°C)
Buritineutralizado	Catalítico	10 % de CaCO ₃	420
Buritineutralizado	Catalítico	10 % SiO ₂ / H ₃ PO ₄	420
Buritineutralizado	Catalítico	10 % ZSM-5	420
Palma neutralizada	Catalítico	10 % de CaCO ₃	430
Palma neutralizada	Catalítico	20 % de CaCO ₃	430

Tabela 3.2-Experimentos na Unidade em escala de laboratório

3.8.2. Experimentos na Unidade em Escala Semi-Piloto

O experimento consistiu inicialmente na pesagem de aproximadamente 800 g do óleo de palma em balança eletrônica (Marte, AL500), do frasco coletor dos produtos líquidos e do catalisador, o qual era previamente seco. Posteriormente o reator semipiloto era carregado com o óleo de palma, sendo que para o craqueamento catalítico introduzia-se o catalisador, o qual correspondia a 10% da matéria prima utilizada, em seguida, o reator era fechado acoplando-se a tubulação de nitrogênio.

A temperatura do reator era então ajustada para a temperatura de operação do teste, sob agitação constante de 720 rpm, taxa de aquecimento em 10 °C/mim e fluxo de nitrogênio de 0,02-0,04 Nl/min (gás de arraste). Após, iniciou-se o experimento, anotando-se a temperatura de iníco do craqueamento e coletando-se o produto craqueado, sendo os gases enviados para um sistema de exaustão. Para fins da realização de balanço de massa, o frasco coletor com o produto líquido era novamente pesado e o resíduo no reator separado e pesado. A fase orgânica era submetida a um conjunto de operações unitárias tais como a decantação, lavagem com água e filtração.

Os produtos líquidos obtidos foram devidamente armazenados para posterior realização de análises físico-químicas e de espectroscopia do infravermelho.

De acordo com os resultados obtidos com o catalisador básico CaCO₃ em escala de bancada, realizou-se dois experimentos térmicos e um termocatalítico para o óleo de buriti em escala semi-piloto, ambos na temperatura de 420 °C. Para o óleo de palma foram realizados dois térmicos e 2 dois termocatalíticos com o carbonato de cálcio, na temperatura de operação de 430 °C, sendo utilizado nos experimentos o óleo de palma bruto e neutralizado. Tendo em vista a eficiência dos catalisadores básicos, testou-se ainda o óxido de cálcio (CaO) em dois experimentos utilizando óleo de palma bruto e neutralizado. Na Tabela 3.3 estão resumidas as condições dos nove experimentos realizados na escala semi-piloto.

Matéria-	Tipo	Catalisador	Temperatura de
Prima	de Craqueamento	(%)	craqueamento(° C)
Buriti Bruto	Térmico	-	420
Buriti neutro	Térmico	-	420
Buriti Bruto	Catalítico	CaCO ₃	420
Palma bruto	Térmico	-	430
Palma bruto	Catalítico	CaCO ₃	430
Palma neutro	Térmico	-	430
Palma neutro	Catalítico	CaCO ₃	430
Palma bruto	Catalítico	CaO	430
Palma neutro	Catalítico	CaO	430

Tabela 3.3-Experimentos na Unidade em escala semi-piloto

3.8.3 Experimentos na Unidade em Escala Piloto

O procedimento experimental consistiu inicialmente na pesagem do catalisador, o qual foi introduzido no reator por uma abertura circular na parte inferior, cuja função também é a retirada de rejeito. Posteriormente pesava-se a massa de 50 Kg de óleo de palma bruto, a qual foi acondicionada em um tanque de polietileno com formato cilíndrico e capacidade de 200 L.

Terminada as pesagens, ligou-se à chave geral elétrica da unidade piloto, seguida do acionamento da chave geral do painel de controle. Posteriormente, foram fixados os parâmetros operacionais para a execução dos experimentos, tais como a temperatura de craqueamento e velocidade de agitação.

O óleo de palma contido no tanque foi bombeado por uma bomba dosadora pelo um trocador de calor, para aquecer o óleo até a temperatura de 200 °C. O óleo préaquecido foi direcionado para o reator de craqueamento. Após o acondicionamento do óleo pré-aquecido no reator, ligou-se os sistemas de aquecimento, agitação e de refrigeração.

Após o inicio do craqueamento termocatalítico, os produtos craqueados sob a forma gasosa foram condensados utilizando o condensador multitubular acoplado à saída do reator de craqueamento. Os gases não condensáveis formados durante a reação foram conduzidos numa tubulação de aço para serem queimados numa tocha. Vale ressaltar que em um projeto futuro os produtos gasosos formados durante a reação podem ser utilizados no próprio sistema de aquecimento, fornecendo energia para o processo.

A Tabela 3.4 indica as condições dos cinco experimentos de craqueamento termocatalítico realizados com óleo de palma bruto. Avaliou-se a influência dos parâmetros temperatura (400, 430 e 440 °C), utilizando 10 % de carbonato de cálcio, e porcentagem de catalisador (5, 7,5 e 10 %), na temperatura de 440 °C.

Matéria-	Тіро		Temperatura de
Prima	de Craqueamento	Catalisador	craqueamento(°C)
Palma bruto	Catalítico	10 %CaCO ₃	430
Palma bruto	Catalítico	10 % CaCO ₃	400
Palma bruto	Catalítico	10 % CaCO ₃	440
Palma bruto	Catalítico	5 % CaCO ₃	440
Palma bruto	Catalítico	7,5 % CaCO ₃	440

Tabela 3.4-Experimentos na unidade em escala piloto

Objetivando o estudo do comportamento da reação ao longo do processo de craqueamento termocatalítico, foram coletadas amostras na saída do vaso coletor, a partir da temperatura inicial de craqueamento, em intervalos de dez minutos. Após a retirada das amostras, o produto líquido orgânico (PLO) remanescente foi armazenado

em um vaso coletor com capacidade de 30 L, sendo em seguida armazenado em tanque de polietileno com capacidade de 50 L. As amostras foram submetidas às análises físico químicas, além de análises de espectroscopia de infravermelho.

3.9 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Os produtos líquidos orgânicos obtidos nos testes de craqueamento termocatalítico em escala piloto foram destilados e separados nas seguintes faixas de temperatura: 40-175°C, 175-235°C, 235-305°C e 305-400°C. Estas faixas correspondem aproximadamente a gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado (Tabela 3.5), de acordo com a faixa de ebulição destes combustíveis derivados do petróleo (THOMAS *et al.*, 2001).

Fração	Temperatura de	Composição
	Ebulição (°C)	aproximada
Gás residual	-	C ₁ -C ₂
Gás liquefeito de petróleo-GLP	Até 40	C ₃ -C ₄
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀
Querosene	175-235	C_{11} - C_{12}
Gás óleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇
Gás óleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊

Tabela 3.5-Frações Típicas do petróleo

Fonte:(THOMAS et al., 2001)

A massa de produto craqueado era pesada em aproximadamente de 650 a 700 g e inserida em um balão de fundo redondo com capacidade de 1L. O balão era posicionado em uma manta térmica (modelo Quimis Q321A25, potência de 315 W), objetivando-se o aquecimento do material a ser destilado. Em seguida o balão com o produto craqueado foi acoplado a uma coluna de destilação do tipo Vigreux, que por sua vez foi acoplada a um condensador multitubular constituído de vidro borosilicato e comprimento de 70 cm. O condensado era coletado em um balão de fundo redondo comcapacidade de 500 mL (Figura 3.11). Após a montagem do aparato, iniciou-se o procedimento experimental que consistiu inicialmente em ligar o aquecimento da manta térmica, estabilizando-se a temperatura nas faixas correspondentes das frações de gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, coletando-se as respectivas frações.



Figura 3.11-Aparato experimental utilizado no processo de destilação do tipo Vigreux

3.10 TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Com o obejtivo de avaliar técnicas de redução do indice de acidez, selecionouse o experimento com o maior rendimento em produto líquido orgânico obtido em escala piloto para aplicar os processos de extração líquido-líquido, neutralização e destilação, visando um produto final com baixo índice de acidez. Antes da aplicação destes processos no produto líquido orgânico, realizou-se uma decantação, filtração a vácuo e lavagem com água quente destilada a temperatura de 70 °C. Estas operações foram necessárias em virtude da presença de partículas sólidas de catalisador no produto, provavelmente arrastadas pelos vapores através do sistema de condensação.

O processo de extração líquido-líquido utilizado para purificação do produto do craqueamento termocatalítico consistiu na utilização de água destilada e álcool etílico na proporção de 1:1 de produto craqueado e solução álcool+água, sendo a quantidade de água correspondendo a 20 % em relação ao álcool, de acordo com Mâncio *et al.;* (2012).

A neutralização do produto líquido orgânico foi à mesma realizada para o óleo de palma bruto, descrita no item 3.6.1. A massa de produto craqueado utilizado na

neutralização foi de 800,84 g. Ao final do processo o produto foi retirado do reator e iniciaram-se às operações de decantação, centrifugação e filtração simples.

O processo de destilação esta descrito no item 3.9. Na Figura 3.12 está esquematizado o pré-tratamento aplicado ao produto líquido orgânico.



Figura 3.12-Pré-tratamento do produto líquido orgânico

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOSDE PALMA E BURITI

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas para o óleo palma (bruto e neutralizado).Os resultados indicam que o processo de neutralização do óleo de palma bruto diminuiu significativamente o índice de acidez de 11,25 para 1,17mg NaOH/g de óleo, eliminando desta forma, a maior parte dos ácidos graxos livres na composição do óleo de palma.Comparando os resultados obtidos para o óleo de palma bruto com os valores da ANVISA (2005), constatou-se que estes apresentaram consoantes com a literatura supracitada, com exceção do índice de refração e o índice de saponificação.Entretanto, cabe ressaltar que as características físico-químicas dos óleos dependem de alguns fatores tais como, as condições do terreno em que a oleaginosa foi plantada e das condições em que o produto foi armazenado.A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos comparados com as especificações da ANVISA e com os dados deOliveira (2009).

Características	Óleo de	Óleo de	Óleo de	ANVISA (2005)	Oliveira
	Pallila	Paillia Durata *	Palilla	(2003)	(2009)
	Bruto	Bruto*	Neutro		
Índice de	11,25	3,46	1,17	10	0,07
Acidez					
(mg NaOH/g)					
Índice	1,46	1,46	1,46	1,454 - 1,456	NC
de Refração					
(40°C)					
Índice de	245,72	256,29	198,97	190 - 209	206,46
Saponificação					
(mg KOH/g)					
Densidade	0,93	0,89	0, 90	0,89 - 0,89	0,91
(g/cm^3)					
Viscosidade	46,71	46,25	49,3	NC	40,61
Cinemática					
(cSt)					

Tabela 4.1-Características físico-químicas do óleo de palma bruto e neutralizado

NC: Não Cita; * Utilizado nos experimentos de craqueamento em escala piloto

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos nas análises físico-químicas do óleo buriti bruto e neutralizado. Observou-se que a neutralização do óleo de buriti bruto, diminuiu o índice de acidez de 32,95 para 0,53 mg NaOH/g de óleo. Analisando os resultados do óleo de buriticonstatou-se que estes apresentaram valores consoantes com a literatura para os parâmetros de viscosidade, índice de saponificação, índice de refração e densidade, de Cunha *et al.*, (2009) e Distrion, (2009), mostradosna Tabela 4.2.

Características	Óleo de buriti	Óleo de buriti
	Bruto	neutralizado
Índice de Acidez (mg NaOH/g)	32,95	0,53
Índice de Refração (40°C)	1,45	1,46
Viscosidade Cinemática (cSt)	47,70	47,25
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	187,73	195,09
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92

Tabela 4.2-Caracterização físico-química do óleo de buriti bruto e neutralizado

4.1.1 Infravermelhos dos óleos de palma e buriti

Na Figura 4.1 estão representados os espectros de infravermelhos do óleo de palma (bruto e neutralizado) e do óleo de buriti (bruto e neutralizado).Os resultados apresentam espectros típicos de óleos vegetaiscom destaque para a intensa absorção do estiramento da carbonila C=O em1745,16 cm⁻¹,característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos, de acordo com Silva (2011); Silva (2010); Santos (2010) e Vasconcelos (2009). Os espectros dosóleos apresentam bandas entre 2950 cm⁻¹ - 2800 cm⁻¹ correspondentes a deformação axial de CH, reforçada pelo sinal em torno de 1375 cm⁻¹ da deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃) e em 720 cm⁻¹ referente à deformação angular de C-H fora do plano dos grupos (CH₂) típicos de cadeias longas de hidrocarbonetos (VASCONCELOS, 2009 e SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Observa-se também bandas correspondentes às vibrações de deformação axial de C-O de ésteres no intervalo de 1300 a 1000 cm⁻¹ e uma banda de absorção próxima a 1465 cm⁻¹ equivalente à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. (SKOOG *et al.*, 2002 e SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).



Figura 4.1- Espectros de Infravermelho dos óleos de palma e buriti

4.1.2 Análise cromatografia do óleo de palma bruto

A Figura 4.2 apresenta o cromatograma do óleo de palma bruto, evidenciando altas concentrações de ácido oléico seguido dos ácidos palmítico e linoléico. Na Tabela 4.3 estão os resultados da composição percentual do óleo de palma bruto comparados com resultados da literatura, tais como de Costa, (2011), a qual utilizou óleo de palma para produção de biocombustível e ANVISA, (2005).O resultado de composição para o óleo de palma bruto está de acordo com a literatura, mostrando uma percentagem maior de C 18:1 e C 16:0.



Figura 4.2-Cromatograma do óleo de palma bruto

Ácido	Nome do	Tempo de	Composição	COSTA,	ANVISA
Graxo	Acido	Retenção(min)	(%)	2011	2005
C 12:0	Láurico	11,64	0,46	0,21	< 0,4
C 14:0	Mirístico	13,72	0,86	0,72	0,5-2,0
C 16:0	Palmítico	15,71	36,62	36,96	35,0-47,0
C 16:1	Palmitoléico	15,89	0,14	0,15	< 0,6
C 18:0	Esteárico	17,44	4,92	4,74	3,5-6,5
C 18:1	Oléico	17,65	43,12	45,74	36,0-47,0
C 18:2	Linoléico	18,01	12,93	9,66	6,5 – 15,0
C 18:3	Linolênico	18,51	0,26	0,25	< 0,5
C 20:0	Araquídico	19,05	0,35	0,34	< 1,0

Tabela 4.3-Composição em ácidos graxos do óleo de palma bruto comparado com a literatura.

4.2CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Catalisadores Ácidos

Os catalisadores ácidos HZSM-5 (PP1099) e sílica dopada com ácido fosfórico H_3PO_4/SiO_2 foram caracterizados por Otz, (2010).

4.2.1.1 Espectro de Infravermelho

O espectro de infravermelho para a sílica dopada com ácido fosfórico esta representado na Figura 4.3, apresentando características análogas a Maríquez *et al.*, (2004), que estudaram a preparação de catalisadores de sílica modificados pelos íons fosfato, sulfato e nitrato utilizando o método sol-gel, sendo observado nos espectros bandas largas entre 3428 - 3441 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à presença de hidroxilas associadas a moléculas de água, a qual está relacionada à deformação observada em 1638 cm⁻¹ dos espectros. As ligações Si-O-Si apresentaram vibrações entre 1126 e 1138 cm⁻¹, além da banda perto de 800 cm⁻¹ atribuída às vibrações Si-O⁻.



Figura 4.3-Espectro de infravermelho do ácido fosfórico sobre sílica (H₃PO₄/SiO₂)

A Figura 4.4 apresenta o especto de infravermelho para a zeólita HZSM-5 (PP1099). A espectroscopia de infravermelho foi empregada para estudar as superfícies externa e interna das zeólitas. Os espectros mostram bandas largas entre 1200 e 1100 cm⁻¹ e bandas em torno de 450 cm⁻¹, que correspondem a vibrações internas dos tetraedros (TO₄onde T=Si e Al) unidades primárias de construção, portanto, insensíveis a modificações estruturais do aluminossilicato. Entretanto, a banda próxima a 800 cm⁻¹ pode ser atribuída à ligação entre tetraedros, tanto a vibrações internas como externas, portanto, dependente da estrutura do aluminossilicato. A banda em torno de 550 cm⁻¹ é atribuída a vibrações do alumínio extra reticular dos tetraedros. Esta bandaé sensível à

estruturado aluminossilicato, indicando à presença de anéis de cinco membros que permite determinar o grau de cristalinidade, típicos da HZSM-5 (OTZ, 2010).



Figura 4.4-Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010)

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica

A Tabela 4.4 apresenta um resumo das perdas de massa por aquecimento referente aos catalisadores ácidos utilizados. A zeólita apresentou perdas de massa unicamente na temperatura inferior a 50 °C, que podem ser associadas à remoção da umidade dos sólidos. O catalisador sílica dopada com ácido fosfórico apresentou duas etapas de perdas, as quais podem ser atribuídas à água fortemente ligada ao sólido.

Tabela 4.4-Resultado da perda de massa dos catalisadores

	Perda de Massa(% p/p)				
Catalisador	$T_1(^{\circ}C)$	Perda	$T_2(^{\circ}C)$	Perda	Total
H_2SO_4/SiO_2	47	16,1	274,9	2,9	19,0
HZSM-5 (1099)	45	8,2	-	-	8,2

4.2.1.3 Difração de Raio X

A Figura 4.5 apresenta um difratograma típico de uma amostra de sílica. Os resultados da difração para as amostras de sílica e sílica impregnada por ácido fosfórico (12,2 %p/p) apresentaram sinais semelhantes em $2\theta = 22,3^{\circ}$ associadas a SiO₂.Maki*et al.*, (1998) estudaram a análise de difração de raios X de amostras do ácido fosfórico sobre sílica, variando-se o teor de ácido fosfórico presente como apresentada na Figura 4.6. Segundo os autores a detecção dos sinais caraterísticos das ligações Si-PO₄ por difração de raios X surgiram nas amostras acima de 46 % (p/p) do ácido fosfórico sobre sílica, abaixo desse valor não se observam esses sinais. Esses dados estabelecem uma relação entre os dados da literatura e o experimental (SILVA, 2010).



Figura 4.5-Difratograma de Raios X da sílica.



Figura 4.6-Difratograma de Raios X de amostra de H_3PO_4/SiO_2 entre 13 e 72 % p/p(MAKI *et al.*, 1998)

A Figura4.7 apresentao difratograma de raios X da zeólita HZSM-5 (PP1099). As raias assinaladas são raias características da HZSM-5, segundo indicado na ficha JCPDS 42-0305 que comprovam a identidade dos materiais.



Figura 4.7-Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010).

4.2.2 Catalisadores básicos

4.2.2.1 Espectro na Região do Infravermelho

A análise dos espectros de infravermelhos referente ao catalisador carbonato de cálcio (Figura 4.8 e 4.9) apresentou sinais de bandas características das vibrações do ânion CO_3^{2-} , compreendidos entre 1800-400 cm⁻¹, característicos de carbonatos de metaisalcalinos e alcalinos terrosos (SILVA, 2010). Os espectros apresentaram bandas com número de onda na faixa de 3700cm⁻¹a 3410cm⁻¹, com uma banda larga centrada em 3445 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída ao agrupamento OH devido à adsorção de água da umidade do ar.Notadamente, as características de vibrações de estiramento próximas a 3400 cm⁻¹ das distorções nas ligações hidrogênio (NICKOLOV *et al.*, 2003). Segundo Ding Hao *etal.*, (2007) as vibrações em 2877 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos C-H, entre 850 - 875 cm⁻¹ são referentes à deformação angular fora do plano do íon CO_3^{2-} .



Figura 4.8-Espectro de Infravermelho do carbonato de cálcio utilizadoem escala de laboratório e escala semi-piloto



Figura 4.9-Espectro de Infravermelho do carbonato de cálcio utilizado em escala piloto

O carbonato de cálcio apresenta três formas polimórficas: a calcita, a aragonita e a vaterita. Destas, a calcita é o polimorfo mais abundante e estável e a vaterita é o mineral mais escasso (SILVA, 2010; BESSLER E RODRIGUES, 2008). A calcita apresenta intensos picos de absorção em 1464, 874 e 712 cm⁻¹, que são atribuídos à vibração C=O do íon carbonato. Na Tabela 4.5 são apresentadas algumas vibrações características destas formas polimórficas.

Segundo Bessler e Rodrigues, (2008) no espectro da calcita aparecem apenas as três vibrações esperadas para o carbonato livre com as frequências deslocadas, o qual pode ser explicado devido à simetria do retículo ser compatível com a simetria trigonal do íon carbonato. Em comparação, o espectro da aragonita apresenta algumas diferenças. Além das alterações das frequências de v2e v3, observa-se o surgimento de uma banda correspondente à vibração v1, ausente no espectro da calcita e, a vibração v4 aparece desdobrada em dois componentes. O comportamento de v1e v4deve-se ao fato da simetria do íon carbonato na estrutura cristalina ser menor que a simetria do íon carbonato livre. Em consequência, v1torna-se ativa no Infravermelho e ocorre o levantamento da degenerescência do modo v4, o qual se desdobra em duas bandas. O mesmo comportamento é esperado para v3, porém, o desdobramento não pode ser observado devido à largura da banda espectral.

Denominação das vibrações	Simetria	CO3 ²⁻ em solução	Calcita	Aragonita
υ_{1-} Estiramento	A_1 '			1083
simétricov _s (CO)				
υ ₂₋ Deformação	A2"	880	876	857
angular fora do plano				
$\gamma(CO_3)$				
υ_{3-} Estiramento anti-	E'	1451	1420	1474
simétricov _{as} (CO)				
υ ₄ ₋ Deformação	E'	701	712	712/700
angular no plano $\delta_d(OCO)$				

Tabela 4.5-Vibrações fundamentais do ânion carbonato observadas nos espectros no infravermelho de calcita e aragonita(valores em cm⁻¹)

Fonte: (BESSLER e RODRIGUES, 2008)

Ao comparar as bandas 875 e 713 cm⁻¹encontradas nos espectros de infravermelhos do carbonato de cálcio com os dados da Tabela 4.5, verifica-se que as vibrações são características da calcita. O aparecimento da banda em 713 cm⁻¹ foi um dos parâmetros que confirmaram a formação de calcita, um dos polimorfos de carbonato de cálcio em fase pura, o mesmo verificado em Silva, (2010).

A Figura 4.10 apresenta o espectro de infravermelho do óxido de cálcio, caracterizado por Silva, (2010). A banda intensa que aparece em 3642 cm⁻¹ é característica da vibração de estiramento de ligação OH no Ca(OH)₂. No entanto, as bandas presentes nas regiões de número de onda de 1427 e de 876 cm⁻¹ indicam a rápida formação de carbonato, proveniente da quimissorção de CO₂ do ar na superfície do Ca(OH)₂(PEREIRA *et al*,2009).



Figura 4.10- Espectro de infravermelho do óxido de cálcio (CaO) (SILVA, 2010)

4.2.2.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 4.11 apresenta a curva de ATG do carbonato de cálcio utilizado em escala de laboratório e semi-piloto. Verifica-se que a temperatura de decomposição inicia-se a aproximadamente 590 °C, com um máximo em 737 °C. Tal decomposição na faixa de temperatura de 590 a 750 °C é responsável pela percentagem de perda de massa apresentada na curva de ATG.Verifica-se que quanto mais fortes as ligações no óxido metálico, menor a temperatura de decomposição do carbonato. Para cátions com maior carga e menor raio, a diferença entre as energias reticulares do óxido e do carbonato é maior, favorecendo a conversão carbonato a óxido, que ocorre com grande aumento de energia reticular (MAIA e OSÓRIO, 2003). A título de referência, as temperaturas de decomposição dos catalisadores básicos utilizados, à pressão atmosférica, estão indicadas na Tabela 4.4.



Figura 4.11-Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio utilizado em escala de laboratório e semi-piloto

Amostra	Temperatura de decomposição (°C)
CaCO ₃ ^a	$707^{\circ}C^{a}$
Na ₂ CO ₃ ^b	Acima de 1000°C
CaO	-

Tabela 4.6-Decomposição térmica de carbonatos básicos

a)ref: Oniyama e Wahlbeck; b) Basf

A Figura 4.12 apresenta os termogramas (ATG e ATD) do carbonato de cálcio utilizado em escala piloto. Constata-se a ausênciada variação na massa de catalisador até aproximadamente 640 °C. De acordo este resultado, compreende-se que não há umidade superficial significativa na amostra de carbonato de cálcio e que não há ocorrência de material impuro que se decompõe até esta temperatura na amostra. Verifica-se na curva térmica diferencial uma temperatura de decomposição do catalisador, o qual é caracterizado pela presença de um pico endotérmico compreendido entre 640 °C e 830 °C, cujo máximo atinge 800 °C, com uma perda de massa em torno de 40%.



Figura 4.12- Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio utilizado em Escala Piloto.

4.2.2.3 Difração de Raio X

A Figura 4.13 apresenta o difratograma do carbonato de cálcio utilizado em escala de laboratório e semi-piloto, tipo calcita com raias correspondentes aos planos cristalinos (012) (2 θ =23,1), (104) (2 θ =29,5), (110) (2 θ =36,0), (110) (2 θ =39,5), (202) (2 θ =43,2) e (116) (2 θ =48,6), de acordo com a ficha JCPDS 77-2082, correspondente aos parâmetros de rede de um sistema monoclínico, semelhantes aos resultados encontrados por HU *et al.*, (2010). Os resultados foram coerentes com o espectro de infravermelho que identificou a calcita como a única fase polimórfica do carbonato de cálcio, constatando que as outras formas vaterita e aragonita estavam ausentes (SILVA, 2010).



Figura 4.13- Difratograma de Raio X do carbonato de cálcio utilizado em escala de laboratório e semi-piloto (SILVA,2010)

4.3 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

Os experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada foram realizados utilizando o óleo de buriti neutralizado, sendo três testes preliminares, um com catalisador carbonato de cálcio e dois com catalisadores ácidos na temperatura de 420 °C, além de dois experimentos com o óleo de palma neutralizado utilizando o catalisador carbonato de cálcio na temperatura de 430°C.
A Tabela 4.7 mostra os parâmetros operacionais adotados e os resultados obtidos para os três testes preliminares de craqueamento termocatalítico utilizando óleo de buriti neutralizado e os dois experimentos com óleo de palma neutralizado. Ao analisar osexperimentos com óleo de buriti pode-se verificar que o catalisador HZSM-5 comparado com oscatalisadorescarbonato de cálcio e sílica dopada em acido fosfórico apresentou um período menor para o inicio do craqueamento, além do melhor rendimento em produto líquido orgânico, aproximadamente 79 % e a formação mínima de resíduo sólido.No entanto ao utilizar o óleo de palma neutralizado com 10% de CaCO₃observa-seuma melhor eficiência quanto ao tempo e a temperatura inicial de craqueamento.

Os experimentos com o catalisador carbonato de cálcio apresentaram melhores resultados com a utilização do óleo de palma do que com o óleo de buriti. Destaca-se ainda que os experimentos com o carbonato de cálcio apresentaram um fluxo de gás maior em relação aos experimentos com catalisadores ácidos, o que provavelmente foi ocasionado pela falta de um sistema de condensação mais eficiente tais como o emprego de condensadores com comprimento adequado e presença de um banho ultra termostático, os quais permitissem uma melhor condensação, o que contribuiria para aumentar o rendimento em produto líquido dos testes.

	Duriti	Duriti	Duriti	Dolmo	Dolmo
	Duilu	Duriu	Duitti	Faiilia	r anna
Parâmetros	Neutro	Neutro	Neutro	neutro	neutro
do	10%	10%	10%	10 %	20 %
Processo	CaCO ₃	SiO ₂ /H ₃ PO ₄	HZSM-5	CaCO ₃	CaCO ₃
Taxa de aquecimento	10	10	10	10	10
(°C/min)					
Temperatura de	420	420	420	430	430
craqueamento (°C)					
Temperatura inicial de	398	357	364	337	372
craqueamento (°C)					
Tempo inicial de	34	36	28	24	30
craqueamento (min)					
Tempo total do processo	53	1:13	1:04	1:28	2:58
(min)					
Produto Líquido (%)	58,8	67	79	80	67
Resíduo sólido (%)	28,6	27,3	10,9	6,68	18,3
Gás (%)	12,6	5,4	10	13,4	14,78

Tabela 4.7-Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada utilizando óleo de buriti e óleo de palma.

A Tabela 4.8 mostra os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada. O catalisador básico carbonato de cálcio apresentou melhor qualidade dos produtos líquidos orgânicos produzidos, independente da matéria prima utilizada (óleo de palma ou óleo de buriti), destacando-se um menor índice de acidez, conforme indicado na Figura 4.14. Além disso, o produto obtido com o carbonato de cálcio apresentou viscosidade cinemática e índice de saponificação relativamente baixo quando comparados com os resultados dos catalisadores ácidos (sílica impregnada com ácido fosfórico e HZSM-5).

Ao analisar os experimentos utilizando óleo de palma com diferentes porcentagens de carbonato de cálcio, verifica-se que o índice de acidez, índice de saponificação e a viscosidade diminuíram com o aumento da porcentagem de catalisador. A elevação da quantidade do catalisador favorece a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário, reduzindo a quantidade de espécies ácidas no produto líquido. Ao comparar os resultados de viscosidade com as especificações da ANP Nº 65 para diesel de petróleoobservou-se que os experimentos estão acima do valor especificado de 5 cSt, provavelmente devido à presença ainda de pequena quantidade de ácidos graxos livres nos produtos. É importante ressaltar que a norma supracitada não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação.

Características	Buriti	Buriti	Buriti	Palma	Palma
	Neutro	Neutro	Neutro	neutro	neutro
Físico-Químicas	10%	10%	10%	10 %	20 %
2	CaCO ₃	SiO ₂ /	HZSM-5	CaCO ₃	CaCO ₃
		H_3PO_4			
Índice de Acidez	58,55	138,32	120,32	52,07	28,27
(mgKOH/g)					
Índice de Saponificação	141,76	245,4618	203,69	114,228	98,56
(mgKOH/g)					
Índice de refração	1,44	1,45	-	1,449	1,456
Viscosidade Cinemática	4,30	9,25	13,23	6,385	5,46
(cSt)					

Tabela 4.8-Características físico-químicas dos produtos líquidos obtidos em escala de bancada.



Figura 4.14-Resultados do índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos

A Tabela 4.9 apresenta os resultados dos rendimentos dos produtos líquidos, resíduos (sólidos e gás) e índice de acidez para o PLO do óleo de palma e óleo de buriti comparados com dados da literatura.Para fins de comparação com os resultados da literatura optou-se pela utilização do somatório dos resíduos, uma vez que os trabalhos consideraram o resíduo (sólido+gás). Observa-se que quanto maior o rendimento do produto menor foi à quantidade de resíduo formado, o mesmo verificado na literatura. Ao analisar o índice de acidez dos produtos, verifica-se uma redução deste parâmetro com a utilização dos catalisadores básicos em relação aos catalisadores ácidos, este último gera produtos com elevada quantidade de ácidos graxos, enquanto aqueles apresentam maior eficiência na transformação de ácidos graxos em outrosprodutos, atuando principalmente na desoxigenação dos ácidos carboxílicos, de acordo com os resultados de Silva (2010) e Silva (2011).

Experimentos		Índice de	Produto	Resíduos
de	Catalisador	Acidez	líquido(%)	(sólido+gás)
Craqueamento		(mgKOH/g)		(%)
Palma neutro	10 % CaCO ₃	52,07	79,96	20
Palma neutro 430 °C	20 % CaCO ₃	28,27	66,94	33
Buriti neutro 420°C	10 % CaCO ₃	58,55	58,8	41,19
Buriti neutro 420°C	10% HZSM-5	120,32	79	20,96
Buriti bruto (SILVA 2011)	10% PP1381	128,64	78,05	21,96
Buriti neutro	10% CaO	30,96	80,56	19,42
Palma Refinado	10 % PP1381	102,23	75,34	26,58
Óleo de Soja(SILVA, 2010)	10 % CaCO ₃	18,18	72,28	27,72

Tabela 4.9-Comparação dos experimentos com a literatura.

A Figura 4.15 apresenta os infravermelhos do óleo de buriti neutralizado e dos produtos craqueados utilizando-se os catalisadores CaCO₃, SiO₂/H₃PO₄ e ZSM-5. Verifica-se a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento. Tal diferença pode ser observada pelo desaparecimento da banda em 1745 cm⁻¹ característica da presença de carbonilas de ésteres nos triglicerídeos e o aparecimento de bandas em 1710,85; 1708,93 e 1712,79 cm⁻¹, característica de ácidos carboxílicos. Os espectros apresentam bandas de deformação axial na região de 3.000 a 2.840 cm⁻¹, correspondente à função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, bandas de 1286,52; 1292,13 e 1296,36 cm⁻¹ correspondentes à banda de ésteres de deformação axial de C-O que aparecem compreendidas entre 1050 e 1300 cm⁻¹, bandas em 1460 cm⁻¹ referentes a deformação axial de CH₂. Outra banda corresponde a 723 cm⁻¹, a qual se encontra na faixa de 900 a 675 cm⁻¹ referente a vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e polinucleares.



Figura 4.15-Infravermelho do óleo de buriti e dos produtos líquidos

A Figura 4.16 apresenta os espectros de infravermelho do óleo de palma neutralizado e dos produtos líquidos orgânicos nas porcentagens de 10 e 20 % de carbonato de cálcio. Ao comparar os espectros pode-se observar a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento pelo desaparecimento da banda 1745 cm⁻¹, principalmente usando 10 % de catalisador (com uma quantidade significativa de ácidos graxos, banda em 1710,32 cm⁻¹). No teste com 20 % de catalisador, verifica-se ainda a presença de óleo no produto através da banda 1737,48 cm⁻¹, alémda banda em torno de 1567,09 cm⁻¹referentes a C=C.



Figura 4.16- Infravermelho do óleo de palma e dos produtos craqueados

Observou-se que a banda de deformação axial de C=O dos ácidos carboxílicos apresentou-se mais intensa na porcentagem de 10% de catalisador, coerentes com os resultados quantitativos do parâmetro índice de acidez. Outro fato que evidencia os ácidos carboxílicos é a banda muito larga e intensa entre 2500 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ referente àabsorção de deformação axial de C=O dos ácidos carboxílicos.

Verifica-se a deformação axial de alifáticos CH_2 e CH_3 em todos os espectros na banda de 2929,67 cm⁻¹. As bandas de deformação axial de C-H foram identificadas no pico de 2840,64 cm⁻¹ e a deformação angular de CH_2 e CH_3 , nos picos de 1460,64cm⁻¹ e 1452,90. As bandas de 1298,06 e 1162,58 cm⁻¹ correspondem à deformação axial de C-O de ésteres que aparecem compreendidas entre 1050 e 1300 cm⁻¹. Também se observou a formação de alquenos pelas bandas de deformação axial C-H em 886,45; 943,87 e 730,96 cm⁻¹ compreendida entre 675 cm⁻¹ e 995 cm⁻¹.

4.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA SEMI-PILOTO

Em função dos bons resultados obtidos com o catalisador básico CaCO₃ em escala de bancada, utilizou-se este catalisador nos experimentos em escala semi-piloto, sendo realizados três experimentos com o óleo de buriti e seis experimentos com óleo de palma. Em virtude da eficiência dos catalisadores básicos, testou-se ainda o catalisador óxido de cálcio (CaO) no craqueamento com óleo de palma.

4.4.1 Craqueamento Termocatalítico em Escala Semi-Piloto para o Óleo de Buriti

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros operacionais adotados e os resultados obtidos para os três experimentos de craqueamento com óleo de buriti em escala semipiloto, sendo dois térmicos e um catalítico utilizando CaCO₃. A análise dos resultados indica que com a utilização do catalisador foi alcançada mais rapidamente a temperatura necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de buriti. Em outras palavras, o catalisador favoreceu a diminuição da temperatura inicial e do tempo de craqueamento, além de aumentar o rendimento em produto líquido, minimizando a quantidade de resíduos sólidos Segundo Idem *et al.*,(1997) os catalisadores interferem no craqueamento secundário, quando ocorre a reação de desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário, proporcionando um aumento na conversão do produto líquido.

Com relação à influência do tratamento da matéria prima (óleo de buriti bruto e óleo de buriti neutralizado) na reação de craqueamento térmico, observa-se que a etapa de neutralização favoreceu o processo, gerando maior rendimento de produto líquido e menor formação de resíduo sólido. No que se refere ao tempo inicial de craqueamento a reação de quebra das moléculas foi alcançada mais rapidamente com a utilização do óleo de buriti neutralizado, entretanto, a uma temperatura inicial de craqueamento mais elevada de 407 °C. É importante ressaltar que nessa etapa de craqueamento o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triglicerídeos, formando principalmente espécies acidas. Esta etapa de craqueamento primário deveria independer do tipo de matéria prima utilizada (óleo bruto ou neutralizado). No entanto, os resultados obtidos mostraram que o tipo de matéria prima pode interferir nos

parâmetros da reação de craqueamento térmico, bem como no rendimento em produto líquido.

Uma possível explicação para as diferenças observadas podeestar relacionada com o alto índice de acidez do óleo de buriti bruto. A maior quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto talvez tenha interferido na transferência de calor dentro do sistema reacional, ocasionando um aumento no tempo inicial da reação de craqueamento.

Parâmetros	Buriti	Buriti	Buriti Bruto
de	Bruto	Neutro	CaCO ₃
Processo	Térmico	Térmico	(10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10
Temperatura de craqueamento (°C)	420	420	420
Massa inicial de amostra (g)	800,40	800,41	800,00
Massa de catalisador (g)	_	_	80
Rotação agitador (rpm)	750	750	750
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	380	407	346
Tempo inicial de craqueamento (min)	51	37	25
Tempo de craqueamento (min)	30	30	30
Massa de PLO (g)	335,22	510,63	564,2
Massa de resíduo sólido (g)	391,04	121,88	176,44
Massa de gás gerado (g)	44,73	139,59	43,36-
Massa de água residual (g)	29,41	28,00	16,00
Rendimento PLO (%)	41,88	63,79	70,52

 Tabela
 4.10-Parâmetros operacionais adotados e resultados obtidos referente aos

 experimentos de craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de buriti

Desta forma, pode-se concluir que em relação ao desempenho dos experimentos realizados com óleo de buriti, a reação de craqueamento com o catalisador carbonato de cálcio apresentou o melhor rendimento em produto líquido e a menor formação de resíduo total (Figura 4.17), além da melhor eficiência em relação ao tempo e temperatura inicial de craqueamento, fato que denota o potencial do catalisador.



Figura 4.17- Rendimento das reações de craqueamento utilizando óleo de buriti em escala semi-piloto

Na Tabela 4.11 estão mostrados os resultados da analises físico-químicas dos produtos líquidos utilizando óleo de buriti. Observa-se que o produto obtido pelo craqueamento com óleo de buriti utilizando carbonato de cálcio apresentou índice de acidez de 28,40 mg KOH/g. Este valor indica uma redução da acidez quando comparado com a acidez dos produtos do craqueamento térmico que apresentaram valores em torno de 101 mg KOH/g, demonstrando a eficiência desse catalisador básico. Resultado semelhante foi obtido no trabalho de Silva (2010), o qual apresentou índice de acidez de 18,18 mg KOH/g no craqueamento termocatalítico do óleo de soja com o catalisador carbonato de cálcio e 190,44 mg KOH/g no craqueamento térmico.

Em relação ao craqueamento térmico observa-se que o índice de acidez não sofreu influencia do processo de neutralização do óleo de buriti, uma vez que os resultados obtidos evidenciaram que os produtos líquidos com óleo de buriti bruto e neutro apresentaram valores semelhantes de 101 mgKOH/g, devido basicamente a formação de espécies acidas com a quebra das moléculas dos triglicerídeos na reação primária.

Os resultados de índice de saponificação mostraram uma correlação com o índice de acidez. Lembrando que o índice de saponificação determina a quantidade de mono, di, e triglicerídeo e os ácidos graxos livres que estão presentes na amostra, um elevado índice de saponificação indica uma pequena transformação do material graxo de partida. Em outras palavras, produtos com elevado índice de saponificação são produtos formados basicamente pelo craqueamento primário do triglicerídeo.

Em relação ao parâmetro da viscosidade, observou-se que os valores encontrados para os produtos obtidos do processo de craqueamento térmico e catalítico não estão consoantes com a norma para diesel de petróleo. No entanto, os resultados da viscosidade para o craqueamento térmico apresentaram valores mais elevados que o craqueamento catalítico,fato que provavelmente pode estar relacionado com a maior presença de ácidos graxos nos produtos obtidos com craqueamento térmico. É importante destacar que os valores das características que não estão consoantes com a norma podem ser melhorados com uma destilação dos produtos antes do seu uso como combustível.

O parâmetro de índice de refração dos produtos líquidos obtidos do craqueamento não apresentaram mudanças significativas quando comparado com o óleo bruto e neutralizado, mostrando que o processo de craqueamento não alterou esse parâmetro. Com relação ao parâmetro da densidade, observou-se que os experimentos com craqueamento térmico apresentaram valores dentro dos limites especificados pela ANP. No entanto, no processo de craqueamento catalítico, a densidade apresentou um valor abaixo do especificado pela ANP. Os parâmetros ponto de fulgor e corrosividade encontraram-se de acordo com a norma da ANP para diesel de petróleo.

	Térmico	Térmico	Catalítico	Diesel
Característicos	Buriti bruto	Buriti neutro	CaCO ₃	de
Calacteristicas			Buriti neutro	Petróleo ANP
			Dunti neutro	
Índice de Acidez	101.56	101.09	28,40	-
(mgKOH/g)	-)	-)	- , -	
Índice de Refração	1,45	1,45	1,45	-
Índice de	<i>,</i>	, ,		-
Saponificação	283,82	273,52	127,33	
(mgKOH/g)				
Viscosidade	9,34	8,93	5,91	2,0 a 5,0
Cinemática (cSt)				
Densidade a 26 °C	0,82	0,82	0,80	0, 820 a 0,
(g/cm^3)				880
Ponto de Fulgor	54,00	38,00	38,00	38
min (°C)	,	,	,	
Corrosividade	1a	1a	1a	1a

Tabela 4.11-Dados obtidos após craqueamento termocatalitico com óleo de buriti

A Figura 4.18 apresenta o espectro de infravermelho dos produtos líquidos do processo de craqueamento térmico do óleo de buriti bruto e neutralizado, além do catalítico (CaCO₃) com buriti bruto.Ao analisar comparativamente as bandas do craqueamento catalítico em 1.712, cm⁻¹com as bandas do craqueamento térmico em 1.710,86 cm⁻¹, as quais correspondemao estiramento da ligação C=O características de ácidos carboxílicos pode-se visualizar a menor intensidade para a amostra obtida do craqueamento catalítico, o qualé corroborado pelo baixo índice de acidez. Outro fato que ratifica a acidez elevada dos produtos obtidos no craqueamento térmico é absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos, a qual é representada por uma banda intensa e muito larga entre 3300 cm⁻¹ e 2500cm⁻¹.

Os espectros referentes aos biocombustíveis produzidos em escala semi-piloto apresentam bandas características de grupos funcionais, como a vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm⁻¹ correspondente a função de hidrocarbonetos, referentes ao estiramento C–H de CH₃ e CH₂, sobrepostos à larga banda de estiramento O–H (PAVIA *et al.*, 1996; ALBUQUERQUE *et al.*, 2003; JUNMING *et al.*, 2009), bandas de deformação angular simétrica no plano CH₂em aproximadamente 1460 cm⁻¹, bandas de 1290,56 e 1284,59 cm⁻¹ correspondentes à banda de ésteres de deformação axial de C-O que aparecem compreendidas entre 1050 e 1300 cm⁻¹, bandas entre 900 a 675 cm⁻¹ referente à deformação angular fora do plano de C-H.

Com relação aos espectros do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de buriti bruto e neutralizado, verificou-se que não existem diferenças significativas nos produtos formados, apresentando apenas uma indicação da redução de algumas bandas como, por exemplo, a banda 1.460,11 cm⁻¹ referente à deformação angular no plano CH_2 , CH_3 e as bandas723,31 cm⁻¹ e 939,33 cm⁻¹.



Figura 4.18-Infravermelho do craqueamento térmico e catalítico (CaCO3) utilizando óleo de buriti

4.4.2 Craqueamento Termocatalítico em Escala Semi-Piloto para o Óleo Palma

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os parâmetros operacionais dos experimentos em escala semi-piloto utilizando óleo de palma bruto e neutralizado, respectivamente, sendo realizadopara cada óleo um experimento térmico e dois catalíticos, utilizando CaCO₃ e CaO. As outras variáveis de processo permaneceram constantes, tais como: taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de craqueamento de 430 °C e rotação do agitador 750 rpm.

Características	Térmico	Catalítico	Catalítico
do	Palma bruto	/CaCO ₃	CaO
Craqueamento		Palma bruto	Palma bruto
Temperatura de	430	430	430
craqueamento (°C)			
Temperatura inicial (°C)	410	333	322
Tempo inicial (min)	38	30	33
Tempo de Craqueamento	58	50	50
(min)			
Tempo total do	1h 7 min	55min	1h24min
processo(min)			
resíduo sólido (%)	10,50	23,36	17,58
Gás gerado (%)	18,17	6,00	16,39
Agua (%)	0,39	2,16	4,76
PLO (%)	70,94	68,48	61,27

Tabela 4.12-Parâmetros operacionais adotados e obtidos referente aos experimentos de craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de palma bruto.

Tabela 4.13- Parâmetros operacionais adotados e obtidos referente aos experimentos de craqueamento em escala semi-piloto utilizando óleo de palma neutro

Características	Térmico	Catalítico	Catalítico
do	Palma	CaCO ₃	CaO
Craqueamento	neutro	Palma neutro	Palmaneutro
Temperatura de	430	430	430
craqueamento (°C)			
Temperatura inicial (°C)	400	336	318
Tempo inicial (min)	39	28	28
Tempo de Craqueamento	50	38	50
(min)			
Tempo total do	1h15	1h 26min	1h 8min
processo(min)			
resíduo sólido(%)	6,16	22,06	12,38
Gás gerado(%)	17,01	6,86	12,33
Agua(%)	*	2,74	3,67
PLO(%)	76,83	68,34	71,62

*Não houve formação de água no PLO.

Ao analisar as Tabelas acima se observa que o tempo necessário para alcançar a temperatura inicial de craqueamento foi maior para os experimentos de craqueamento térmico. Ou seja, com a utilização do catalisador, a temperatura necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de palma foi alcançada mais rapidamente; desta forma, o catalisador favoreceu a diminuição do tempo e da temperatura inicial de craqueamento, como observado nos resultados do craqueamento termocatalítico com óleo de buriti.

Em relação a influencia da neutralização do óleo de palma no craqueamento térmico e termocatalítico com carbonato de cálcio, verifica-se que não houve diferenças significativas nos parâmetros operacionais, como observado no craqueamento com óleo de buriti. No entanto, observou-se uma diferença com o óxido de cálcio, uma vez que, os resultados dos parâmetros do processo correspondentes à temperatura e tempo inicial de craqueamento, além do rendimento em produto líquido, foram menores para o experimento de craqueamento com óleo de palma neutralizado.

Os resultados mostraram que o maior rendimento de PLO foi obtido no experimento de craqueamento térmico com palma neutro com valor de 76,83%, seguido do craqueamento térmico com óleo bruto e craqueamento catalítico (CaO) com óleo neutro, com valores de 70,94 e 71,62%, respectivamente (Figura 4.19). É importante ressaltar que apesar do alto rendimento em produto líquido no craqueamento térmico, este processo apresenta a desvantagem de propiciar um produto rico em ácidos graxos livres, corroborado pelo alto índice de acidez.



Figura 4.19-Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Palma bruto Térmico; 2 – Palma bruto CaCO₃; 3 – Palma neutro Térmico; 4-Palma neutro CaCO₃; 5- Palma bruto CaO e 6- Palma neutro CaO.

Na escala semi-piloto, as duas matérias primas, palma e buriti, apresentaram comportamento semelhantes, visto que no craqueamento térmico os parâmetros de tempo e temperatura inicial de craqueamento foram superiores ao craqueamento catalítico, evidenciando a eficiência dos catalisadores básicos carbonato de cálcio e óxido de cálcio no que tange aos parâmetros do processo.

Em relação ao rendimento em produto líquido, observa-se que o craqueamento catalítico com óleo de buriti apresentou resultado superior ao craqueamento térmico. No entanto, ao comparar os experimentos de craqueamento térmico com palma bruto com os catalíticos com palma bruto utilizando carbonato de cálcio e óxido de cálcio, torna-se evidente que os rendimentos em PLO foram mais elevados nos experimentos de craqueamento térmico, o mesmo pode ser observado com os experimentos com óleo de palma neutralizado.

Os resultados indicam que o tipo de matéria prima pode influenciar no comportamento reacional e que o óleo de buriti bruto, provavelmente devido a sua composição, apresentou um tempo menor de 25 minutos para iniciar o craqueamento catalítico (CaCO₃), com um rendimento em produto líquido superior ao craqueamento térmico.Para o óleo de palma verificou-se que o tempo menor para iniciar o craqueamento catalítico (CaCO₃ e CaO) foi de 28 minutos e o rendimento em PLO foi maior com o craqueamento térmico. Resultado semelhante foi observado por Santos (2013) que ao realizar o craqueamento térmico e de 55,41% para o craqueamento catalítico.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas para os produtos obtidos do craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto. Com relação ao índice de acidez ocorreu uma redução no craqueamento catalítico em relação ao térmico, demonstrando a eficiência do uso dos catalisadores básicos CaO e CaCO₃, em acordo com os resultados de Silva (2010). Pode-se ressaltar que, assim como o ocorrido com o óleo de buriti, a neutralização do óleo de palma não influenciou nos parâmetros físico-químicos do craqueamento térmico, pois os resultados de índice de acidez para o PLO utilizando óleo de palma bruto e neutralizado apresentaram valores elevados, corroborando a informação que independente da matéria-prima utilizada, no craqueamento térmico ocorre à formação de espécies acidas, gerando um produto com elevada acidez, como observado na literatura (SANTOS, 2013; RIBEIRO, 2006 e SILVA, 2010).

O parâmetro viscosidade mostrou-se acima do especificado pela ANP Nº 65 para os processos de craqueamento térmicos e catalíticos utilizando CaO (palma neutro), provavelmente causado pela quantidade de ácidos graxos livres. No craqueamento catalítico, a quantidade de espécies ácidas foi menor em relação ao processo térmico, levando a um menor valor da viscosidade, fato este também observado por Oliveira (2010).

Quanto ao parâmetro ponto de fulgor, os experimentos de craqueamento térmico e o catalítico utilizando CaO (palma bruto) apresentaram valores de 32 °C, abaixo do mínimo especificado pela ANP que é de 38 °C, provavelmente explicado pela presença de hidrocarbonetos leves C₅-C₇. O ponto de fulgor dos experimentos catalíticos (CaCO₃, palma bruto;CaCO₃,palma neutralizado e CaO, palma neutralizado) apresentaram resultados de 92, 108 e 90,6 °C, respectivamente, evidenciando a ausência de produtos mais leves nestas frações.

Os parâmetros de corrosividade a lamina de cobre e densidade se mantiveram dentro das normas da ANP. Com relação ao índice de refração não houve mudanças significativas quando se compara o óleo neutralizado e bruto com os produtos obtidos do craqueamento termocatalítico, mostrando que o processo de craqueamento não altera este parâmetro. Ao analisar o índice de saponificação verificou-se a diminuição deste parâmetro com o processo de craqueamento catalítico, evidenciando a eficiência do catalisador na remoção da carbonila (das funções éster e ácido).

	Térmico	Catalítico	Catalítico	Térmico	Catalítico	Catalítico
Características	Palma	CaCO ₃	CaO	Palma	CaCO ₃	CaO
	bruto	Palma	Palma	neutro	Palma	Palma
		bruto	bruto		neutro	neutro
Índice de	123,89	12,67	9,6	150,01	28,45	27,84
Acidez						
(mgKOH/g)						
Índice de	249,27	70,10	37,12	254,48	106,29	70,33
Saponificação						
(mgKOH/g)						
Índice de	1,453	1,452	1,44	1,452	1,450	1,451
refração						
Densidade	0,81	0,83	0,82	0,820	0,82	0,82
(g/cm^3)						
Viscosidade	10,86	4,13	4,22	10,26	3,77	7,33
Cinemática						
(cSt)						
Corrosividade	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Ponto de	32	92	32	32	108	90,6
fulgor (°C)						

Tabela 4.14-Resultados das Características físico químicas dos experimentos em Escala Semi-Piloto.

Nas Figuras 4.20 e 4.21 estão representados os espectros de infravermelho dos produtos líquidos dos craqueamentos térmico e catalítico do óleo de palma bruto e neutralizado, respectivamente. Os infravermelhos apresentam bandas característica de carbonilas de ácidos graxos livres em 1710,85, 1712,25 e 1713,57 cm⁻¹. Estes dados evidenciam a ocorrência do craqueamento primário do óleo, no qual houve conversão dos ésteres de ácidos graxos em ácidos carboxílicos e outros oxigenados.

As bandas características de ácidos carboxílicos dos experimentos de craqueamento catalítico apresentam menor intensidade que as amostras dos experimentos térmicos, fato coerente com os baixos índices de acidez dos produtos catalíticos, evidenciando mais uma vez a ação dos catalisadores (CaCO₃ e CaO) na degradação dos ácidos carboxílicos.

Nos espectros de infravermelhos dos processos de craqueamento térmico e catalítico foram observadas bandas em 1473,61 e 1460,28 cm⁻¹, características das deformações angulares em CH₂,bandas na faixa de900 a 675 cm⁻¹ referente vibrações de deformação angular fora do plano de C-H e bandas de deformação axial de C-H na faixa entre 2500 e 3500 cm⁻¹, correspondente a função de hidrocarbonetos. Segundo Silverstein *et al.* (2007), o estreitamento nesta faixa do espectro evidencia a diminuição de compostos oxigenados e a formação de hidrocarbonetos.



 λ^{-1} (cm⁻¹) Figura 4.20-Infravermelho do craqueamento térmico, catalítico (CaCO₃) e catalítico (CaO) do óleo de palma bruto.



Figura 4.21-Infravermelho do craqueamento térmico, catalítico (CaCO₃) e catalítico (CaO) do óleo de palma neutralizado.

4.4.2.1 Estudo do Comportamento Reacional do Craqueamento Termocatalítico do óleo de palma em Escala Semi-Piloto

Objetivando estudar o comportamento reacional do processo de craqueamento termocatalítico utilizando óleo de palma foram coletadas alíquotasde produto líquido orgânico, a partir da temperatura inicial de craqueamento. A Figura 4.22apresenta a massa de produto líquido em função do tempo de coleta das amostras, observando que a quantidade de massa de PLO foi maior para o craqueamento térmico, em torno de 535 g no tempo de 10 minutos e para os catalíticos com carbonato de cálcio e óxido de cálcio abaixo de 150g nos 10minutos.

O craqueamento térmico apresentou também uma maior produção acumulada de PLO, sendo que a produção praticamente cessou a partir do 20 minutos. Tal comportamento não foi verificado para os experimentos de craqueamento catalítico utilizando carbonato de cálcio e óxido de cálcio, os quais apresentaram um comportamento similar ao longo do tempo reacional, com a massa de produto líquido crescente ao longo do tempo reacional.



Figura 4.22-Rendimento em PLO em função do tempo de reação (contado a partir do início do craqueamento)

A Figura 4.23 mostra as temperaturas em que foram coletadas as amostras dos produtos líquidos ao longo do tempo reacional para os experimentos de craqueamento catalítico com carbonato de cálcio e óxido de cálcio. Nota-se que ocorreu uma instabilidade da temperatura ao longo do teste, em função da inércia térmica do sistema e da dificuldade do controlador em manter a temperatura próxima à temperatura definida para o teste. Tal comportamento também foi observado por Mota (2013) ao estudar o comportamento reacional do craqueamento termocatalítico utilizando óleo de palma, andiroba, girassol e sebo bovino.



Figura 4.23-Gráfico do comportamento reacional da temperatura em função do tempo de coleta dos produtos

4.5 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

De acordo com os resultados obtidos de craqueamento termocatalítico com o óleo de palma bruto e neutralizado utilizando o catalisador básico CaCO₃ nas escalas de laboratório e semi-piloto, foram realizados cinco experimentos em escala piloto, variando a porcentagem de catalisador carbonato de cálcio (5, 10 e 7,5 %) e a temperatura de craqueamento (400, 430 e 440 °C). A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros operacionais dos experimentos realizados em escala piloto.

Características Dos Processos	Exp 1 10 % CaCO ₃ 430 °C	Exp 2 10 % CaCO ₃ 400 °C	Exp 3 10 % CaCO ₃ 440 °C	Exp.4 5% CaCO ₃ 440 °C	Exp.5 7,5% CaCO ₃ 440 °C
Temperatura inicial R01	35	30	56	54	36
Temperatura inicial Chaminé R01	34	32	79	82	41
Temperatura inicial de Craqueamento	317	308	344	356	360
Temperatura Chaminé * R01	260	258	275	271	248
Temp. entrada condensador	59	43	75	67	54
Temp. saída condensador	88	128	120	39	44
Tempo inicial de Craqueamento	1h 50min	1h:59 min	2h 14min	2h 37min	2h 40 min
Tempo total do	3h 50min	3h:10min	4h 35min	3h 33min	4h

Tabela 4.15-Parâmetros operacionais dos experimentos em escala piloto.

*Temperatura durante a temperatura inicial de craqueamento.

4.5.1 Influência da temperatura no craqueamento termocatalítico em escala piloto

A Tabela 4.16 apresenta a influencia da temperatura do craqueamento termocatalítico nos rendimentos dos processos. De acordo com os resultados pode-se observar que o aumento da temperatura proporciona um aumento no rendimento em produtos líquidos, verificando-se um maior rendimento em produto líquido orgânico para a temperatura de operação de 440 °C.

Os resultados encontrados para o rendimento em produto líquido estão de acordo com a literatura. Araújo (2012) variou a temperatura de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol (300, 375, 400 e 425 °C) e obteve o maior rendimento na temperatura máxima de operação a 425 °C, e Silva (2010) realizou o craqueamento do óleo de soja nas temperaturas de 400, 440 e 460 °C obtendo rendimentos para os produtos líquidos de 66, 69 e 77%, respectivamente.

Rendimentos dos Processos	Produto 10 % CaCO ₃ (400 °C)	Produto 10 % CaCO ₃ (430 °C)	Produto 10 % CaCO ₃ (440 °C)
Produto Líquido (%)	37,14	56,14	76,60
Resíduo (%)	47,44	9,8	6,20
Gases (%)	10,10	23,54	11,98
Resíduo da Filtração (%)	5,32	10,522	3,22

 Tabela 4.16-Influência da temperatura de reação nos rendimentos dos processos

Claramente, o aumento da porcentagem de produtos líquidos com a temperatura é consequência da conversão da carga (evidenciada pela redução do resíduo sólido). A produção de gás oscilou nos testes, sem mostrar um padrão mais definido.

A Tabela 4.17 apresenta os parâmetros operacionais observados durante os testes com 10% de CaCO₃. Nota-se que o aumento da temperatura proporcionou um maior tempo de operação. Ao comparar a temperatura inicial de craqueamento obtidas com os trabalhos de Corrêa (2011) e Cruz (2011), que relataram um valor de 374 °C para a temperatura inicial de craqueamento utilizando 10% de carbonato de sódio (Na₂CO₃) no craqueamento de óleo de palma, constata-se que o carbonato de cálcio (CaCO₃) apresentou um resultado mais satisfatório, cuja temperatura inicial de craqueamento, em todas as faixas estudadas foi inferior a 374°C.

Características Dos Processos	PLO 10 % CaCO ₃	PLO 10 % CaCO ₃	PLO 10 % CaCO ₃
Tampa inicial da Processa (h)	$\frac{400 \text{ C}}{17.24}$	430 C	16:09
Tempo inicial do Craqueomento	1/.24	14.17	2.14 (124 min)
Tempo inicial de Craqueamento	1.59(119 min)	1.50(110 mm)	2.14 (134 11111)
Temperatura inicial R01 (°C)	30	35	56
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	308	317	344
Temp. entrada condensador (°C)	43	59	75
Temp. saída condensador(°C)	128	88	120
Tempo final do Processo (h)	20:34	18:07	20:44
Tempo total do Processo (h)	3:10 (190 min)	3:50 (230 min)	4:35 (275 min)

Tabela 4.17-Características do processo do craqueamento

A Tabela 4.18 apresenta os resultados das análises físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos com variação da temperatura em comparação com as especificações da ANP para o diesel de petróleo. Ao analisar o índice de acidez, nota-se uma redução deste parâmetro com a elevação da temperatura, no entanto a diferença é menos significativa entre os experimentos a 430 e 440°C. Na temperatura de 400 °C a degradação das espécies ácidas, principalmente os ácidos carboxílicos, não foi eficiente elevando o índice de acidez para 64 mg KOH/g. Entretanto, em comparação com o craqueamento térmico, o resultado encontrado já é cerca de 50% mais baixo.

Os resultados encontrados para o índice de acidez estão de acordo com Bakar *et al,* (2009), que realizaram o craqueamento nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C e obtiveram valores de 81,81; 75,62 e 67,75 mgKOH/g, respectivamente. Abreu (2013) realizou o craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma nas temperaturas de 420 e 440°C e obteve valores de 9,14 e 0,25 mgKOH/g, respectivamente. Desta forma, provavelmente a elevação da temperatura contribui para o craqueamento secundário das moléculas, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos e apresentando uma menor formação de compostos oxigenados, principalmente os ácidos carboxílicos.

Como observado anteriormente, produtos com elevado índice de saponificação são produtos formados basicamente pelo craqueamento primário do triglicerídeo. Assim, quanto maior a acidez maior será o índice de saponificação, fato este observado nos resultados obtidos.

Com relação ao índice de refração para efeito de comparação com óleo bruto pode-se perceber que após o craqueamento não ocorreu variação no mesmo. Ainda é possível notar que à variação da temperatura de operação não apresentou influencia em relação ao índice de refração.

A viscosidade do experimento a 400 °C apresentou um valor de 11,74 cSt, bem acima do especificado pela ANP para o óleo diesel. Este fato está provavelmente relacionado com a quantidade de espécies ácidas presentes no produto. Com relação os resultados nas temperaturas de 430 e 440°C, as viscosidades foram bem próximas, no entanto, apenas o produto da temperatura de 430°C se enquadrou na especificação da ANP.

De acordo com trabalhos da literatura o aumento da temperatura de craqueamento favorece a diminuição da viscosidade. Abreu (2013) realizou o craqueamento catalítico nas temperaturas de 420 e 440 °C, obtendo valores de 3,88 e

2,61 cSt, respectivamente. Rodrigues (2007) utilizou óleo de soja nas temperaturas de 390 e 420 °C e obteve valores de 25,16 e 12,54 cSt, respectivamente.

Verificou-se que os resultados da densidade e corrosividade estão consoantes com as especificações estabelecidas pela ANP, não apresentando qualquer restrição quanto a estes parâmetros para a sua utilização em motores diesel.

O resultado sobre o ponto de fulgor dos biocombustíveis obtidos na temperatura de 400 °C apresentou valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Nas temperaturas de 430 e 440 °C os produtos estão fora da norma, evidenciando que o aumento da temperatura influenciou na diminuição do ponto de fulgor. Este resultado é devido a maior quantidade de frações leves presentes.

Para o resíduo de carbono nota-se que somente o produto de 430°C está dentro da especificação estabelecida pela ANP. É importante relatar que combustíveis ricos em carbono como os observados nas temperaturas de 400 e 440°C são mais difíceis de queimar e levam à formação de fuligem e depósitos de carbono. Além dos sabões e de glicerídeos residuais, contribuem para os valores elevados de resíduo de carbono a água livre, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria-prima.

Os valores que não estão consoantes com a norma podem ser melhorados com uma destilação dos produtos antes do seu uso como combustível, de forma a isolar uma fração com propriedades mais próximas do óleo diesel.

Características	PLO 10 % CaCO ₃ (400 °C)	PLO 10 % CaCO ₃ (430 °C)	PLO 10 % CaCO ₃ (440 °C)	Diesel de Petróleo ANP Nº65
Índice de Acidez (mgKOH/g)	64	23,30	22,60	-
Índice deSaponificação (mgKOH/g)	154,60	48,20	47	-
Índice deRefração	1,45	1,45	1,45	-
Viscosidade(cSt)	11,74	4,65	5,21	2-5
Densidade (g/cm ³)	0,874	0,825	0,826	0,820- 0,880
Ponto de Fulgor min(C)	50	34	28	38
Corrosividade	1a	1a	1a	1a
Resíduo de carbono(%) máx	0,733	0,016	0,420	0,25

Tabela 4.18-Influência da temperatura de reação nas características físico-químicas do produto líquido craqueado.

A Figura 4.24 mostra os espectros de infravermelho do óleo de palma bruto com os espectros de infravermelho dos produtos líquidos nas temperaturas de 400 °C, 430 °C e 440°C. Os espectros apresentam vibração na região de 3300 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento (deformação axial) do grupo hidroxila O-H. Verifica-se também a presença de bandas na região 2845 cm⁻¹ a 2931,80 cm⁻¹ associadasàs deformações axiais de alifáticos referentes aos estiramentos C-H de CH₂ e CH₃. Há também ocorrência das bandas próximas de 1465 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, referentes à presença de alcanos CH₂ e CH₃e das bandas entre1667-1640 cm⁻¹ referentes à alcenosC=C, além das bandas entre 970- 960 cm⁻¹ referentes à deformação axial da ligação C=C, presença das bandas nas faixas de 900 a 675 cm⁻¹, referente vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e polinucleares.Observa-se a presença de bandas entre 1300 a1100cm⁻¹ características de álcoois e fenóis e a banda em aproximadamente 720 cm⁻¹ referente à deformação angular assimétrica no plano, CH₂. O pico de 2360,87 cm⁻¹, provavelmente, correspondente ao CO₂ proveniente do ambiente.



Figura 4.24-Infravermelho do óleo de palma bruto e dos produtos craqueados líquidos

Ao analisar e comparar os espectros de infravermelho do óleo de palma bruto e do produto do craqueamento catalítico nas temperaturas em estudo pode-se observar a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento pelo desaparecimento da banda em 1743 cm⁻¹.Observou-se ainda que a banda de deformação axial de C=O dos ácidos carboxílicos, provavelmente, apresenta-se mais intensa na temperatura de 400 °C eindicando uma menor intensidade nas temperaturas de 430 e 440 °C, coerentes com os resultados quantitativos do parâmetro índice de acidez. Outro fato que evidencia os ácidos carboxílicos é a banda muito larga e intensa entre 3300 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹ referente àabsorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos, a qual foi observada na temperatura de 400 °C. Esta banda ratifica o elevado índice de acidez de 64 mgKOH/g observado no produto líquido obtido a esta temperatura. Em contrapartida, o estreitamento na faixa do espectro entre 2500 e 3500 cm⁻¹, observados nas temperaturas de 430 e 440 °C evidencia a redução de compostos oxigenados no produto líquido, tais como os ácidos carboxílicos.

Os espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos (PLO) apresentam bandas com número de onda, praticamente nas mesmas regiões do espectro, com intensidades variadas, indicandoà formação dos mesmos compostos majoritários (C-H,CH₂, CH₃,C=C e C=O), mas em diferentes proporções. Podem-se observar também nos espectros a formação de hidrocarbonetos, tais como alcanos (parafinas), alquenos (olefinas), aromáticos e cetonas, aldeídos.

4.5.2 Influência da porcentagem do catalisador no craqueamento catalítico em escala piloto

A Tabela 4.19 apresenta a influencia da porcentagem do catalisador nos rendimentos dos produtos docraqueamento termocatalítico. De acordo com os resultados, observou-se que os rendimentos em produtos líquidosaumentaram com a elevação da porcentagem de catalisador no processo, o mesmo verificado em Lopes*et al.*, (2012)que avaliaram o rendimento do produto obtido do craqueamento catalítico do sabão do óleo de palma obtendo como resultado um rendimento de 46, 65 % com 5,7 % de carbonato de sódio e 71,35 % com 22 % de carbonato de sódio, evidenciando que o aumento no teor de catalisador favorece no aumento de produtos líquidos. O aumento da porcentagem de catalisador também contribuiu para a redução da quantidade de resíduo.

	Produto	Produto	Produto		
Características	5 % CaCO3	7,5 % CaCO3	10 % CaCO3		
	(440 °C)	(440 °C)	(440 °C)		
Produto líquido (%)	52,76	73,40	76,60		
Resíduo (%)	14,20	12,20	6,20		
Gases (%)	27,96	10,34	11,98		
Resíduo da Filtração (%)	5,08	4,06	3,22		

Tabela 4.19-Influência da porcentagem do catalisador nos rendimentos dos processos

Na Figura 4.25, pode-se observar que o aumento da porcentagem de catalisador, além de favorecer um maior rendimento em produtos líquidos, também proporcionou um menor resíduo, evidenciando que a quantidade de resíduo influênciano

rendimento final do produto. A quantidade de gás formada foi maior para o experimento com a menor quantidade de catalisador como ilustrado no Gráfico abaixo. Os resultados de rendimento em produto líquido estão de acordo com os dados apresentados na literatura (DANDIK e AKSOY, 1998; SILVA, 2010, ABREU, 2013), onde os autores verificaram que o rendimento em produtos líquidos aumenta com a quantidade do catalisador.



Figura 4.25-Influência da porcentagem do catalisador carbonato de cálcio sobre os rendimentos do craqueamento.

A Tabela 4.20 apresenta os parâmetros operacionais obtidos durante o procedimento experimental do craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto com a variação da porcentagem de catalisador carbonato de cálcio (10; 7,5 e 5%). De acordo com os resultados, nota-se que o experimento com maior porcentagem de catalisador (10% de CaCO₃) apresentou o menor tempo para iniciar a quebra das moléculas do triglicerídeo a uma temperatura de 344°C, inferior ao experimentos com as outras porcentagens, o qual foi verificado em Santos (2013) que ao realizar o craqueamento do óleo de fritura utilizando 10 e 5% de carbonato de sódio, encontrou valores para a temperatura inicial de craqueamento de 300 e 359 °C, ou seja, com o aumento da porcentagem de catalisador a reação de craqueamento ocorre mais rapidamente a uma temperatura menor.

Observa-se que com o aumento da porcentagem de catalisador ocorreu um maior tempototal de operação com 4horas e 35 minutos para a porcentagem com 10%

de carbonato de cálcio e para os experimentos com 5 e 7,5 de CaCO₃obteve-se os menores tempos de operação de 3horas e 33minutos e 4horas, respectivamente, no entanto, apesar do menor tempo de operação estes experimentos apresentaram a maior formação de espécies ácidas, contribuindo para à formação de compostos oxigenados, corroborado pelas analises cromatográficas e de índice de acidez.

Características	PLO	PLO 7.5% CaCO	PLO 5% CaCO
Dos Processos	440 °C	440 °C	440 °C
Temperatura inicial R01	56	36	54
Temperatura inicial de Craqueamento	344	360	356
Temperatura Chaminé * R01	275	248	271
Temp. entrada condensador	75	54	67
Temp. saída condensador	120	44	39
Tempo inicial de Craqueamento	2h 14min	2h 40min	2h 37min
Tempo total do processo	4h 35min	4h	3h 33min

Tabela 4.20-Parâmetros operacionais para os experimentos com variação daporcentagem de catalisador em escala piloto.

*Temperatura durante a temperatura inicial de craqueamento; R01:reator piloto de craqueamento termocatalítico

A Tabela 4.21 apresenta os resultados das características físico-químicas dos produtos obtidos do craqueamento catalítico nas porcentagens de (5; 7,5 e 10 %) de carbonato de cálcio. Com relação ao índice de acidez observou-se um aumento com a porcentagem de catalisador (5 e 7,5 %) e uma redução expressiva do índice de acidez com a porcentagem de 10 % de catalisador.

Desta forma, o experimento com 10% de catalisador se apresentou viável em termos de redução do índice de acidez do PLO. Ao comparar o índice de acidez deste experimento, o qual correspondeu a 22,60mgKOH/ g de óleo,com dados disponibilizados na literatura sobre craqueamento térmico e termocatalítico, pode-se ressaltar que o resultado se apresentou promissor, visto que Ribeiro (2006) obteve resultados de índices de acidez de 139,1 mgKOH/ g de óleo para o craqueamento térmico e 77,2 mgKOH/ g de óleo para o craqueamento termocatalítico.Rodrigues

(2007), obteve índices de acidez de 134,38 e 104,13 mgKOH/ g de óleo para um craqueamento térmico.

A viscosidade para os três experimentos apresentaram valores acima do especificado pela ANP provavelmente relacionado com a quantidade espécies ácidas presentes nos produtos, principalmente com as porcentagem de 5 e 7,5% de catalisador. O ponto de fulgor para os experimentos com 5 e 10 % de catalisador apresentaram valores inferiores ao especificado pela ANP, provavelmente explicado pela presença de hidrocarbonetos leves C_5 - C_9 , como observado no estudo de Lappi e Alén, (2011) que identificaram nos produtos obtidos no craqueamento do óleo de palma, compostos altamente voláteis.

Com relação ao índice de saponificação verifica-se a relação analítica com o índice de acidez, como observado anteriormente. O índice de refração não apresentou variaçãocomà porcentagem de catalisador. Destacando-se novamente que anorma da ANP não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação.De acordo com os dados de corrosividade observou-se que os produtos obtidos estão consoantes com as especificações estabelecidas pela ANP.

Características	Produto	Produto	Produto		
	5 % CaCO ₃	7,5 % CaCO ₃	10 % CaCO ₃		
	(440 °C)	(440 °C)	(440 °C)		
Índice de Acidez (mgKOH/g)	61,95	71,05	22,60		
Índice de Saponificação	104,92	108,54	67		
(mgKOH/g)					
Índice de Refração	1,457	1,459	1,458		
Viscosidade (cSt)	5,51	6,40	5,21		
Densidade (g/cm ³)	0,860	0,843	0,826		
Ponto de Fulgor min(38 °C)	32	38	28		
Corrosividade	1a	1a	1a		

Tabela 4.21-Influência da porcentagem de catalisador nas características físicoquímicas dos produtos craqueados.

No espectrograma do infravermelho representado naFigura 4.26 verifica-se que o experimento com 10% de CaCO₃apresentou um menor índice de acidez, indicado pela menor intensidade do pico relacionado a C=O do ácido carboxílicoem1712,61cm⁻¹,em

relação aos experimentos com 5 e 7,5% de CaCO₃,o qual écorroborado pelo alargamento da banda muito larga e intensa entre 3300 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹ referente àabsorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos, a qual foi observada nas menores porcentagens de catalisador. É importante ressaltar que a vibração de deformação axial de C=O corresponde a cetonas, aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, sendo as bandas de C=O dos ácidos carboxílicos mais intensas do que as bandas de cetonas.

Os espectros de infravermelho dos produtos líquidos orgânicos (PLO) apresentam bandas em praticamente as mesmas regiões do espectro, com intensidades variadas, ocorrendo à formação dos mesmos compostos majoritários, mas em diferentes proporções. Pode-se observar também que nos espectros obtidos houve a formação de hidrocarbonetos, tais como alcanos, alquenos, aromáticos e compostos oxigenados como cetonas, ácidos carboxílicos aldeídos, ratificados pelas análises cromatográficas.



Figura 4.26-Espectro de Infravermelho dos produtos líquidos com variação da porcentagem de catalisador

No geral observa-se que a reação de craqueamento termocatalítico com óleo de palma bruto em escala piloto apresentou resultados satisfatórios quando comparada com resultados da literatura, destacando-se o experimento com 10% de carbonato de cálcio na temperatura de operação de 440°C, o qual apresentou um baixo índice de acidez (23,30 mgKOH/g) e um alto rendimento em produto líquido orgânico (76,60 %), evidenciando eficiência na reação secundária do craqueamento, através da desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário via reação de descarboxilação e descarbonilação, o qual é confirmado através da análise cromatográfica, com uma quantidade em hidrocarbonetos de 63,34% e compostos oxigenados de 36,66%, fato que corrobora a utilização da matéria-prima óleo de palma bruto e a eficiência da utilização do catalisador com 10% de carbonato de cálcio. É

importante ressaltar que a maioria dos experimentos verificados na literatura sobre craqueamento termocatalítico de óleos vegetais são desenvolvidos em escala de bancada ou semi-piloto, sendo importante a realização dos experimentos obtidos em escala piloto.

4.6 RESULTADODO ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

Para o estudo do comportamento reacional ao longo do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto, foram considerados os três experimentos com variação da porcentagem do catalisador carbonato de cálcio (10; 7,5 e 5 % de CaCO₃), na temperatura de craqueamento de 440 °C.O estudo do comportamento consistiu na coleta das amostras para os respectivos experimentosem intervalos regulares de 10 minutos, totalizando oito amostras,a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado.

4.6.1 Experimento com 10 % de CaCO₃

Na Tabela 4.22 estão os resultados das características físico-químicas referentes às oito amostrascoletadas em intervalos de 10 em 10 minutos até 80 minutos, a partir da temperatura inicial de craqueamento para o experimento com 10 % de CaCO₃ objetivandoo estudo do comportamento ao longo do processo de craqueamento.

	Tempo (minutos)							
Características	10	20	30	40	50	60	70	80
Índice de acidez	16,0	26,6	72,16	98,61	135,8	126,8	116,7	79,44
(mg KOH/g)								
Índice de	1,46	1,46	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Refração								
Índice de	176,6	166,0	116,3	122,9	156,5	149,4	128,8	91,70
saponificação								
(mg KOH/g)								
Viscosidade	31,85	27,45	7,27	7,26	8,61	9,08	8,41	6,19
(cSt)								
Densidade	0,89	0,89	0,85	0,84	0,86	0,86	0,85	0,86
(g/cm^3)								
Corrosividade	*	*	1a	1a	*	1a	*	1a
Ponto de Fulgor	*	*	42	171	*	60	*	73
mín(°C)								

Tabela 4.22-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento com 10 % de CaCO₃.

* A quantidade de amostra foi insuficiente para a realização das análises.

De acordo com a Tabela 4.22 o parâmetro índice de acidez apresentou um valor de aproximadamente 16 mgKOH/g nos 10 minutos iniciais da reação de craqueamento, sendo que no decorrer do processo o índice de acidez tornou-se crescente, decrescendo apenas nos tempos de70 e 80 minutos, provavelmentea quantidade de espécies acidas foi aumentada durante a quebra das moléculas de triglicerídeos e o catalisador carbonato de cálcio talvez não tenha atuado no processo de desoxigenação nos tempos de 20 até 60 minutos, pois a quantidade de espécies acidas foram aumentadas neste intervalo.NaFigura 4.27 pode-se verificar que a amostra de 80 minutos foi coletada na temperatura de 395 °C, ou seja, após a coleta da amostra a reação de craqueamento ainda prosseguiu até a temperatura de 440°C, o que implica que provavelmente as quantidade de catalisador utilizadaatuou no final do processo de craqueamento.Fato este que mostra a demora da atuação do catalisador com 10% de carbonato de cálciono que se refereàs transformações sofridas pela matéria prima durante os tempos iniciais da reação de craqueamento termocatalítico.

De acordo com os resultados da Tabela pode-se verificar que até os 20 minutos os resultados da viscosidade e densidade foram elevados, provavelmente se deve a formação inicial de ácidos carboxílicos, devido à intensa reação de craqueamento primário, a qual corresponde à quebra molecular e não a reação secundária, a qual corresponde à desoxigenação destas novas moléculas.

Com relação aoíndice de saponificação observa-se uma variação com relação ao tempo, evidenciando o comportamento instável deste parâmetro durante o processo de craqueamento. Quanto ao ponto de fulgor nota-se que as amostras as quais foram realizadas esta análise ficaram de acordo com a norma para diesel de petróleo. Os parâmetros de índice de refração e corrosividade permaneceram constantes com o tempo, o mesmo verificado em Mâncio *et al.*, (2012).De acordo com os resultados verifica-se que no decorrer do processo de craqueamento ocorre uma variação de algumas características físico-químicas do produto líquido orgânico.



Figura 4.27-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de craqueamento do PLO com 10 % CaCO₃

A Figura 4.28 apresenta os espectros de infravermelho das oito alíquotas coletadas em intervalos e 10 minutos durante o processo de craqueamento termocatalítico. Comparando os espectros obtidos das oito amostras coletadas durante o processo de craqueamento termocatalítico observou-se que todas apresentamabsorbâncias em praticamente as mesmas regiões do espectro, com intensidades variadas. Isso leva a concluirque durante a cinética reacional, há formação dos mesmos compostos majoritários, mas em diferentesproporções. Pode-se observar
também que em cada espectro obtido das oito cinéticas reacionais docraqueamento termocatalítico ocorre variação da intensidade relativa do pico referente às bandas 1722,43 e 1714,71cm⁻¹ relacionada à quantidade de ácidos carboxílicos, referente ao estiramento C=O. Analisando osespectros da cinética reacional do processo de craqueamento termocatalítico verificou-se a vibração na região de2850 a 2930 cm⁻¹, correspondente a formação de alcanos, banda de 723,21 cm⁻¹ referente à presença de alquenose aromáticos. Segundo Oliveira (2011), o estreitamento na faixa do espectro entre 2500 e 3500 cm⁻¹, evidencia adiminuição de compostos oxigenados e a formação de hidrocarbonetos.



Figura 4.28-Infravermelhos das amostras coletadas durante o craqueamento termocatalítico com 10% de CaCO₃

4.6.2 Experimento com 7,5 % de CaCO₃

Na Tabela 4.23 estão os resultados das características físico-químicaspara as oito amostras coletadas de 10 em 10 minutos até 80 minutos para o experimento com 7,5% de CaCO₃.Os resultados dos parâmetros índice de refração e corrosividade se mantiveram constantes ao longo do tempo, fato este verificado em Mâncio *et al.*,

(2012), Abreu, (2013) e Santos (2013). Com relação à densidade os resultados foram praticamente constantes ao longo do processo, ressaltando-se apenas o resultado de 0,91 g/ cm³ nos 10 minutos iniciais, o mesmo ocorrido em Eid *et al.*, (2012). Observou-se que somente as densidades das amostras coletadas no final do processo (70 e 80 minutos) se enquadraram a norma da ANP Nº 65 para diesel de petróleo.Quanto ao ponto de fulgor observou-se que os resultados das amostras estão consoantes com a norma para diesel de petróleo, evidenciando a ausência de frações leves, indicando que as amostras apresentam baixa inflamabilidade. Os resultados da viscosidade apresentaram um decréscimo significativo a partir dos 50 minutos variando de 11,91 a 5,01 cSt.Na Tabela verifica-se claramente que o índice de saponificação e o índice de acidez estão correlacionados, pois ambos apresentam o mesmo comportamento ao longo do processo.O índice de acidez apresentou um descrecimo, a partir dos 20 minutos de reação,no entanto, apenas nos tempos de 70 e 80 minutos houve uma redução significativa da acidez de 23,31 e 5,88 mgKOH/g, respectivamente, provavelmente, devido a quebras dos acidos graxos por meio da descarboxilação e da descarbonilação.

		Tempo (minutos)							
Características	10	20	30	40	50	60	70	80	
Índice de acidez	128,9	154,9	132,3	121,9	97,70	61,74	23,61	5,88	
(mg KOH/g)									
Índice de	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,46	1,455	1,46	
Refração									
Índice de	151,8	148,4	142,6	73,16	43,92	24,23	20,71	13,76	
saponificação									
(mg KOH/g)									
Viscosidade	9,34	10,53	10,60	11,74	11,91	8,97	5,79	5,01	
(cSt)									
Densidade	0,87	0,91	0,87	0,87	0,87	0,86	0,85	0,85	
(g/cm^3)									
Corrosividade	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	
Ponto de Fulgor	52 5	73	90	102	116	94	50	38	
mín(°C)	52,5	15	20	102	110	74	20	50	

Tabela 4.23-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento com 7,5 % de CaCO3

Na Figura 4.29 estão os resultados dos parâmetros índice de acidez em função do tempo e da temperatura referente as oito amostras coletadas em intervalos de 10 em 10 minutos, a partir da temperatura inicial de craqueamento de 360 °C. De acordo com aFigura 4.29verificou-se um aumento do índice de acidez nos 20 minutos iniciais,

entretanto, a partir dos 30 minutos ocorreu um decréscimo destes parâmetros ao longo do tempo do processo de craqueamento. O parâmetro índice de acidez apresentou um valor de 154,98 mgKOH/g nos 10 minutos da cinética reacional, apresentando uma redução nos 20 minutos (128,89 mgKOH/g) e nos 30 minutos aumentou para 132,28 mgKOH/g. O decréscimo do índice de acidez ocorreu de 132,28 mgKOH/g (30 minutos) a 5,88 mgKOH/g (80 minutos). Este fato expressa a redução da quantidade de espécies acidas durante a quebra das moléculas de triglicerídeos, evidenciando a eficiência do catalisador carbonato de cálcio noprocesso de desoxigenação ao longo do processo de craqueamento termocatalítico.



Figura 4.29-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de craqueamento do PLO com 7,5 % CaCO3

A Figura 4.30 apresenta os espectros de infravermelho das oito amostras coletadas durante o processo de craqueamento termocatalítico. Comparando os espectros de infravermelho das oito amostras verifica-se que todas apresentam bandas com número de onda em praticamente as mesmas regiões dos espectros, porém com intensidades variadas, ou seja, há indicação da formação dos mesmos compostos majoritários, mas em diferentes proporções. Nos espectros de infravermelho das amostras de 10 a 80 minutos, observa-se que a banda de deformação axial de C=O relacionada aos ácidos carboxílicos variaram de 1711,06 e 1715,59cm⁻¹, apresentando intensidades diferentes, coerentes com os resultados quantitativos do índice de acidez.

Outro fato que evidencia os ácidos carboxílicos é a banda muito larga e intensa entre 3300 cm^{-1} e 2500 cm⁻¹ referente àabsorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos, a qual foi observada nas amostras de 10 a 60 minutos, ratificando a quantidade de ácidos graxos encontrados com o índice de acidez. Em contrapartida, o estreitamento na faixa do espectro entre 2500 e 3500 cm⁻¹, foram observados nas amostras coletadas em 70 e 80 minutos, corroborando a diminuição de compostos oxigenados. Nos espectros foram verificadas bandas aproximadamente na região de 2850 a 2930 cm⁻¹, correspondentes à formação de alcanos, bandas entre 1448,88 e 1465,32 cm-1 referente à presença de CH_{2 e} bandas entre 708,87 e 735,21 cm⁻¹referentes à presença de alquenose aromáticos.



Figura 4.30-Infravermelhos das amostras coletadas durante o craqueamento termocatalítico com 7,5% de CaCO3

4.6.3 Experimento com 5 % de CaCO₃

A Tabela 4.24 mostra o comportamento reacional em função do tempo de reação, referente ao experimento com 5 % de CaCO₃. Pode-se observar que mediante as condições operacionais adotadas,à medida que o tempo de residência aumenta dentro do

reator de leito agitado, o comportamento no que tange as propriedades físico-químicas de índice de acidez e índice de saponificação sofre um decréscimo a partir dos 30 minutos, evidenciando uma ação catalítica do carbonato de cálcio após este tempo, no que tange a desoxigenação das novas moléculas formadas após o craqueamento primário.

Osparâmetros de viscosidade, densidade, índice de refração e corrosividade não sofreram modificações significativas durante o tempo de residência dentro do reator. Quanto ao ponto de fulgor os resultados se enquadraram dentro das especificações da ANP (2011), que estipula o mínimo de 38°C para o ponto de fulgor, desta forma, as amostras coletadas apresentaram hidrocarbonetos de cadeias longas.

Tabela 4.24-Características físico químicas das amostras coletadas para o experimento com 5 % de CaCO₃.

	Tempo (minutos)							
Características	10	20	30	40	50	60	70	80
Índice de acidez (mg KOH/g)	109,7	120,1	144,2	140,2	134,6	118,4	97,0	25,4
Índice de Refração	1,45	1,453	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,46
Índice de	137,8	139,1	152,8	151,6	139,0	127,6	107	35,0
saponificação (mg KOH/g)								
Viscosidade (cSt)	8,17	8,65	9,23	8,42	8,77	9,67	9,30	7,54
Densidade(g/cm ³)	0,87	0,87	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,85
Corrosividade	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Ponto de Fulgor	64	74	65	64	74	76	93	75
(°C)								

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram a variação do índice de acidez ao longo do tempo com a massa de PLO coletada e com a temperatura em que as amostras foram coletadas, respectivamente. É importante ressaltar que as massas coletadas de PLO apenas foram retiradas para este experimento, em função da dificuldade da coleta das amostras, visto que a presença de acroleina prejudicava o experimento. De acordo com os Gráficos à medida que o tempo, a massa de PLO e a temperatura de reação avançam é possível observar uma redução do índice de acidez a partir dos 30 minutos.



Figura 4.31-Índice de acidez e massa de PLO coletada ao longo da reação de craqueamento com 5 % CaCO3



Figura 4.32-Índice de acidez e temperatura em função do tempo ao longo da reação de craqueamento do PLO com 5% CaCO₃

A Figura 4.33 mostra a evolução do índice de acidez em função do tempo de reação para os três experimentos com variação da porcentagem de catalisador (10; 7,5 e 5% de CaCO₃). Observa-se que os experimentos com 7,5 e 5% de CaCO₃apresentaram um decréscimo do índice de acidez a partir dos 20 e 30 minutos, respectivamente, apresentando uma ação catalítica imediata, principalmente no que tange a reação secundária do craqueamento, entretanto, o experimento com 10% deCaCO₃ apresentou

uma redução a partir dos 60 minutos, provavelmente o catalisador com 10 % não foi eficiente nos tempos iniciais, demostrando que nesse intervalo de tempo à predominância do craqueamento primário, o qual pode ter ocorrido devido a maior quantidade de material no reator, reduzindo o tempo de contato dos produtos gerados na primeira etapa do craqueamento com o catalisador, visto que os gases gerados eram imediatamente destinados ao condensador.



Figura 4.33-Índice de acidez em função do tempo para os três experimentos

4.7 ESTUDOS COMPARATIVOS DOS PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO

4.7.1 Estudo comparativo dos processos em escala de bancada e semi-piloto.

A Tabela 4.25 apresenta um estudo comparativo dos resultados referentes aos processos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma(*Elaeis guineensis*) neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala bancada, utilizando como catalisador carbonato de cálcio, a uma temperatura de 430°C.

Parâmetros	Escala de	Escala
do Craqueamento	Bancada	Semi-Piloto
Óleo	Palma neutralizada	Palma neutralizada
Catalisador	10 % CaCO ₃	10 % CaCO ₃
Temperatura do processo (°C)	430	430
Índice de Acidez (mgKOH/g)	52,07	28,45
Temperatura inicial de Craq.(°C)	337	336
Tempo inicial de Craqueamento (min)	24	28
Tempo total do processo	1h 28 min	1h 26min
Produto líquido (%)	79,96	68,34
Resíduo (%)	6,67	22,06
Gás (%)	13,36	6,86
Água residual (%)	-	2,74

 Tabela 4.25- Parâmetros Operacionais do Craqueamento utilizando óleo de palma em

 escala de bancada e semi-piloto

Ao analisar os dados obtidos nos procedimentos experimentais de craqueamento termocatalítico do óleo de palma neutralizado em escala de bancada e semi-piloto, observou-se que os parâmetros operacionais, tais como,temperatura inicial de craqueamento, tempo inicial de craqueamento e tempo total do processo não apresentaram variações significativas com o tamanho das unidades, entretanto, com relação ao rendimento a unidade em Escala Semi-Piloto apresentou um rendimento de 68,34 % menor que o craqueamento em Escala bancada, o qual apresentou um rendimento de 79,96 %, este fato pode ter ocorrido devido ao tamanho da Unidade Semi-Piloto, a qual apresenta geometria mais complexa quando comparada com o equipamento em Escala Laboratorial. De acordo com os resultados a quantidade de resíduo influencia no rendimento final do produto, ou seja, quanto maior o rendimento realizado em Escala Semi-Piloto apresentou melhores resultados em termos de índice de acidez, viscosidade e índice de saponificação, quando comparado com o realizado em Escala Laboratorial.

A Tabela 4.26 apresenta um estudo comparativo dos resultados referentes aos processos de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti em Escala Semi-Piloto e Escala de bancada, utilizando o catalisador carbonato de cálcio, a uma temperatura de 420°C.De acordo com os resultados o rendimento de produto líquido em escala de bancada foi inferior ao obtido em escala semi-piloto, diferente do que ocorreu no craqueamento do óleo de palma.

Ao analisar os dados obtidos nas escalas de bancada e semi-pilotoquanto à geração de subprodutos como os resíduos sólidos e os resíduos gasosos, nota-se que o experimento na unidade de bancada gerou um percentual maior de resíduo sólido e gás, correspondendo a 28,57% e 12,62 % quando comparado com o experimento em escala semi-pilotoque apresentou resultados de 22,05e5,42 %, para resíduo e gás, evidenciando que a quantidade de resíduo influencia no rendimento final do produto, visto que o maior rendimento em PLO apresentou a menor quantidade de resíduo.

Quanto aos resultados dos parâmetros de processo, temperatura e tempo inicialde craqueamento, verifica-se que na escala semi-piloto os resultados foram melhores que na escala de bancada, apesar da geometria mais complexa da escala semipiloto.De um modo geral os resultados experimentais obtidos em escala semi-piloto apresentaram uma boa reprodutibilidadedos dados em escala de bancada, seja em termos dos parâmetros do processo, como em quantidade de produto líquido produzido, principalmente com a utilização do óleo de buriti com matéria-prima no processo de craqueamento termocatalítico.

Parâmetros	Escala de	Escala
de	Bancada	Semi-Piloto
Processo		
Óleo	Buriti Neutro	Buriti Bruto
Catalisador	10 % CaCO ₃	10 % CaCO ₃
Temperatura de craqueamento (°C)	420	420
Temperatura inical de craqueamento	398	346
(°C)		
Tempo inicial de craqueamento	34	25
(min)		
Tempo total do processo	53	1h47
Resíduo (%)	28,57	22,05
Gás (%)	12,62	5,42
Água residual (%)	-	2,00
Rendimento PLO (%)	58,8	70,52
Índice de Acidez (mgKOH/g)	58,55	28,40

Tabela 4.26-Parâmetros Operacionais do Craqueamento termocatalítico utilizando óleo

 de buriti em escala de bancada e semi-piloto.

4.7.2 Estudo comparativo dos processos em escala semi-piloto e piloto.

A Tabela 4.27 apresenta um estudo comparativo dos parâmetros operacionais referentes aos processos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma(*Elaeis guineensis*)bruto em escala semi-piloto e escala piloto, utilizando como catalisador carbonato de cálcio, a uma temperatura de 430°C.

Com relação ao rendimento, observou-se que o craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto apresentou maior rendimento quando comparado com o craqueamento termocatalítico em escala piloto, o qual foi verificado em estudos realizado por Cruz *et al.*; (2011) e Santos (2013).Este fato pode ser justificadopelo aumento da complexidade da transferência de massa e energia na escala piloto, a qual apresenta geometria mais complexa quando comparada com o equipamento em escala semi-piloto, além da otimização daunidade piloto.Desta forma, estes fatores teriam contribuído para uma menor eficiência do processo em escala piloto, seja em termos de rendimento, parâmetros do processo, como na qualidade do produto final.

Observa-se ainda que o percentual da fração gasosa formada foi elevada para os dois testesde craqueamento, principalmente para a escala piloto. Uma alternativa para as frações gasosas geradas no processo seria a reutilização para o aquecimento do reator usado noprocesso de craqueamento termocatalítico, reduzindo o custo energético desse processo.

Nota-se que o experimento realizado em escala semi-piloto provavelmente foi mais eficaz na redução de compostos oxigenados, apresentando índice de acidez de 12,67 mgKOH/g quando comparado com o índice de acidez de 23,30 mgKOH/g obtido em escala piloto, no entanto, para ratificar a desoxigenação seria necessário realizar uma analise cromatográfica do produto líquido, uma vez que a desoxigenação esta relacionada com a quantidade de carbonilas presentes e não com o baixo valor de acidez, pois outros compostos oxigenados tais com os álcoois e cetonas, aumentam a acidez do PLO.

De acordo com os resultados dos experimentos realizados nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto pode-se concluir positivamente em relação ao estudo da elevação de escala na produção do PLO, visto que ocorreu uma similaridade e reprodutibilidade em relação aos dados obtidos.

Parâmetros	Escala Somi Diloto	Escala Bilata
do Craqueamento	Sellii-Piloto	Flioto
Ôleo	Palma bruto	Palma bruto
Catalisador (10 %)	CaCO ₃	CaCO ₃
Temperatura do processo (°C)	430	430
Índice de Acidez (mgKOH/g)	12,67	23,30
Temperatura inicial de Craq.(°C)	333	317
Tempo inicial de Craq. (min)	30	2h 23min
Tempo total do processo	55min	4h 35min
Produto líquido (%)	68,48	56,14
Gás (%)	17,33	23,54
Resíduo (%)	14,19	20,32

Tabela 4.27-Parâmetros Operacionais do Craqueamento em escala Semi-Piloto e piloto

4.8 RESULTADOS DA DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

O processo de destilação em escala de bancada foirealizado para4 (quatro) experimentos obtidos do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto, objetivando a obtenção de frações (Figura 4.34) correspondentes a faixa de gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C), de acordo com as faixas de temperatura descrita na literatura (THOMAS *et al.*, 2001; SZKLO e ULLER, 2008).



Figura 4.34-Frações Destiladas nas faixas de (40-400 °C)

A Figura 4.35mostra os rendimentos das frações destiladas para amostras de quatro produtos líquidos obtidos do craqueamento termocatalítico em escala piloto.

Como observado graficamente à faixa correspondente à gasolina e querosene apresentaram menores rendimentos, no entanto poderiam ser utilizadas como fonte de energiaem pequenos reatores de craqueamento em propriedades agrícolas, diminuindo o consumo de energia do processo. Estas frações também evidenciaram a presença de hidrocarbonetos leves, o qual foi corroborado pelas analises cromatográficas. As faixas correspondentes ao diesel leve e pesado apresentaram maiores rendimentos, fato que valida oobjetivo inicial deste trabalho de utilizar o PLOcomo substituto ao óleo diesel derivado do petróleo, o qual se encontra de acordo com resultados da literatura tais como (RODRIGUES, 2007; SANTOS, 2013; ABREU, 2013 e MOTA, 2013).



Figura 4.35-Rendimento das frações destiladas para os experimentos em escala piloto

As Tabelas 4.28 e 4.29 apresentam o balanço de massa para as frações correspondentes aos experimentos com 10% de CaCO₃ nas temperaturas de 430 e 440 °C. A partir dos resultados verificou-se que o sistema de fracionamento dos biocombustíveis brutos proporcionaram rendimentos de frações líquidas em média de41,43 %, também se pode constatar maior percentual de resíduo líquido e menores percentuais de produtos gasosos não condensáveis. Os balanços de massa para as frações destiladas correspondentes aos outros experimentos estão apresentados no Anexo D.

Amostras	Produto10 % CaCO3 (430 °C)	Rendimento (%)
Craqueado líquido (g)	650	-
Frações líquidas totais	312,87	48,13
Gasolina (40 175 °C)	9,58	1,47
Querosene (175-235 °C)	34,52	5,31
Diesel leve (235-305 °C)	99,33	15,28
Diesel Pesado (305-405 °C)	169,44	26,06
Resíduo líquido	269,35	41,43
Gases não condensáveis	67,83	10,43

Tabela 4.28-Balanço de massa para as frações destiladas do experimento com 10 % CaCO₃ na temperatura de 430 °C

Tabela 4.29-Balanço de massa das frações destiladas para o experimento com 10 % CaCO₃ na temperatura de 440 °C

	Produto 10 % CaCO3	Rendimento (%)
Amostras	(440 °C)	
Craqueado líquido (g)	700	-
Frações líquidas totais	243,22	34,74
Gasolina (40 175 °C)	2,25	0,32
Querosene (175-235 °C)	15,65	2,23
Diesel leve (235-305 °C)	107,10	15,30
Diesel Pesado (305-405 °C)	118,22	16,88
Resíduo líquido	395,80	56,64
Gases não condensáveis	60,98	8,73

A Tabela 4.30 apresenta as temperaturas de fracionamento das faixas correspondentes à gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, evidenciando que a temperatura de saída das frações destiladas foram superiores as faixas iniciais correspondentes a cada fração. Com relação à temperatura final do processo, verificouse que os experimentos não alcançaram a temperatura final de 400 ° C, correspondendo à faixa do diesel pesado, em virtude da formação de parafina.

	10 %	5 %	7,5 %	10 %
Características	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
	(430 °C)	(440 °C)	(440 °C)	(440 °C)
Temperatura saída	160	156	177	171
Gasolina				
Temperatura saída	195	195	180	187
Querosene				
Temperatura saída	245	249	240	246
Diesel leve				
Temperatura saída	307	311	310	310
Diesel pesado				
Temperatura saída	-	354	360	-
parafina				
Temperatura final do	389	360	365	385
processo				
Tempo total de	2h 30 min	2 h 10 min	1h 36 min	2 h 8 min
destilação				

Tabela 4.30-Temperatura de saída das frações destiladas

A Tabela 4.31 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas das frações correspondentes às faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado do Experimento (T=430 °C; 10 % CaCO₃). Ao analisar os parâmetros de índice de acidez verifica-se que a fração correspondente à gasolina apresenta um valor baixo ao comparado com as outras faixas de destilação, o qual pode ser justificado pela presença de ácidos graxos livres em menores quantidades nessas frações.

Observou-se que as frações nas faixas de diesel leve (235–305°C) ediesel pesado (305–400 °C) apresentaram aumento de densidade e viscosidade cinemática, fato o qual é esperado em virtude do diesel ser formado por hidrocarbonetosconstituídos de 18 a 25 átomos de carbonos (THOMAS *et al.*, 2001), portanto sendo considerado um combustível mais "pesado" do que a gasolina.

O parâmetro viscosidade mostrou-se abaixo do especificado pela ANP para as três primeiras frações obtidas no processo de destilação, estando de acordo com a norma a fração correspondente ao diesel pesado (305–400°C) e com valor superior ao estabelecido pela mesma norma o rafinado, provavelmente causado pela quantidade de ácidos graxos livres arrastados no processo de destilação, sendo que nas frações correspondentes à gasolina, querosene e diesel leve, a quantidade de espécies ácida foi menor em relação ao produto rafinado, colaborando para um menor valor da viscosidade.

Com relação aos parâmetros de corrosividade e ponto de fulgor verifica-se que às frações nas faixas semelhantes ao óleo diesel e o resíduo da destilação apresentaram resultados consoantes com o estabelecido pela norma para diesel de petróleo. A retirada dos hidrocarbonetos leves promoveu o aumento do ponto de fulgor nas faixas mais pesadas, evidenciando menores quantidades de compostos voláteis nessas frações. Nas frações da gasolina (40-175°C) e do querosene (40-175°C) não foi possível realizar a análise de ponto de fulgor em virtude da quantidade mínima de amostra.

Tabela 4.31-Características físico-químicas das frações destiladas para o experimento com 10 % CaCO₃ na temperatura de 430 °C

Características		Faixas de Destilação						
-	(40-175°C)	(175-35°C)	(235-305°C)	(305-400°C)	Destilação			
Índice de Acidez (mg KOH/g)	13,68	33,10	25,34	26,13	32,68			
Índice de Refração	1,38	1,418	1,43	1,44	1,46			
Indice de Saponificação (mg KOH/g)	30,25	54,06	31,34	193,21	*			
Viscosidade (cSt)	0,806	0,957	1,35	3,55	38,24			
Densidade (g/cm^3)	*	0,75	0,78	0,82	0,89			
Corrosividade	*	1a	1a	1a	1a			
Ponto de Fulgor(min) (°C)	*	*	44	53	118			

*Não foi possível a realização das analises devido à quantidade da amostra

A Figura 4.36 mostra os espectros do infravermelho das frações destiladas entre as faixas de 40 a 400 °C do Experimento com10 % de CaCO₃ na temperatura de 430 °C, afim de evidenciar as absorbâncias dos compostos presentes nas mesmas.

Os espectros de infravermelho obtidos apresentaram bandas fortes nas faixas de 1711,82 cm⁻¹, indicando a presença de ácidos graxos livres e cetonas para as frações destiladas, diferenciando em termos de intensidade das bandas. Dentre as frações destiladas, a que apresentou a menor intensidade de ácidos graxos foi à fração da gasolina, coerente com os resultados quantitativos do índice de acidez. Nos espectros observa-se que em todas as frações houve a formação de hidrocarbonetos, tais como alcanos e alquenos. A região entre 3.000 a 2.840 cm⁻¹características de vibração de deformação axial de C-H corresponde à função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos. As bandas próximas de 1450 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, correspondentes à deformação angular assimétrica e simétrica em CH₃, respectivamente(SILVERSTEIN *et*

al, 2006).As fraçõesapresentarambandas em aproximadamente 2350 cm⁻¹ e características do CO₂na fase gasosa. Os alquenos foram identificados na banda de 906 cm⁻¹ referentes aos estiramentos C–H de alcenos monossubstituídos.Nos espectros das frações destiladas também foi identificada a banda em 725,80 cm⁻¹, a qualesta compreendida entre 675-900 cm⁻¹ correspondendo a deformação angular fora do plano de C-H, ressaltando que a presença de bandas fortes nesta região indica geralmente que a estrutura contém anéis aromáticos.



Figura 4.36-Infravermelho para a frações destiladas do Experimento do experimento (T=430 °C; 10 % CaCO₃)

Na Tabela 4.32 estão os resultados das analises físico-químicas para as frações destiladas do experimento com 10 % CaCO₃ na temperatura de 440 °C. Ao analisar os resultados após o fracionamento do PLO, observou-se que o índice de acidez foi menor

para as frações nas faixas de (40-175 °C) e (175-235 °C), em relação às faixas de (235-305 °C) e (305-400 °C), provavelmente o processo de destilação em temperaturas mais elevadas ocasionou o arraste em maiores quantidades dos ácidos graxos livres presentes no PLO, fato observado no resíduo obtido da destilação.

O parâmetro viscosidade mostrou-se baixo para as faixas iniciais de temperatura (40-175 °C); (175-235 °C) e (235-305 °C), não concordante com a norma da ANP para diesel de petróleo, entretanto é importante ressaltar que a norma refere-se ao diesel de petróleo, logo as faixas de (235-305 °C) e (305-400 °C) são as faixas que mais se aproximam ao diesel. Desta forma, a faixa de (305-400 °C) provavelmente correspondente a faixa de diesel pesado enquadrou-se melhor no parâmetro viscosidade com um valor de 3,49 cSt, consoantes com o intervalo da ANP de 2-5 cSt. O resíduo da destilação apresentou um valor elevado para a viscosidade de 24,12 cSt, provavelmente causado pela quantidade de ácidos graxos livres presentes.

Os valores de corrosividade das frações destiladas e do resíduo da destilação estão consoantes com os parâmetros estabelecidos pela ANP para diesel de petróleo. Com relação ao ponto de fulgor observou-se que após o fracionamento do PLO nas faixas de (235-305 °C), (305-400 °C) e o resíduo da destilação apresentaram um aumento neste parâmetro,justificado pela menor presença de compostos voláteis em relação ao produto craqueado. No entanto, apenas o resíduo da destilação ficou de acordo com a norma supramencionada. Nasfaixas de destilação de (40-175°C) e (175-235 °C) não foram realizadas a análise de ponto de fulgor, em virtude da quantidade mínima da amostra. Em termos de rendimento, as frações de diesel leve e diesel pesado se mostraram mais satisfatórias.

]	Faixas de I) estilação (°C)		ANP
Características	40-175	175-235	235-305	305-400	 Resíduo da Destilação 	N° 65**
Índice de Acidez (mgKOH/g)	18,81	18, 95	22,95	25,33	22,70	-
Índice de Refração	1,36	1,402	1,435	1,454	1,531	-
Índice de saponificação (mg _{KOH} /g)	19,72	26.45	36,31	34,69	39,60	-
Viscosidade (cSt)	0,602	0,6155	1,34	3,49	24,12	2-5
Densidade (g/cm ³)	0,72	0,72	0,79	0,84	0,91	0,82- 0,88
Corrosividade Ponto de Fulgor (°C)	*	1 ^a *	1a 36	1a 32	1a 46	1a ≥38
Rendimento	0,32	2,23	15,30	16,88	-	-

Tabela 4.32-Resultados das características físico-químicas das frações destiladas do experimento com 10 % CaCO₃ na temperatura de 440 °C.

* Não foi possível a realização das analises devido à quantidade da amostra. ** Especificações de acordo com a resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011.

Na Figura 4.37estão representados os espectros dos infravermelhos para as frações destiladas do produto líquido orgânico, a fim de identificar os compostos presentes nos produtos. De acordo com as analises dos espectros de infravermelhos para as quatro frações obtidas observaram-se bandas entre as faixas 1713,70 e 1711,82 cm ⁻¹, indicando a presença do grupo C=O dos ácidos carboxílicos que ocorre em 1720-1706 cm ⁻¹. As bandas obtidas dos ácidos carboxílicos se diferenciaram em termos de intensidade, apresentando maior intensidade de ácidos carboxílicos às frações correspondentes as faixas de (235-305 °C) e (305 – 400 °C), concordantes com os resultados quantitativos do parâmetro índice de acidez de 22,95 e 25,33 mg KOH/g, respectivamente. Em contrapartida as frações destiladas com menor intensidade de ácidos carboxílicos foram às frações nas faixas de (40-175 °C) e (175- 235 °C), com resultados de índice de acidez de 18,81 e 18,95 mg KOH/g, respectivamente.

Em todas as frações houve a formação de hidrocarbonetos, tais como alcanos, correspondendo à deformação de C-H, os quais foram identificados em todas as frações, entre as faixas 2840,86-2927,41 cm⁻¹. Nos espectros de infravermelho de todas as

frações destiladas observou-se a banda entre 2351,61 e 2377,95 cm⁻¹ provavelmente correspondente ao CO₂ proveniente do ambiente, sendo esta banda menos acentuada nas frações pesadas (235-305 °C) e (305- 400 °C).As bandas de 1459,67- 1452,15 cm⁻¹ correspondem à deformação angular de CH₂, as quaisestão situadas entre a faixa de 1470-1430 cm⁻¹. As bandas entre 1390-1370 cm⁻¹ correspondem à deformação angular do CH₃. Os picos identificados em 712, 63 e 716,39 cm⁻¹ podem ser verificados para as amostras destiladas nas faixas de (235-305 °C) e (305-400 °C) que estão no intervalo de 675-900 cm⁻¹ correspondendo à deformação angular fora do plano de C-H. Os alquenos foram identificados na banda de 906 cm⁻¹ referentes aos estiramentos C–H de alcenos monossubstituídos. Por último, a banda de 665,59 cm⁻¹, correspondente à vibração de deformação angular de C-H, a qual foi visualizada para as amostras destiladas nas faixas de (40-175 °C) e (175-235 °C).



Figura 4.37-Infravermelho das frações nas faixas de temperatura de (40-400 °C)

A Figura 4.38 mostra os espectros de infravermelho das frações correspondentes ao diesel leve (235-305 °C) e diesel pesado (305-400 °C) obtidas do fracionamento de diferentes experimentos (430 e 440 °C) comparados com espectro do diesel de petróleo. Observa-se a presença de bandas comuns para os destilados nas faixas do diesel leve e pesado com o diesel de petróleo, tais como as bandas referentes à formação de hidrocarbonetos, como alcanos, correspondendo à deformação de C-H, os quais foram identificados em todas as frações,a banda por volta de 1460 cm⁻¹ característica de deformações angulares CH₂. Nos espectros de infravermelho das frações destiladas e do diesel de petróleo verificou-se a banda em aproximadamente 2350 cm⁻¹ provavelmente correspondente ao CO₂ proveniente do ambiente. Uma banda importante a ser observada é a banda de 1746 cm⁻¹ presente no espectro do diesel de petróleo, a qual esta diretamente envolvida com a adição de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo.



Figura 4.38-Comparação das frações do diesel leve e pesado com o diesel de petróleo

4.9 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA OS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS EM ESCALA PILOTO

Para realização das analises cromatográficas foram selecionados os experimentos realizados em escala piloto com variação da porcentagem de catalisador

carbonato de cálcio (5, 10 e 7,5 %). As análises cromatográficas acopladas a um espectro de massaspermitiram a identificação da composição dos produtos líquidos orgânicos, através de um banco de dados do software. A lista obtida em CG-MS foi cruzada com a lista obtida em CG-FID para a mesma amostra, permitindo assim a identificação e composição em porcentagem de cada amostra.

O cromatograma do produto obtido no processo de craqueamento termocatalítico com 10% de CaCO₃ esta apresentado na Figura 4.39, indicando um número elevado de substâncias presentes. O resultado do cromatograma confirma a presença de hidrocarbonetos, tais como parafinas, olefinas e naftenicos, além da presença de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados, como álcoois e cetonas.



Figura 4.39-Cromatograma do Experimento com 10% de CaCO₃ em escala piloto

A Tabela 4.33 mostra os picos que puderam ser identificados de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de3,431 a 25,165minutos.Observou-se que no PLO houve a formação de hidrocarbonetos na faixa de C₉-C₂₄, onde o percentual de carbonos na faixa de C₉-C₁₂ foi de 9,536 % e de C₁₃-C₂₄ de 53,804 %.

Picos	Tempo de	Composto	Fórmula	Composição
	Retenção (min)	-		(%)
1	3,431	Nonano	$C_{9}H_{20}$	1,295
2	3,931	Decano	$C_{10}H_{22}$	1,235
3	4,640	Undecano	$C_{11}H_{24}$	1,909
4	5,038	5-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	1,432
5	5,522	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	2,339
6	5,981	Ciclododecano	$C_{12}H_{24}$	1,326
7	6,507	Tridecano	$C_{13}H_{28}$	4,193
8	6,990	1-Trideceno	$C_{13}H_{26}$	2,711
9	7,519	Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	4,597
10	8,009	2-Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	6,245
11	8,525	Pentadecano	$C_{15}H_{22}$	8,454
12	9,001	1-Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	5,159
13	9,483	Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	3,116
14	9,720	Heptylcyclohexano	$C_{13}H_{26}$	2,440
15	9,952	1-Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	4,096
16	10,412	Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	3,969
17	10,631	8-Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	3,052
18	10,862	1-Heptadeceno	$C_{17}H_{36}$	1,830
19	14,905	2-Heptadecanone	$C_{17}H_{34}O$	12,156
20	15,458	3-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	3,767
21	16,389	Cyclotetracosane	$C_{24}H_{48}$	3,942
22	16,792	2-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	2,683
23	17,076	9-Octadecen-1-ol, (Z)-	$C_{18}H_{36}O$	4,783
24	18,213	1-Methylcyclooctanol -	$C_9H_{18}O$	1,430
25	19,645	7-Octadecanone	$C_{18}H_{36}O$	1,898
26	25,165	n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	9,944

Tabela 4.33-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 10% de CaCO3

Verificou-seque no PLO houve formação de hidrocarbonetos C₉, C₁₄ e C₁₅ o que reflete a composição em ácidos graxos do óleo de palma rico em ácido oléico (C18:1) e palmítico (C16:0). De acordo com a literatura (IDEM *et al.*, 1996, 1997; VONGHIA *et al.*, 1995; MAHER *et al.*, 2007) a partir do ácido oléico, é possível se obter hidrocarbonetos C₅, C₇ e C₉ a C₁₄ por quebra das ligações C – C beta (β) à insaturação, antes da desoxigenação, seguida por reações radicalares de disproporção, fissão beta (β) e condensação entre radicais de iguais (dimerização) ou diferentes número de átomos de carbono. Também pode ser obtido, por meio destas mesmas reações, C₆ e C₈ a C₁₃, após a desoxigenação do fragmento oxigenado decorrente da quebra das ligações beta (β) à insaturação da cadeia carbônica do ácido oléico.

Os Hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos também podem ser obtidos a partir dos fragmentos olefínicos oriundos da citada cisão da cadeia carbônica do ácido oléico. O ácido palmítico, por sua vez, permite, por apresentar cadeia carbônica saturada, a obtenção direta de hidrocarbonetos C_{15} a partir da sua desoxigenação. Segundo Alencar *et al.*, (1988) a presença de hidrocarbonetos naftênicos na composição dos biocombustíveis ocorrem devido à presença de insaturações dos acilglicerídeos que possibilitam reações de ciclização.

A Tabela 4.34 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados para o PLO com 10 % de CaCO₃, de acordo com os picos identificados no cromatograma da Figura 4.39 e a determinação quantitativa dos compostos (Tabela 4.33).Dentre os compostos identificados e quantificados estão, os parafínicos, naftênicos, olefínicos, ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois, os quais são os principais componentes presentes no diesel de petróleo, segundo Szklo (2008) e Farah, (2012).Analisando os resultados dos compostos presentes no PLO, verificaramse maiores porcentagens de hidrocarbonetos (63,34%) e menores porcentagens de compostos oxigenados (36,66%).Portanto, o resultado da composição do PLO utilizando 10 % de CaCO₃apresentou resultados promissores no que concerne a desoxigenação do produto do craqueamento. Desta forma, pode-se constatar que ocorreu uma maior decomposição das espécies ácidas formadas na primeira etapa do craqueamento, o que é feito via reações de descarboxilação e descarbonilação (VONGHIA *et al.*, 1995).

Compostos	Composição (%) PLO 10% CaCO3	
Parafinas	31,107	
Olefinas	24,525	
Naftênicos	7,708	
Total de Hidrocarbonetos	63,34	
Acidos graxos	9,944	
alcoois	6,213	
cetonas	20,504	
Total de Compostos oxigenados	36,66	

Tabela 4.34-Composição (%) dos produtos presentes no PLO com 10% de CaCO₃

A Tabela 4.35 mostra os compostos que foram identificados no PLO com 7,5% de CaCO₃, observando o tempo de retenção de cada composto, os quais foram detectados no espectrômetro de massa e identificados de acordo com a similaridade no banco de dados do softwareutilizado na análise cromatográfica.

Picos	Tempo de	Composto	Fórmula	Composição
	Retenção (min)			(%)
1	3.115	octane	C_7H_{14}	0,457
2	3.429	nonane	$C_{9}H_{20}$	0,713
3	3.929	decane	$C_{9}H_{20}$	0,684
4	4.639	undecane	$C_{11}H_{24}$	0,848
5	5.038	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,703
6	5.523	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	1,339
7	5.981	Cyclododecane	$C_{12}H_{24}$	0,733
8	6.509	tridecane	$C_{13}H_{28}$	2,421
9	6.991	1-Tridecene	C13H26	1,808
10	7.524	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	3,668
11	8.011	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	3,219
12	8.530	Pentadecane	$C_{15}H_{22}$	5,787
13	9.002	1-Pentadecene	C15H30	2,396
14	9.486	Hexadecane	C1 ₆ H ₃₄	1,811
15	9.722	2-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	1,327
16	9.955	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	1,803
17	10.415	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	2,249
18	10.635	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	2,023
19	10.866	Acetic acid, chloro-,		0,952
		hexadecyl ester	$C_{18}\Pi_{35}CIO_{2}$	
20	10.971	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	0,847
21	11.501	5-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	0,955
22	14.574	Nonanoic acid	$C_{9}H_{18}O_{2}$	1,623
23	14.902	2-Heptadecanone	$\underline{C}_{17}\underline{H}_{34}\underline{O}$	4,188
24	15.363	n-Decanoic acid	$\underline{C}_{10}\underline{H}_{20}\underline{O}_2$	5,091
25	15.464	3-Octadecanone	$\underline{C}_{18}\underline{H}_{36}\underline{O}$	3,142
26	16.407	Cyclotetracosane	$C_{24}H_{48}$	8,065
27	16.795	2-Nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	0,872
28	17.076	9-Octadecen-1-ol, (Z)-	$C_{18}H_{36}O$	1,165
29	18.731	6-Octadecenoic acid	$\underline{C}_{18}\underline{H}_{34}\underline{O}_{2}$	14,516
30	19.112	1,19-Eicosadiene	$C_{20}H_{38}$	5,615

Tabela 4.35-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 7,5% de CaCO3

O cromatograma referente ao PLO com 7,5 % de CaCO₃ esta apresentado na Figura 4.40, indicando que o tempo de retenção variou de 3,115 a 25,078 minutos, com formação de hidrocarbonetos na faixa de C₇-C₂₄, onde o percentual de carbonos na faixa de C₇-C₁₂ foi de 5,477 % e de C₁₃-C₂₄ de 43,994 %, evidenciando a presença de hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas, sendo predominante os hidrocarbonetos de cadeia longa.



De acordo com os picos identificados no cromatograma representado na Figura 4.40, determinou-se quantitativamente os compostos presentes no PLO com 7,5% de CaCO₃. A Tabela 4.36 mostra o percentual em hidrocarbonetos parafínicos, naftenicos e olefinicos e dos compostos oxigenados,sendo os percentuais totais de hidrocarbonetos e oxigenados de 49,471 e 50,53%, respectivamente.Desta forma, observa-se que o PLO com 7,5% de CaCO₃apresentoumais compostos oxigenados, principalmente os ácidos carboxílicos, os quais representam 41,163% da composição do PLO, evidenciando que o catalisador nesta porcentagem não se mostrou eficiente no que tange a descarbonilação, uma vez que houve uma formação elevada de ácidos carboxílicos, que são os principais responsáveis pela elevada acidez dos biocombustíveis, assim como do diesel de petróleo. Segundo Farah, (2012) os compostos oxigenados ocorrem no petróleo em formas complexas, como ácidos carboxílicos, principais responsáveis pela acidez do petróleo e podendo ainda ocorrer formas não acidas como ésteres e cetonas.

Compostos	Composição (%) PLO 7,5%CaCO3
Parafinas	19,977
Olefinas	20,696
Naftênicos	8,798
Total de Hidrocarbonetos	49,471
Acidos graxos	41,163
alcoois	1,165
cetonas	8,202
Total de Compostos oxigenados	50,53

Tabela 4.36-Composição (%) dos produtos presentes no PLO com 7,5% de CaCO₃

O cromatograma do PLO com 5% de CaCO₃ (Figura 4.41), indica um número elevado de substâncias presentes, os quais foram identificados por 60 picos, sendo que a Tabela 4.37 apresenta a identificação de 43 destes picos. O cromatograma mostra que o tempo de retenção variou de 3,115 até 26,553 minutos, com faixa de hidrocarbonetos entre C₇ a C₂₃, onde o percentual de carbonos na faixa de C₇-C₁₂foi de 14,327 % e de C₁₃-C₂₃ de 43,631%. Os resultados do CG-MS confirmaram a presença de hidrocarbonetos, tais como parafinas, olefinas e naftenicos, além da presença de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados.



Figura 4.41-Cromatograma do Experimento 5% CaCO₃

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula	Composição (%)
1	3,115	Octano	C ₇ H ₁₄	0,404
2	3,241	1-Octeno	$C_{8}H_{16}$	0,411
3	3,429	Nonane	$C_{9}H_{20}$	0,525
4	3,637	1-Nonene	C ₉ H ₁₈	0,349
5	3,929	Decane	$C_{9}H_{20}$	0,571
6	4,236	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	0,434
7	4,639	Undecane	$C_{11}H_{24}$	0,707
8	5,038	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,659
9	5,165	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,653
10	5,294	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,259
11	5.525	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	1,138
12	5,982	Cyclopropane, nonyl-	$C_{12} = 20$ $C_{12} H_{24}$	0.648
13	6,513	Tridecane	$C_{12} = 24$ $C_{13} H_{28}$	2 122
14	6 994	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	1 477
15	7 530	Tetradecane	$C_{14}H_{20}$	3 225
16	8 017	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	2,774
17	8 540	Pentadecane	$C_{14}H_{28}$ $C_{15}H_{22}$	4 789
18	8 624	Cyclopentane decyl-	$C_{15}H_{22}$	0.605
19	8 803	7-Hexadecene (7)-	$C_{12}H_{22}$	1 224
20	9,005	1-Pentadecene	$C_{16}H_{32}$	1,224 2,430
20	9,000	Cyclopentene 1-octyl-	CioHad	2,430
$\frac{21}{22}$	9,170	Hevadecane	$C_{13}I_{24}$	1 877
22	9,472	2 Undecanone	C_{16}	0.850
23	9,044	Cycloboyano 1 1! (1 3	$C_{11}\Pi_{22}$	1,693
24	9,121	propagadivibis	C_{151128}	1,005
25	0 050	1 Nonadacana	Cultur	1 030
25	9,939	1.6 Octadiona 2.6	$C_{19} C_{19}$	1,930
20	10,143	dimethyl	C10H18	0,702
27	10,219	Cyclododecene	$C_{12}H_{22}$	1,131
28	10,423	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	2,294
29	10,641	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	2,575
30	10,871	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	1,081
31	10,871	8-heptadecene	$C_{17}H_{34}$	0,894
32	11,098	cyclododecene	$C_{12}H_{22}$	1,408
33	11,299	tridecane	$C_{13}H_{28}$	0,615
34	11,505	9-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	1,214
35	11,751	5-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	0,656
36	12,144	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	0,599
37	12,774	Benzene, decyl-	$C_{16}H_{26}$	0,385
38	12,902	Heptanoic acid	$C_7H_{14}O_2$	1,397
39	13,742	Octanoic acid	$C_8H_{16}O_2$	1,371
40	13,967	Behenic alcohol	$C_{22}H_{44}O_2$	1,020
41	14,086	2-Pentadecanone	$C_{15}H_{30}O$	0,407
42	14,564	Nonanoic acid	$C_9H_{18}O_2$	1,386
43	14,711	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	1,021

Tabela 4.37-Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO com 5% de CaCO₃

A Tabela 4.38 mostra o percentual em hidrocarbonetos parafinicos, naftenicos e olefinicos e dos compostos oxigenados do PLO com 5% de CaCO₃, sendo os percentuais totais de hidrocarbonetos e oxigenados de 57,958e 42,042%, respectivamente. Observou-se que este experimento apresentou uma porcentagem de 26,187% de ácidos carboxílicos, evidenciando que a porcentagem de 5% de catalisador não se mostrou eficiente no que tange a desoxigenação, uma vez que houve uma formação elevada de compostos oxigenados.

Compostos	Composição (%)	
	PLO5%CaCO ₃	
Parafinas	23,194	
Olefinas	30,933	
Naftênicos	3,446	
Aromaticos	0,385	
Total de Hidrocarbonetos	57,958	
Acidos graxos	26,187	
alcoois	3,98	
cetonas	9,987	
Aldeido	1,888	
Total de Compostos oxigenados	42,042	

Tabela 4.38-Composição (%) dos produtos presentes no PLO.

Os resultados das análises por cromatografia gasosa permitiram a identificação dos compostospresentes nos produtos líquidos orgânico com 5; 7,5 e 10 % de CaCO₃e a quantificação dos hidrocarbonetos e compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, éteres, aldeidos. Os compostos encontrados estão de acordo com os resultados obtidos no craqueamento de óleos vegetais encontrados na literatura (DANDIK e AKSOY, 1998; SILVA, 2010; SANTOS, 2010; LAPPIeALÉN, 2011) e com o diesel de petróleo (FARAH, 2012; SZKLO e ULLER, 2008).

A Figura 4.42apresenta a composição total dos hidrocarbonetos parafínicos, olefinicos, naftenicos, aromáticos e dos compostos oxigenados para cada um dos experimentos realizados. De acordo com os resultados verificou-se que o produto obtido com 10% de CaCO₃ apresentou maior quantidade em hidrocarbonetos (63,34%), ao passo que o produto mais rico em compostos oxigenados foi aquele obtido com 7,5% de CaCO₃ (50,53%). Outro fato relevante seria a redução significativa dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa, principalmente do acidopalmitico (n-Hexadecanoic acid), observados na comparação do cromatograma do PLO com 10% de CaCO₃ comos

cromatogramas dos experimentos obtidos com 5 e 7,5 % de CaCO_{3.}Os resultados reforçam as evidências de que a quantidade de catalisador com maior atividade para a desoxigenação dos produtos foi de 10% de CaCO₃, ou seja, o craqueamento secundário foi mais eficiente neste experimento,ocorrendo uma maior decomposição das espécies ácidas, principalmente os ácidos carboxílicos, formados na primeira etapa do craqueamento, o qual é feito via reações de descarboxilação e descarbonização (VONGHIA *et. al.,* 1995; CHANG, WAN, 1947; ALENCAR *et. al.,* 1983; IDEM *et. al.,* 1996).

É importante ressaltar que a quantidade de aromáticos encontrada foi baixa, sendo observada apenas no experimento com 5% de CaCO₃,o que pode ser explicado pela utilização do óleo de palma, devido aquantidade significativa de ácido palmítico saturado, C₁₆, o qual foi verificado por Lappie Alén (2011) que estudaram o comportamento de sais de sódio derivados dos óleos de palma, canola, oliva e mamona, resultando em um menor valor relativo de compostos aromáticos para o sabão de óleo de palma. Os autores constataram que a formação dos produtos depende do grau de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos.



Figura 4.42-Compostos presentes no PLO com 5; 7,5 e 10% de CaCO₃

Os resultados mostraram que as composições dos produtos são afetadas pelo teor de catalisador, o mesmo verificado no trabalho de Dandik e Aksoy (1998) que ao realizar a analise cromatográfica dos produtos obtidos do craqueamento termocatalitico do óleo de girassol com 1; 5 e 10% de carbonato de sódio, verificaram maiores rendimentos de hidrocarbonetos utilizando 10% de Na_2CO_3 . Destaforma, os autores constataram que a conversão e a quantidade de hidrocarbonetos foram favorecidas pelo aumento do teor do catalisador, enquanto as quantidades de espécies ácidas diminuíram com o aumento do teor de catalisador.

A Figura 4.43 apresenta a distribuição do numero de carbonos para os experimentos analisados, verificando que os hidrocarbonetos identificados estão distribuídos entre C₇ e C₂₄,compatíveis com os resultados da literatura. Observou-se que o percentual de carbonos na faixa de C₁₃-C₂₄apresenta índices mais expressivos para o experimento com 10% de CaCO₃ correspondendo a53,804 % de hidrocarbonetos, enquanto que o experimento com 5% de CaCO₃apresentou o maior percentual na faixa de C₇-C₁₂ com valor de 14,327 %. Segundo Farah (2012) a faixa entre C₄-C₁₂ representa a gasolina automotiva, desta forma esta faixa representa hidrocarbonetos com teores de carbonos com característica de combustíveis mais leves, de maior volatilidade e menores temperaturas de ebulição.



Figura 4.43-Distribuição do número de Carbonos presentes nos Produtos Líquidos

4.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DO PLO

As análises cromatográficaspermitiram a identificação da composição das frações leves e pesadas resultantes dadestilação do produto líquido orgânico obtido com 10% de CaCO₃emescala piloto. As frações foram destiladas utilizando uma coluna do

tipo vigreux comtrês estágios em escala de bancada, cujas faixas de corte corresponderam a40 - 175 °C visando um produto similar à gasolina, de 175 - 235 °C para a obtenção de um produto similar ao querosene, de 235 - 305 °C para um produto similar ao gasóleo leveou diesel leve e de 305 - 400 °C para um produto similar ao gasóleo pesado ou dieselpesado, segundo Thomas (2001) e Szklo e Uller(2008). Os cromatogramas indicaram a presença de vários picos com um numero elevadode substâncias presentes em cada fração.

O cromatograma resultante da análise de GC-MS referente à faixa de destilação de 40-175 °C (Figura 4.39) indicou a presença de vários picos e seus respectivostempos de retenção variando de 2,835 a 12,575 minutos,sendo predominantes os hidrocarbonetos de cadeias curtas. O tempo de retenção para a faixa similar à gasolina foi comparado com uma gasolina comercial com tempo de retenção variando de 1,695 a 13,011 minutos e para a biogasolina obtida do craqueamento termocatalítico utilizando a zeólita ZSM-5 com tempo de retenção entre 1,707 a 12,96 minutos, os quais foram encontrados no trabalho de Hew *et al.*, (2010). Observou-se que a diferença entreo tempo de retenção da gasolina comercial e da biogasolina com a gasolina produzida foram semelhantes.Desta forma, pode-se constatar que a fração similar à gasolina pode sercomparável à gasolina comercial.

Na Tabela 4.39 são mostrados os compostos presentes na faixa de (40 - 175 °C), os quais foram detectados no espectro de massa e identificados de acordo com o banco de dados do software utilizado para análise, verificando cada tempo de retenção.





Picos	Tempo de	Composto	Fórmula	Composição
	Retenção (min)	-		(%)
1	2,835	n-Hexano	$C_{6}H_{14}$	7,668
2	2,932	Heptano	$C_{7}H_{16}$	12,756
3	3,007	1-Hepteno	C_7H_{14}	11,284
4	3,118	Octano	$C_{8}H_{18}$	16,833
5	3,246	1-Octeno	C_8H_{16}	13,083
6	3,298	2-Octeno	C_8H_{16}	2,095
7	3,347	Cyclopentane,	C_7H_{12}	2,222
		ethylidene-		
8	3,436	Nonano	$C_{9}H_{20}$	10,917
9	3,643	1-Noneno	$C_{9}H_{18}$	8,482
10	3,930	Decano	$C_{10}H_{22}$	3,320
11	4,237	1-Deceno	$C_{10}H_{20}$	1,644
12	4,379	Tolueno	C_7H_8	2,448
13	4,629	2-Hexanone	$C_6H_{12}O$	1,290
14	5,092	Ethylbenzeno	C_8H_{10}	0,900
15	5,170	Benzene, 1,3-dimethyl-	C_8H_{10}	0,451
16	5,230	Benzene, 1,3-dimethyl-	C_8H_{10}	0,742
17	5,521	2-Heptanone	$C_7H_{14}O$	0,846
18	5,660	Benzene, 1,3-dimethyl-	C_8H_{10}	0,826
19	6,534	2-Octanone	$C_8H_{16}O$	0,278
20	9,943	2-Cyclohexen-1-one,	$C_7H_{10}O$	0,463
		3-methyl-		
21	10,920	3-Hexen-2-one, 5-	$C_7H_{12}O$	0,517
		methyl-		
22	11,994	Cyclohexanecarboxylic	$C_7H_{12}O_2$	0,415
		acid,		
23	12,575	1,2-Cyclohexanediol,	$C_7H_{14}O_2$	0,518
		1-methyl-, trans		

Tabela 4.39-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa de $(40 - 175 \text{ }^{\circ}\text{C})$.

A Figura4.45 apresenta uma comparação do somatório dos hidrocarbonetos por número de carbonos para a faixa de (40-175°C) com uma amostra de gasolina comercial (SILVA, 2011)e uma biogasolina (NASIKINet al., 2009). Analisando a Figura verificase que a faixa (40-175°C) similar àgasolina apresenta distribuição de carbono variandode C₆a C₁₀, dentro da faixa encontrada para a gasolina comercial de C₄apresentou C₁₃,entretantoa biogasolina faixa de carbonos de $C_8 - C_{19}$ evidenciandomaiores quantidades de hidrocarbonetos de cadeia longa. A distribuição de carbono para a faixa de destilação de (40-175°C) apresentou-se semelhante à faixa de gasolina automotiva, segundo Farah (2012), o qual define que a gasolina é constituída por hidrocarbonetos entre C4 e C12, sendo usualmente composta por hidrocarbonetos entre 5 e 10 átomos de carbono.

Ao compararmos os resultados obtidos para a fração similar a gasolina com os trabalhos da literatura sobre fracionamento do produto líquido orgânico do craqueamento de óleos vegetais, verifica-se a similaridade dos resultados, tais como os de Botton *et al.*, (2012) que ao realizara analise cromatográfica para a fração leve (similar à gasolina) cuja faixa de corte adotada foi de (30-180 °C),mostrou a presença de hidrocarbonetos na faixa de C₄-C₁₀ e Prado, (2009) que ao fracionar o PLO obtido do craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, constatou que os hidrocarbonetos presentes nas fraçõesleves foram compostos por moléculas de cadeia carbônica com 4 a 14 átomosde carbono.



Figura 4.45-Comparação da Distribuição do número de Carbonos da faixa de (40-175°C) com uma biogasolina e gasolina comercial.

A Figura 4.46 apresenta distribuição do número de carbonos para várias amostras de gasolinasanalisadas no trabalho de Silva, (2011), que foram divididas em marcas brancas (supermercados) e marcas de referência. No Gráfico pode-se verificar que as gasolinas analisadas apresentaram uma concentração máxima em C₇, C₈ ou em C₉ independentemente do tipo de gasolina analisada, semelhantes aos resultados encontrados para a faixa de (40-175°C), onde a concentração máxima de carbono foi em C₇, C₈ e C₉.Silva, (2011) analisando o Gráfico verificou que a gasolina apresentou valores para carbonos superiores a C₁₄. O autor constatou que estas quantidades mínimas detectadas para carbonos não se encontram no intervalo de carbonos da gasolina de C₄-C₁₄, representando uma parte dos aditivos adicionados à gasolina para melhorar o seu desempenho, mas também resíduo indesejado para a gasolina.



Figura 4.46-Percentagem do número de carbonos para amostras de gasolina (Fonte: SILVA, 2011)

Considerando os picos identificados no cromatograma da Figura 4.44, seus respectivos tempos de retenção e a composição de cada composto identificado, foram determinadosquantitativamente os compostos presentes na faixa de destilação de (40-175°C). A Tabela 4.40apresenta o percentual dos hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nesta faixa de destilação similar à gasolina. Dentre os hidrocarbonetos identificados encontram-se os parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, os quais estão de acordo com os compostos presentes na gasolina derivada do petróleo, segundoFarah, (2012), Silva, 2011 e Szklo (2008).

De acordo com os resultados da Tabela 4.40, verificou-se que a faixa de destilação de (40-175°C), produziu um biocombustível rico em hidrocarbonetos compercentual total de 95,671% e compostos oxigenados com 4,327%, evidenciando que o PLO utilizando 10% de carbonato de cálcio se mostrou eficiente em relação à desoxigenação dos hidrocarbonetos para a respectiva faixa de destilação, em virtude da baixa formação de compostos oxigenados, ratificados pelas análises físico-químicas e de espectro do infravermelho.

O biocombustível produzido na faixa de 40-175 °C apresentou uma concentração maior de hidrocarbonetos parafínicos de 51,494%, em relação aos compostos olefínicos de 36,588%, naftênicos de 2,222% e aromáticos de 5,367%. A composição em hidrocarbonetos aromáticos encontrou-se de acordo com a especificação daANP N° 57 de 2011para gasolina derivada do petróleo que estabelece

uma porcentagem máxima de 45% para aromáticos, porém a quantidade de olefínicos apresentou-se acima do máximo estipulado de 30 %. No entanto, faz-se importante ressaltar que os teores máximos de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos devem ser atendidos após a adição de etanol anidro combustível à gasolina automotiva, no teor de um ponto percentualabaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina(ANP, 2011).

Compostos Identificados	(40-175°C)
	Composição(%)
Parafinicos	51,494
Olefinicos	36,588
Naftênicos	2,222
Aromaticos	5,367
Total de Hidrocarbonetos	95,671
Acidos graxos	0,415
Alcoois	0,518
Cetonas	3,394
Total de Compostos oxigenados	4,327

Tabela 4.40-Composição (%) dos produtos presentes na faixa de (40-175°C)

A Figura 4.47 mostra o cromatograma referente à faixa de destilação de 175-235 °C, com tempos de retenção entre 2,932 e 9,944 minutos e distribuição do numero de carbonos entre C_7 - C_{15} , indicando que o biocombustívelproduzido apresenta-se na faixa de hidrocarbonetos presentes no querosene derivado do petróleo, segundo Farah, (2012), embora apresente um percentual de hidrocarboneto na faixa da gasolina, o qual provavelmente se deve ao aparato experimental de destilação utilizado.



Figura 4.47-Cromatograma referente à Faixa de 175 - 235 °C

Na Tabela 4.41 podem-se verificar os compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 175 - 235 °C, de acordo com cada pico identificado segundo o banco de dados do software utilizado na análise cromatográfica, além das respectivas fórmulas moleculares e seustempos de retenção, assim como a composição de cada composto.

Picos	Tempo de	Composto	Fórmula	Composição
	Retenção (min)	-	Molecular	(%)
1	2,932	Heptano	$C_{7}H_{16}$	7,019
2	3,006	1-Hepteno	C_7H_{14}	4,014
3	3,116	Octano	$C_{7}H_{14}$	15,496
4	3,244	1-Octeno	C_8H_{16}	13,266
5	3,438	Nonano	$C_{9}H_{20}$	15,150
6	3,645	1-Noneno	$C_{9}H_{18}$	12,367
7	3,812	Cyclohexane, 1-ethyl-4-	$C_{9}H_{18}$	1,964
		methyl-, cis		
8	3,938	Decane	$C_{9}H_{20}$	6,406
9	4,243	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	4,252
10	4,342	trans-4-Decene	$C_{10}H_{22}$	1,810
11	4,448	4-Decene	$C_{10}H_{20}$	0,984
12	4,642	Undecano	$C_{11}H_{24}$	2,247
13	5,041	5-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	2,319
14	5,169	5-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	1,811
15	5,296	5-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	0,564
16	5,524	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	1,483
17	5,659	o-Xyleno	$C_{8}H_{10}$	0,841
18	5857	Hexane, 1,1-diethoxy- eter	$C_{10}H_{22}O_2$	0,633
19	5,982	Cyclopropane, nonyl-	$C_{12}H_{24}$	1,383
20	6,507	Tridecano	$C_{13}H_{28}$	1,274
21	6,990	1-Trideceno	$C_{13}H_{26}$	1,002
22	7,513	Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	0,939
23	8,005	2-Tetradeceno, (E)-	$C_{14}H_{28}$	0,907
24	8,514	Pentadecano	$C_{15}H_{22}$	0,884
25	8,994	1-Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,538
26	9,944	2-Cvclohexen-1-one, 3-methyl-	$C_7H_{10}O$	0.448

Tabela 4.41-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa de (175-235 °C).

Os compostos presentes na fração similar ao querosene foram determinados quantitativamente e expressos em percentual de hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, além dos compostos oxigenados como apresentado na Tabela 4.42. De acordo com os resultados, observa-se que a faixa similar ao querosene apresentou um total de hidrocarbonetos e compostos oxigenados correspondentes a 98,92% e 1,081%, respectivamente. Com relação aos hidrocarbonetos
houve um maior percentual de parafinicos, cerca de 50,898% em relação aos olefinicos (43,834%), Naftênicos (3,347%) e aromáticos (0,841%). A composição do combustívelreflete em suas propriedades, tais como o ponto de fuligem, o teor de aromáticos, a estabilidade e o teor de enxofre.

Segundo Farah (2012) o querosene de aviação (QAV) é definido como um derivado de petróleo, classificado em dois tipos de combustível, sendo um para aviação civil denominado (QAV-1) e outro para a aviação militar denominado (JP -5). O QAV apresenta predominância de hidrocarbonetos parafínicos, cujo máximo corresponde a 56% e o mínimo de 34%, sendo que os parafínicos são os compostos mais desejáveis para se obter chamas limpas, sem fuligem, entretanto, os aromáticos são os que apresentam as piores características de combustão para o QAV-1, pois provocam aumento da radiação na câmara de combustão, assim como a formação de fuligem, sendo necessária a remoção dos mesmos.

Ao comparar os resultados do biocombustível similar ao querosene com o querosene derivado de petróleo, observa-se que a quantidade de parafínicos esta dentro da faixa estipulada por Farah (2012) e os aromáticos estão presentes em uma concentração baixa, o qual se faz favorável, visto as desvantagens destes compostos.Com relação aos oxigenadosa faixa similar ao querosene apresentoucetona e éteres, o qual não contribuiu para elevação da acidez, como acontece com a presença de ácidos carboxílicos, desta forma, a destilação do PLO na faixa de (40-175°C), apresentou resultados satisfatórios em hidrocarbonetos, no que tange a reação de desoxigenação, uma vez que a quantidade de compostos oxigenados reduziu expressivamente.

Compostos Identificados	(175-235°C)
-	Composição (%)
Parafinicos	50,898
Olefinicos	43,834
Naftênicos	3,347
Aromaticos	0,841
Total de Hidrocarbonetos	98,92
Cetonas	0,448
Eteres	0,633
Total de Compostos oxigenados	1,081

Tabela 4.42-Composição (%) dos produtos presentes na faixa de (175-235°C)

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 235-305 °C esta apresentado na Figura 4.48, indicandoa presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes no intervalo entre 3,113 e14,89 minutos com faixas de hidrocarbonetos entre C_7 - C_{19} , sendo predominantes os compostos de cadeia longa. Observa-se que o biocombustível produzido apresenta-se dentro da faixa de hidrocarbonetos presentes no diesel derivado do petróleo, apesar de ainda apresentar percentual de hidrocarbonetos cadeias curtas, característicos da gasolina e querosene.



Figura 4.48-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 235 – 305 °C

Na Tabela 4.43 são mostrados 42 dos 51 picos identificados no cromatograma do biocombustível obtido na faixa de 235-305 °C e os seus respectivos compostos, sendo verificado cada tempo de retenção, assim como as suas composições. De acordo com a Tabela pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível, como hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais são os principais componentes presentes no diesel de petróleo, segundo Farah, (2012).

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula Molecular	Composição (%)
1	3 113	Octano	C ₇ H ₁₄	0.286
2	3 240	1-Octeno	$C_{9}H_{14}$	0.200
3	3 428	Nonano	C_8H_{16}	0.403
4	3.636	Cyclopropane 1-	$C_{9}H_{20}$	0 334
Т	5.050	methyl-2-pentyl-	C91118	0,554
5	3 030	Decane	C.H.	0.782
5	1 238	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	0,782
07	4.230	2 Decene (E)	$C_{10} I_{20}$	0,397
/ 8	4.541	2-Decene, (E)-	$C_{10} H_{20}$	0,233
0	4.033	5 Undecene	$C_{11}T_{24}$	2,410
9	5.052	4 Undesens (E)	$C_{11}\Pi_{22}$	2,214
10	5.1/8	4-Undecene, (E)-	$C_{11}H_{22}$	1,802
11	5.303	2-Undecene, (Z)-	$C_{11}H_{22}$	0,869
12	5.564	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	5.285
13	5.655	Cyclopentane, 1-butyl-	C_9H_{18}	0,331
1.4	5.052	2-propyl	O U	0.007
14	5.853	5-Dodeceno, (Z)-	$C_{12}H_{24}$	0.897
15	6.011	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	3.917
16	6.138	2-Dodecene, (Z)-	$C_{11}H_{24}$	1,755
17	6.279	2-Dodecene, (Z)-	$C_{11}H_{24}$	0,696
18	6.349	Cyclohexene, 1-pentyl-	C_9H_{18}	0,649
19	6.578	Tridecano	$C_{13}H_{28}$	9.691
20	6.862	5-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	1.211
21	7.046	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	6.734
22	7.155	3-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	1.671
23	7.306	3-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	1.002
24	7.415	Cyclododecene	$C_{12}H_{22}$	0.679
25	7.595	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	8.095
26	7.668	5-Octen-1-ol, (Z)-	$C_8H_{16}O$	1.003
27	7.871	5-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	1.382
28	7.947	Benzene, pentyl-	$C_{11}H_{16}$	0,672
29	8.079	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	8.973
30	8.179	5-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	1.833
31	8.329	7-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	1.104
32	8.451	1-Heptylcyclohexene	$C_{13}H_{24}$	0.425
33	8.593	Pentadecane	$C_{15}H_{22}$	7.164
34	8.651	Cyclopentane, nonyl-	$C_{14}H_{28}$	2.041
35	8.860	Cyclopentadecane	$C_{15}H_{30}$	1.678
36	8.909	Cyclopentane, decyl-	$C_{14}H_{28}$	0.634
37	9.049	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	4.846
38	9.193	Cyclopentene. 1-octvl-	$C_{13}H_{24}$	1.882
39	9.307	Cyclododecene. (E)-	$C_{12}H_{22}$	0.803
40	9.514	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	2.101
41	9 655	02-Undecanone	$C_{11}H_{22}O$	1 393
42	9.743	n-Nonylcyclohexane	$C_{15}H_{30}$	1.518

Tabela 4.43-Tempos de retenção e composição dos compostos identificados na faixa de (235-305 °C).

Ao analisar os resultados da Tabela 4.44 referente à fração de 235-305 °C verifica-se que o biocombustível produzido apresentou uma mistura rica em hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos e olefínicos representando 37,634% e 43,469%, respectivamente,sendo constituído ainda por 10,549% em naftênicos e 1,029% de aromáticos,além de uma baixa concentração de compostos oxigenados, sendo os percentuais totais em hidrocarbonetos e oxigenados correspondentes a 92,681% e 7,437%, respectivamente.

Segundo Farah (2012) para um motor do ciclo diesel os hidrocarbonetos parafínicos são considerados os compostos com maior facilidade de craqueamento, visto que o combustível ideal é aquele que produz o menor retardo de ignição, pois quanto menor for o retardo de ignição, melhor será a qualidade de ignição do combustível, portanto, observa-se que a faixa de 235-305 °C, similar ao dieselapresenta uma concentração considerável em compostos parafínicos, o que torna este biocombustível de boa qualidade. Outro fator positivo em relação ao biocombustível produzido deve-se as quantidades mínimas de oxigenados, já que estes compostos contribuem para uma elevada acidez e corrosividade, contribuindo para a instabilidade termo-oxidativa.

Compostos	(235-305°C)	
Identificados	Composição (%)	
Parafinicos	37,634	
Olefinicos	43,469	
Naftênicos	10,549	
Aromaticos	1,029	
Total de Hidrocarbonetos	92,681	
Acidos graxos	2,513	
Alcoois	3,37	
Cetonas	1,554	
Total de Compostos oxigenados	7,437	

Tabela 4.44-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (235-305°C)

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 305- 400 °C (Figura 4.49) mostra através da análise a presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes principalmente no intervalo entre 3,116 e 16,788minutos.As faixas de hidrocarbonetos presentes correspondem à C_7 - C_{19} , sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição.



Figura 4.49-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 305 – 400 °C.

Na Tabela 4.45 são mostrados 42 dos 53 picos identificados para o biocombustível na faixa de 305-400 °C e os seus respectivos compostos, sendo verificado cada tempo de retenção, assim como as suas composições. Considerando os picos identificados no cromatograma da Figura 4.49 foram determinados quantitativamente os compostos presentes na fração similar ao diesel pesado, tais como hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais também são verificados no diesel de petróleo, segundo Farah, (2012).

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula Molecular	Composição (%)
1	3.116	Octano	C7H14	0,310
2	3.244	1-Octeno	$C_{8}H_{16}$	0,271
3	3.430	Nonano	$C_{9}H_{20}$	0,300
4	3.639	Cyclopropane, 1-	$C_{9}H_{18}$	0,252
		methyl-2-pentyl-		
5	3.930	Decane	$C_{9}H_{20}$	0,240
6	4.640	Undecane	$C_{11}H_{24}$	0,456
7	5.038	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,419
8	5.166	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,319
9	5.528	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	1,191
10	5.983	Cyclododecano	$C_{12}H_{24}$	0,692
11	6.525	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	3,495
12	7.001	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	2,245
13	7.129	6-Tridecene, (Z)-	$C_{13}H_{26}$	0,402
14	7.553	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	5,472
15	7.849	7-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	0,631
16	8.037	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	5,581
17	8.151	3-Tetradecene, (Z)-	$C_{14}H_{28}$	0,862
18	8.307	3-Tetradecene, (Z)-	$C_{14}H_{28}$	0,526
19	8.583	Pentadecane	$C_{15}H_{22}$	11,806
20	8.710	Cyclohexano, octyl-	$C_{14}H_{28}$	0,627
21	8.846	Cyclopentadecano	$C_{15}H_{30}$	2,907
22	9.036	1-Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	5,201
23	9.143	Cyclopentadecano	$C_{15}H_{30}$	1,732
24	9.297	1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	0,840
25	9.522	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	4,681
26	9.646	Cyclopentane, decyl-	$C_{15}H_{30}$	1,279
27	9.745	n-Nonylcyclohexane	$C_{15}H_{30}$	3,608
28	9.847	n-Nonadecanol-1	$C_{19}H_{40}O$	1,648
29	9.984	1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	3,610
30	10.093	Z-8-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	0,922
31	10.160	(Z)6-Pentadecen-1-ol		0,980
32	10.233	1,10-Undecadiene	$C_{11}H_{20}$	2,428
		olefinicos		
33	10.452	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	5,333
34	10.585	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	1,518
35	10.665	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	4,219
36	10.801	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	1,145
37	10.890	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	2,417
38	10.992	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	2,342
39	11.112	1,13-Tetradecadiene	$C_{14}H_{26}$	2,582
40	11.312	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	1,378
41	11.390	Cyclohexene, 1-decyl-	C_9H_{18}	0,643
42	11.518	9-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	1,626

Tabela 4.45-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa de (305-400 °C)

Na Tabela 4.46verificam-se os principais compostos identificados na faixa de (305-400 °C), correspondente ao diesel pesado derivado do petróleo. Ao analisar os resultados pode-se notar que o diesel pesado, corresponde a uma mistura rica em hidrocarbonetos com um total de 86,272%, além de 13,727% de compostos oxigenados.As quantidades de hidrocarbonetos presentes apresentaram uma concentração elevada de compostos olefínicos, além de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, correspondentes a 38,705;35,425; 11,74 e 0,402% respectivamente.

Ao comparar a composição da faixa correspondente ao diesel pesado com o diesel de petróleo, verifica-se a presença de uma concentração considerável em compostos parafínicos, os quais contribuem para uma boa qualidade do diesel segundo Farah (2012). Com relação à presença de compostos oxigenados pode-se enfatizar que a fração correspondente ao diesel pesado apresentou uma elevação destes compostos em relação as outras frações destiladas, fato este ratificado pelas análises físico-químicas.

Compostos	(305-400°C)
Identificados	Composição (%)
Parafinicos	35,425
Olefinicos	38,705
Naftênicos	11,74
Aromaticos	0,402
Total de Hidrocarbonetos	86,272
Acidos graxos	-
Alcoois	7,078
Cetonas	4,784
Eteres	0,517
Aldeido	1,348
Total de Compostos oxigenados	13,727

Tabela 4.46-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (235-305°C) e (305-400°C)

A Figura 4.50 mostra a distribuição do numero de carbonos e compostos oxigenados para as frações destiladas referentes às faixas de (40-175°C), (175-235°C), (235-305°C) e (305-400°C), correspondentes à gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado derivados do petróleo. Ao analisar o Gráfico verifica-se predominância de hidrocarbonetos de cadeia curta para a faixa similar à gasolina, coerentes com os resultados encontrados na literatura para a gasolina derivada do petróleo e biogasolina. A distribuição de carbonos para a faixa similar ao querosene, também se apresentaram

coerentes com o querosene derivado de petróleo. A distribuição de carbonos para o diesel leve e pesado foi coerente com a distribuição para diesel de petróleo, apesar de apresentar percentual de hidrocarbonetos de cadeias curtas, característicos da gasolina e querosene, o qual pode ter sido ocasionado pelo aparato experimental de destilação utilizado.

Com relação à quantidade de oxigenados as frações similares ao diesel leve e pesado, apresentaram maiores quantidade do que as frações correspondentes à gasolina e o querosene, os quais foram corroborados pelas analises físico-químicas e de espectro de infravermelho. No entanto, de um modo geral pode-se verificar que a destilação do PLO com 10% de CaCO₃produziufrações destiladas ricas em hidrocarbonetos e uma redução de compostos oxigenados, obtendo uma excelente eficiência, no que tange a reação de desoxigenação, pois a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida de forma significativa.



Figura 4.50-Distribuição do número de carbonos e compostos oxigenados para as frações destiladas.

Em virtude dos rendimentos das frações destiladas se apresentarem em maiores quantidades para as frações correspondentes ao diesel, optou-se por realizar mais analises de GC-MS para estas frações. As análises cromatográficas foram realizadas para as frações correspondentes ao diesel leve e diesel pesado obtidos do fracionamento do experimento de craqueamento termocatalítico com 10% de carbonato de cálcio, na temperatura de operação de 430°C.

A Figura 4.51apresenta o cromatograma para a fração destilada na faixa de 235-305°C, apresentando tempos de retenção de 3,435 a 15,009 minutos. Na Tabela 4.47 estão representados 40 compostos dos 51 identificados.As faixas de hidrocarbonetos presentes corresponderam à C_9 - C_{24} , sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição. Considerando os picos identificados no cromatograma foram determinados quantitativamente os compostos presentes na fração similar ao diesel pesado, tais como hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais também são verificados no diesel de petróleo, segundo Farah, (2012).



Figura 4.51-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 235- 305 °C obtido do PLO com 10% de CaCO₃ na temperatura de 430°C

Picos	Tempo de	Composto	Fórmula	Composição
	Retenção (min)		Molecular	(%)
1	3,435	Nonane	C_9H_{20}	0,608
2	3.645	1-Nonene	C_9H_{18}	0,436
3	3.938	Decane	$C_{10}H_{22}$	1,520
4	4.247	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	1,174
5	4.349	2-Decene, (E)-	$C_{10}H_{20}$	0,399
6	4.656	Undecane	$C_{11}H_{24}$	3,331
7	5.056	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	3,002
8	5.181	2-Undecene, (Z)-	$C_{11}H_{22}$	2,286
9	5.310	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	1,068
10	5.402	Cyclohexene, 1-butyl-	$C_{10}H_{18}$	0,348
11	5.554	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	5,847
12	5.847	4-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	0,526
13	5.943	3-Dodecene, (Z)-	$C_{12}H_{24}$	0,471
14	6.006	Cyclopropane, nonyl-	$C_{12}H_{24}$	3,705
15	6.138	2-Dodecene, (Z)-	$C_{12}H_{24}$	1,717
16	6.281	2-Dodecene, (Z)-	$C_{12}H_{24}$	0,657
17	6.354	Cyclohexene, 1-pentyl-	$C_{11}H_{20}$	0,578
18	6.552	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	9,341
19	6.643	Carbonic acid, ethyl	$C_{10}H_{18}O_3$	0,530
		cyclohexylmethyl ester		
20	6.855	5-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	0,962
21	7.025	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	6,055
22	7.146	3-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	1,412
23	7.302	5-Tridecene, (E)-	$C_{13}H_{26}$	0,721
24	7.565	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	8,779
25	7.865	5-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	1,208
26	7.955	Benzene, pentyl-	$: C_{11}H_{16}$	0,805
27	8.052	2-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	8,482
28	8.167	5-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	1,583
29	8.322	7-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	0,915
30	8.446	1-Heptylcyclohexene	$: C_{13}H_{24}$	0,358
31	8.565	Pentadecane	$C_{15}H_{22}$	6,831
32	8.647	Cvclotetradecane	$C_{14}H_{28}$	1,529
33	8.716	Cyclohexane, octyl-	$C_{14}H_{28}$	0.621
34	8.821	Cvclopentadecane	$C_{15}H_{30}$	1,910
35	9.033	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	4.864
36	9.148	Cyclopentadecane	$C_{15}H_{20}$	0.422
37	9.190	Cyclopentene, 1-octyl-	$C_{13}H_{24}$	1,170
38	9 303	Cyclopentadecane	$C_{15}H_{20}$	0 750
39	9 507	Hexadecane	$C_{12}H_{24}$	1 999
40	9.664	2-Undecanone	$C_{11}H_{22}O$	1,505

Tabela 4.47-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa de (235-305 °C) para o PLO (10% CaCO₃; T=430°C).

A Tabela 4.48 referente à fração de 235-305°C mostra que o biocombustível produzido apresentou uma mistura rica em hidrocarbonetos, principalmente os

parafinicos e olefinicos representando 39,208% e 39,422%, respectivamente, sendo constituído ainda por 16,962% em naftênicos e 0,805% de aromáticos, além de uma baixa concentração de compostos oxigenados, sendo os percentuais totais em hidrocarbonetos e oxigenados correspondentes a 96,397% e 3,603% respectivamente. Vale ressaltar a quantidade mínima de compostos oxigenados, uma vez que estes compostos contribuem para uma elevada acidez e corrosividade.

Tabela 4.48-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (235-305°C) obtido da destilação do PLO com 10% de CaCO₃ na temperatura de 430°C

Compostos	(235-305°C)
Identificados	Composição (%)
Parafinicos	39,208
Olefinicos	39,422
Naftênicos	16,962
Aromaticos	0,805
Total de Hidrocarbonetos	96,397
Acidos graxos	0,366
Alcoois	0,828
Cetonas	1,879
Ester	0,53
Total de Compostos oxigenados	3,603

Na Tabela 4.49 estão representados 43 compostos dos 69 identificados referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 305- 400 °C (Figura 4.44) para o produto obtido do fracionamento do PLO com 10% de CaCO₃ na temperatura de 430°C. As faixas de hidrocarbonetos presentes corresponderam à C₉-C₂₄, sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 305- 400 °C (Figura 4.52) mostra através da análise a presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes no intervalo entre 3,561 a 19,665 minutos, apresentando maiores concentrações principalmente entre 8,00 a 14,00 minutos.

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Fórmula Molecular	Composição (%)
1	3.561	Ethanol	C2H6O	0.427
2	4.642	Undecane	$C_{11}H_{24}$	0.242
3	5.042	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0,188
4	5.170	5-Undecene	$C_{11}H_{22}$	0.163
5	5.530	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	0.664
6	5.988	Cyclopropane, nonyl-	$C_{12}H_{24}$	0.465
7	6.124	2-Dodecene, (Z)-	$C_{12}H_{24}$	0,174
8	6.526	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	2,198
9	7.004	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	1,421
10	7.133	n-Tridecan-1-ol	$C_{13}H_{28}O$	0,299
11	7.551	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	3,626
12	7.853	3-Tetradecene, (Z)	$C_{14}H_{28}$	0,490
13	7.948	Cyclopropane, nonyl-	$C_{12}H_{24}$	0,269
14	8.037	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	3,366
15	8.155	5-Tetradecene, (E)-	$C_{14}H_{28}$	0,677
16	8.312	7-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	0,424
17	8.574	Pentadecane	$C_{15}H_{22}$	7,687
18	8.715	Cyclohexane, octyl-	$C_{14}H_{28}$	0,449
19	8.827	Cyclopentadecane	$C_{15}H_{30}$	1,644
20	9.036	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	3,927
21	9.188	Cyclopentene, 1-octyl-	$C_{13}H_{24}$	1,336
22	9.302	Cyclopentadecane	$C_{15}H_{30}$	0,651
23	9.523	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	3,252
24	9.654	Cyclopentane, undecyl-	$C_{16}H_{32}$	1,269
25	9.748	Cyclohexane, decyl-	$C_{16}H_{32}$	2,673
26	9.851	Z-8-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	0,622
27	9.905	1-Hexadecyne	$C_{16}H_{30}$	0,491
28	9.986	Cyclohexadecane	$C_{16}H_{32}$	2,767
29	10.165	1-Pentadecyne	$C_{15}H_{28}$	1,397
30	10.240	1,13-Tetradecadiene	$C_{14}H_{26}$	1,846
31	10.456	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	4,068
32	10.587	Cyclopentane, 1,1'- ethylidenebis-	$C_{12}H_{22}$	1,300
33	10.669	3-Heptadecene, (Z)-	$C_{17}H_{34}$	3,421
34	10.895	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	2,780
35	10.998	8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	1,515
36	11.045	Dodecane,	$C_{12}H_{26}$	0,418
37	11.119	Cyclododecene	$C_{12}H_{22}$	2,304
38	11.323	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	1,243
39	11.396	Cyclohexene, 1-decyl-	$C_{16}H_{30}$	0,655
40	11.530	5-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	2,089
41	11.770	3-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	1,951
42	11.861	5-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	0,932
43	12.024	5-Octadecene, (E)-	$C_{18}H_{36}$	0,895

Tabela 4.49-Tempos de retenção e a composição dos compostos identificados na faixa de (305-400 °C) para o PLO (10% CaCO3; T=430°C).



Figura 4.52-Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 305-400 °C obtido do PLO com 10% de CaCO₃ na temperatura de 430°C

A Tabela 4.50referente à fração de 305-400°C mostra que o biocombustível produzido apresentou também uma mistura rica em hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos e olefínicos representando 30,063% e 31,409%, respectivamente, sendo constituído ainda por 13,912% em naftênicos e 0,451% de aromáticos, além de uma baixa concentração de compostos oxigenados, sendo os percentuais totais em hidrocarbonetos e oxigenados correspondentes a 75,835% e 24,167% respectivamente.

Compostos	(305-400°C)	
Identificados	Composição (%)	
Parafinicos	30,063	
Olefinicos	31,409	
Naftênicos	13,912	
Aromaticos	0,451	
Total de Hidrocarbonetos	75,835	
Acidos graxos	5,19	
Alcoois	1,87	
Cetonas	17,107	
Total de Compostos oxigenados	24,167	

Tabela 4.50-Composição (%) presentes nos biocombustiveis nas faixas de (305-400°C) obtido da destilação do PLO com 10% de CaCO₃ na temperatura de 430°C

A Tabela 4.51 apresenta os resultados obtidos das frações correspondentes ao diesel leve e pesado para experimentos distintos. Ao analisar comparativamente as frações destiladas, observa-se que as faixas de (235-305°C) apresentam a maior

quantidade de hidrocarbonetos quando comparadas com as faixas de (305-400°C), consequentemente menores quantidades de compostos oxigenados. Fato este ratificado pelas análises de acidez, a qual mostrou que realmente a fração de diesel pesado apresentou maior acidez quando comparado com fração do diesel leve.

	Ι	PLO		PLO		
Compostos	(10% Ca	CO ₃ ,430°C)	(10% Ca	(10% CaCO ₃ ,440°C)		
Identificados	(235-305°C)	(305-400°C)	(235-305°C)	(305-400°C)		
Parafinicos	39 208	30.063	37.634	35 425		
Olefinicos	39,422	31,409	43,469	38,705		
Naftênicos	16,962	13,912	10,549	11,74		
Aromaticos	0,805	0,451	1,029	0,402		
Total de	96,397	75,835	92,681	86,272		
Hidrocarbonetos						
Acidos graxos	0,366	5,19	2,513	-		
Alcoois	0,828	1,87	3,37	7,078		
Cetonas	1,879	17,107	1,554	4,784		
Ester	0,53	-	-	-		
Eteres	-	-	-	0,517		
Aldeido	-	-	-	1,348		
Total de Compostos oxigenados	3,603	24,167	7,437	13,727		

Tabela 4.51-Comparação das frações de diesel leve e diesel pesado obtidas do fracionamento de experimentos diferentes

4.11 RESULTADO DO TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Objetivando-se reduzir o elevado indice de acidez do produto líquido orgânico, selecionou-se o experimento com o maior rendimento obtido em Escala Piloto (10 % CaCO₃; 440 °C) para aplicar os processos de extração líquido-líquido, neutralização e destilação, visando um produto finalcom baixo índice de acidez. O processo de extração líquido-líquido utilizado para purificação do produto do craqueamento consistiu na utilização de água destilada e álcool etílico, na proporção de 1:1, de acordo com Mâncio *et al.*, (2012).O processo de neutralização aplicado ao produto craqueado foi o mesmo do item 4.3.1 e o processo de destilação correspondeu ao item 4.6. De acordo com os resultados da Tabela 4.520 produto craqueado neutralizado apresentou notável diminuição no valor do índice de acidez de 1,60mgKOH/g em relação ao valor de 22,60 mgKOH/g do produto craqueado antes da neutralização, demonstrando a eficiência da

neutralização com NaOH (hidróxido de sódio) no processo via craqueamento termocatalítico. O processo de extração líquido-líquido também se apresentou eficiente, entretanto, foram necessários três extrações, para alcançar o valor de 6,33 mg KOH/g.Com relação as frações destiladas observou-se que acidez reduziu para as frações leves nas faixas de destilação de (40-175 °C) e (175-235°C), correspondentes as faixas da gasolina e querosene para diesel de petróleo, respectivamente. Com relação às faixas correspondentes ao diesel leve (235-400°C) e diesel pesado (235-305 °C) o índice de acidez aumentou. Desta forma, observou-se que dentre os métodos utilizados para a redução do índice de acidez, o que apresentou resultado satisfatório foi à neutralização do produto líquido, entretanto estudos ainda estão sendo realizados nesta área no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK-UFPA), objetivando reduzir a acidez do PLO.

Tabela 4.52-Resultados do índice de acidez após os processos de purificação

Característica	PLO	PLO	PL	PLO após a Destilação (°C)			
	Bruto*	Neutro					ELL**
			40-175	175-235	235-	305-	
					305	400	
Índice de Acidez (mgKOH/g)	22,60	1,60	18,81	18,95	22,95	25,33	6,33

* Experimento com 10% de CaCO₃ na temperatura de 440°C; **Produto Líquido Orgânico obtido após a extração líquido-líquido

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho tornase possível as seguintes conclusões:

a) Os resultados dos testes preliminares de craqueamento termocatalítico em escala de bancada utilizando o catalisador carbonato de cálcio apresentaram produtos líquidos orgânicos com melhores qualidades, independente da matéria prima utilizada (óleo de palma ou óleo de buriti), principalmente em termos de redução do índice de acidez, quando comparado com a utilização dos catalisadores ácidos (sílica dopada com ácido fosfórico e HZSM-5).

b) Os experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada com óleo de buriti utilizando os catalisadores ácidos e básico mostraram que o catalisador HZSM-5 apresentou um período menor para o inicio do craqueamento (28 minutos), além do alto rendimento em produto líquido orgânico de 79% e formação mínima de resíduo sólido. Com relação aos experimentos com o óleo de palma a porcentagem com 10% de carbonato de cálcio apresentou melhor eficiência quanto ao tempo, temperatura inicial de craqueamento (24 minutos e 337°C) e rendimento em produto líquido de 80%.

c) De forma geral pode-se concluir que os experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada com óleo de palma e óleo de buriti utilizando o catalisador carbonato de cálcio apresentaram resultados satisfatórios em termos da qualidade dos produtos líquidos obtidos, principalmente em termos da redução do índice de acidez.

d) De acordo com os resultados do craqueamento termocatalítico na escala semipiloto utilizando os óleos de buriti e palma, pode-se concluir que os experimentos utilizando os catalisadores carbonato de cálcio e óxido de cálcio, apresentaram um tempo e temperatura inicial de craqueamento menores que no craqueamento térmico, demonstrando que o catalisador favorece a redução destes parâmetros no craqueamento. Os resultados das características físico-químicas dos produtos obtidos aproximaram-se

176

bastante das especificações para o uso desse material em motores diesel. Destaca-se a forte redução do índice de acidez no craqueamento catalítico em relação ao térmico, demonstrando a eficiência do uso dos catalisadores CaO e CaCO₃.

e) De acordo com os resultados obtidos em escala piloto, observou-se que os rendimentos em produtos líquidos aumentaram com a elevação da temperatura de operação e da porcentagem de catalisador no processo. No estudo do comportamento reacional do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto verificou-se que no decorrer do processo ocorreram variações de algumas características físico-químicas do produto craqueado.

f) Os resultados comparativos dos processos em escala de bancada e semi-piloto utilizando óleo de palma mostraram que os parâmetros operacionais, tais como, temperatura inicial de craqueamento, tempo inicial de craqueamento e tempo total do processo não apresentaram variações significativas com o tamanho das unidades, entretanto, o rendimento foi maior com a escala de bancada, diferente do que ocorreu no craqueamento do óleo de buriti nas escalas de bancada e semi-piloto. Com relação aos resultados comparativos das escalas semi-piloto e piloto utilizando óleo de palma o rendimento foi maior na escalasemi-piloto.

g) De um modo geral em relação às três escalas de produção utilizando óleo de palma ocorreu uma diminuição do rendimento em produto líquido com a elevação da escala, provavelmente devido ao tamanho das unidades, as quais apresentam geometria mais complexa.É importante ressaltar, que as escalas de bancada e semi-piloto contribuíram para a realização dos experimentos na escala piloto, uma vez que possibilitaram a realização de testes preliminares com uma quantidade menor de matéria-prima, permitindo verificar o comportamento dos experimentos antes de serem realizados na escala piloto.

h) A destilação dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico em escala piloto mostrou que as frações destiladas correspondentes às faixas do diesel leve e diesel pesado apresentaram maiores rendimentos em relação às faixas de gasolina e querosene, fato que valida o objetivo inicial deste trabalho de utilizar o PLO como substituto ao óleo diesel derivado do petróleo. i) Com relação à quantidade de oxigenados, as frações similares ao diesel leve e pesado, apresentaram maiores quantidade do que as frações correspondentes à gasolina e o querosene. De um modo geral pode-se verificar que a destilação do produto líquido orgânico obtido com 10% de CaCO₃produziufrações destiladas ricas em hidrocarbonetos e uma redução de compostos oxigenados, obtendo uma excelente eficiência, no que tange a reação de desoxigenação, pois a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida de forma significativa.

j) O estudo comparativo dos processos de purificação do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico em escala piloto demonstrou que os processos de neutralização e extração líquido-líquido são mais eficientes que a destilação na redução do índice de acidez. Entretanto, faz-se necessário um estudo mais aprofundado da composição destes produtos, para avaliar o efeito da purificação no produto final.

k) Quanto aos resultados das analises cromatográficas verificou-se que o produto obtido com 10% de CaCO₃ apresentou maior quantidade em hidrocarbonetos (63,34%), ao passo que o produto mais rico em compostos oxigenados foi aquele obtido com 7,5% de CaCO₃ (50,53%), coerentes com os resultados de espectro de infravermelho e de índice de acidez. Os resultados mostraram que a quantidade de catalisador com maior atividade para a desoxigenação dos produtos foi de 10% de CaCO₃, evidenciando que o craqueamento secundário foi mais eficiente neste experimento, ocorrendo uma maior decomposição das espécies ácidas, principalmente os ácidos carboxílicos.

1) Os resultados das analises cromatográficas das frações destiladas mostrou que a faixa correspondente à gasolina tem predominância de hidrocarbonetos de cadeia curta entre C₆-C₁₀, coerentes com a composição da gasolina derivada do petróleo. A distribuição de carbonos para a faixa similar ao querosene, diesel leve e pesado também se apresentaram coerentes com os respectivos derivados de petróleo, sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição.

 m) Assim os resultados obtidos neste trabalho estimulam a utilização de fontes alternativas para produção de combustíveis renováveis, uma vez que os produtos líquidos obtidos e as suas respectivas frações apresentam uma composição similar aos principais derivados de petróleo. Cabe destacar também o potencial do catalisador carbonato de cálcio no que tange a desoxigenação das espécies ácidas, ressaltando o baixo custo deste catalisador em comparação a outros catalisadores.

5.1 Sugestões

Neste trabalho foram utilizados os catalisadores básicos carbonato de cálcio e óxido de cálcio, entretanto, não foi realizado experimentos com a reutilização destes catalisadores.

Seria interessante também a realização de testes preliminares em motor diesel com os produtos líquidos e com as frações correspondentes ao óleo diesel ou ainda diferentes misturas com óleo diesel para verificar o desempenho no motor.

Dentre as sugestões seria interessante o aprofundamento do estudo do comportamento reacional do processo, uma vez que os dados ainda são bastante complexos.

Outra sugestão seria reutilizar os gases não condensáveis para fornecimento de energia no reator de craqueamento, diminuindo os gastos de energia do processo de craqueamento.

REFERÊNCIAS

ABREU, D. H. S.*Craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (elaeis guineensis) em escala piloto.* 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O. M. Flash pyrolysis of linseed (*Linum usitatissimum L.*) for production of liquid fuels. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 78: 406-412. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.10.007.

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of diesel-likefuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy & Fuels*, n. 19, p. 1735-1741, 2005.

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

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. Vibrational Spectroscopy, v. 33, p. 127-131, 2003.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. Piqui e buriti: importância alimentar para a população dos Cerrados. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1994. 38 p.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1983, *31*, 1268-1270.

ANJOS, J.R.S, *Estudo da Degradação Catalítica de Óleo Vegetal*.Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1981.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 06 de novembro de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF.

ARAÚJO, K.M; OLIVEIRA, A.K.C; COSTA, G.B; QUEIROGA, R.N.G.; PANNIR SELVAM, P.V. *Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível*.2005.Disponível em: http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0055.pdf. Acesso em: Maio de 2013

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

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

BARRETO, C. C. K. Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília. Brasília,DF,2009.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. Campina Grande, 2008. 28p. (Embrapa Algodão. Documentos, 201)

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. *Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal.* Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

BRIDGWATER, A.V., MEIER, D., RADLEIN, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30, 1479–1493.

BRIDGWATER, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass.*Chem. Eng. J.* 91, 87–102.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES. L.C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. *Quim. Nova*. Vol. 31, No. 1, 178-180, 2008

BISWAS, S.; SHARMA, D.K.Studies on cracking of Jatropha oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013; 99: 122-129.

BOOCOCK, D.G.B., KONAR, S.K., LEUNG, A., LY, D.D., 1992, Fuels and chemicals from sewage sludge, the production of alkanes and alkenes by the pyrolysis of triglycerides over activated alumina, *Fuels* 1992; 71: 1291-1297

BUZETZKI, E., SIDOROVÁ, K., CVENGROSOVÁ, Z., KASZONYI, A., e CVENGROS, J., The Influence of Zeolite Catalyst on the Products of Rapeseed Oil Cracking, *Fuel Processing Technology* 2011; 92: 1623-1631

CALBO, M.E.R.; MORAES, J.A.P.V. Fotossíntese, condutância estomática, transpiração e ajustamento osmótico de planta de buriti submetidas a estresse hídrico. **Rev. Bras. Fisiol. Veg.**, v. 9(2), p. 117-123. 1997

CARIOCA, J. O. B.; ARORA, H. L. Óleo diesel versus novo diesel-Papel dos óleos vegetais e do álcool. Seminário sobre o potencial do mercado para fontes não convencionais de energia- FINEP, Rio de Janeiro, 1983.

CARIOCA, J. O. B. Diesel vegetal via craqueamento, 1 º Encontro sobre tecnologia dos óleos vegetais combustíveis. *Revista Energia- Fontes Alternativas*, vol, II, n 11, p. 95-96, 1980.

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

CALBO, M.E.R.; MORAES, J.A.P.V. Fotossíntese, condutância estomática, transpiração e ajustamento osmótico de planta de buriti submetidas a estresse hídrico. **Rev. Bras. Fisiol. Veg.**, v. 9(2), p. 117-123. 1997

COSTA, E. C. Produção de Biodiesel a partir de Palma (Elaeis guineensis) e Buriti (Mauritia flexuosa l.) via Catálise Homogênea e Heterogênea.2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

CORREIA, I. M. S. *Extração e pirólise do óleo de girassol(Helianthus annus l.) visando a produção de biocombustíveis. 2009*.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do RioGrande do Norte, Natal, 2009.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. *Operações Unitárias*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. Tecnologia Química VII, 1965. Cap. 12, p.541-543.

CUNHA, M. A. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L .C.Physico-chemical characterization of buriti fruits (*Mauritia flexuosa*, Mart.): A data basis for oil production.In: *Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos*, 8, 2009, Anais. Campinas: FEA/UNICAMP, 2009.

CHANG, C.C., e WAN, S.W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Industrial and Engineering Chemistry* 1947; 39:1543-1548

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

CHEN, Y.; JI, X.; ZHAO, G.; WANG, X.Preparaçãode nanopartículas decarbonato decálciocúbicoscom propriedadeshidrofóbicasatravés da rotacarbonatação,*Powder Technology*, 2010.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels*, 18, 590-598, 2004.

DANDIK, L., e AKSOY, H.A. Pyrolysis of used Sunflower Oil in the Presence of Sodium Carbonate by Using Fractionating Pyrolysis Reator.*Fuel Processing Technology*1998;57:81-92.

DISTRION. Óleo de buriti. Disponível em http://www.distrion.com.br/amazonia/buriti.html. Acesso em 13 nov.2010

DONADIO, L. C.; MORÔ, F. V.; SERVIDONE, A. A. **Frutas Brasileiras**. Jaboticabal, SP: Editora Novos Talentos, 2002. p. 90-93.

ESTUDOS exploratórios. Disponível em:<http://www.deser.org.br/Estudos_Exploratorios.asp>. Acesso em: 30 fev.2011

ERTAS, M; ALMA, M. H. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis L.*) extraction residues in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. *J Anal Appl Pyrol* 2010;88:22e9.

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

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

FENNEMA, O. R. *Química de los Alimentos*, Zaragoza: Acribia, S.A.2^a ed.,270-376, 2008.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S. Produção e uso de biodieseletílico na UEPG. Publicação da UEPG, Ciências. Exatas e Terra, PontaGrossa, v.10, n. 2, p. 45-52, 2004.

FERNANDEZ.,G.M.A, *Acidez de Catalisador Sólido e Craqueamento de Óleo Vegetal*, Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1982.

FRÉ, N. C. Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. FILHO, A. R.*et al.*, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.216 p.: il.ISBN 978-85-85864-34-7

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P.J. Study of analytical on-line pyrolysis of oilsfrom macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. *J. Braz. Chem.Soc.*, v. 10, n. 6, p.469-477, 1999.

FOGLER, H. Scott. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009

GEANKOPLIS, C.J. *Processos de Transporte y Operaciones Unitárias*. 3ª ed. México. Compañia Editorial Continental, S.A. C.V., 2008.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products6*^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.

IDEM, R.O., KATIKANENI, S. P. R. e BAKHSHI, N.N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam.*Energy & Fuels* 1996; 10, 1150-1162.

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

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE.; C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9803–9806.

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.

JÚNIOR.,C.L.H, *Transformação Catalítica de Ácidos Graxos em Hidrocarbonetos*, Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1989.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N. Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from woodderived and vegetable oils. *Energy and Fuels*, v. 9, p. 1065-1078, 1995.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KHRAL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*.São Paulo; Edgard Blucher, 2006

LANDIS, P. S.; CRAVER, R. H.; BARTON, D. E. J. Agric. Food Chem. 1992, 40, 456.

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

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

LOPES, J. V. M.; ABREU, D. H. S.; SANTOS, M. C. et al. Estudo comparativo da variação da concentração de catalisador no craqueamento catalítico do sabão de óleo de palma em escala piloto. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 7, 2012, São Paulo. CD-ROM.

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, V. 32 (6), 1596-1608, 2009. LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; COSTA, J. T. M.; CERQUEIRA, L. S. C.; BEHR, N. von.*Palmeiras no Brasil: nativas e exóticas*. Nova Odessa: Plantarum, 1996.352 p.

LOFRANO, R. C. Z.Uma revisão sobre biodiesel.*Revista Científica do UNIFAE*. São João da Boa Vista, v.2, n.2, 2008.

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

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. *Tecnologia para produção do óleo de soja: descriçãodas etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*, Londrina: Embrapa Soja, 40p. -Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X;n. 171, 2001.

MOTA, S. A. P.*Craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção.* 2013. 332 f. Tese (Doutorado em engenharia de recursos naturais)-Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Bioresource Technology, 2007, 98, 2351-2368.

MARTIN, F.W. *Perenial Edible Fruits of the Topics*.United Departament of Agriculture.Kansas City, 1990.

MARIATH, J. G. R.; LIMA, M. C. C. & SANTOS, L. M. P. Vitamin A activity of buriti(*Mauritia vinifera* Mart.) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia.*American Journal of Clinical Nutrition*, v. 49, n. 5, p. 849-853, 1989.

MANHÃES, L. R. T. Caracterização da polpa de buriti (Mauritia Flexuosa, Mart.): um potente alimento funcional. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ. 2007.

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

MAYER, Flávio Dias. *Desenvolvimento da tecnologia de Destilação apropriada à produção de álcool combustível em pequena escala*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2010.

MORAES, J. R. *Manual dos óleos vegetais e suas propriedades energéticas*. CNI-DAMPI, Rio de Janeiro, 1982. NAWAR, W. W. J. Agric. Food Chem. 1969, 17, 18.

NETO, F. F. G. *Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos.* 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – FURB. FLORIANÓPOLIS-SC, 2008.

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

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

O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 1^aed., Technomic Publishing Company book, 1998.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo: Ed. Manole, 2006.

ÓLEO de dendê. Disponível em:<http://www.oleodedende.com.br>. Acesso em: 27 fev.2011

ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.). *Biomass and Bioenergy*, 2004.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenheira Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2001.

PANDOLFO, C. A cultura do dendê na Amazônia. Belém: SUDAM, 35p, 1981.

PASTURA., R.N.M, *Degradação de Óleo Vegetal por Catalisadores de Níquel-Molibdênio*, Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1982. PEREZ, M. G. *et al.* Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. *Ind. Eng. Chem.* Res., Vol. 47, No. 6, 2008.

QUIRINO, R. L.. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A., K.; WILHELM, H. M. Biodiesel um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, Edição n° 31, p. 28-37, 2003.

REGUERA, F.M., Avaliação de Catalisadores a Base de Nióbio no Processo de Descarboxilação de Ácidos Carboxílicos. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro 2001.

RODRIGUES, M. R. L.; MACEDO, J. L. V.; LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; ROCHA, R. N. C. TEIXEIRA, P. C.; LIMA, W. A. A. *Pesquisas com o dendezeiro no contexto da agroenergia*. In: Congresso plantas oleaginosas, óleos e biodiesel, 4., 2007. Varginha. **Anais**. Varginha, MG, 2007. 1 CD-ROM.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos, p.194. 2004.

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

SANTOS, A. L. F. *et al*. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. *Bioresource Technology*, 6157–6162, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/biortech>. Acesso em: 5 maio. 2013.

SANTOS, A. M. Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia. 2008.224f. Dissertação (Mestrado em Ciências em

Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, W. G. *Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual.* 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará.Belém, Pará, 2013.

SELLA, A. Classic Kit: Vigreux's column chemistry world, vol 5, n 4, 2008. SEAGRI.Cultura Dendê. Disponível em:<http://www.seagri.ba.gov.br/dende.htm> Acesso em: 10. mar. 2010

SEN, N.; KAR, Y. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor.*Biomass* and *Bioenergy*.v.1, p.1-8, 2011.

SENSOZ, S.;ANGIN, D. Pyrolysis of safflower (Charthamus tinctorius L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresour Technol* 2008;99:5492e7

SILVA, R. M. *Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras*. 2010. Tese (Doutorado em Química)- Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, M.S. Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (mauritia flexuosa l.),
óleo de palma (elaeis guineensis) e sabões do óleo de buriti (mauritia flexuosa l). 2011.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal do Pará, 2011.

SILVA, R.M.; VIEIRA, A.A.; BORGES, M.L.M.; GONZALEZ, W.A.; BORGES, L.E.P. Pirólise de Sabões de Cálcio para Produção de Hidrocarbonetos. In: 32 *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* 2009, Fortaleza. 2009. CD-ROM.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*.Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos

Orgânicos, 6ª. ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*.5^a ed. Porto Alegra: Bookman, 2002.

SUKIRAN, M. A.; CHIN, C. M.; BAKAR, N. K. A. Bio-Oils from Pyrolys of Oil Palm Empty Fruit Bunches. *American Journal of Applied Sciences*, 6 (5): 869-875, 2009.

SUFRAMA. Estudo de viabilidade econômica: dendê. 2003. Disponível em: http://www.suframa.gov.br/suframa_publicacoes.cfm. Acesso em: 14 nov. 2011.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides - based diesel fuels.renewable and sustainable.*Energy Reviews*, v. 4, p. 111-113, 2000.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1988.

SHAY, E.G. Biomass Bioenergy1993, 4, 227.

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

UZUN, B. B.; PUTUN, A. E.; PUTUN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yield and composition.*Bioresource Technology*,2006.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. *Energy and Fuels*1995, *9*, 1090.

VIVACQUA, A. Boletim nº 7 do Instituto de Óleos, 1949.

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

VASCONCELOS, A. F.F.Conformidade de Misturas Binárias de Biodieseis Etílicos quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes. Tese de Doutorado (Doutor em Química), 2009. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

WIGGERS, V.R., WISNIEWSKI JR., A., MADUREIRA, L.A.S., CHIVANGA BARROS, A.A., MEIER, H.F., 2009. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant. *Fuel*.doi:10.1016/j.fuel.2009.

WIGGERS, V.R., MEIER, H.F.; Wisniewski Jr, A.; CHIVANGA BARROS, A.A.; WOLF MACIEL, M.R.; Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. *Bioresource Technology*, 100, 6570–6577, 2009.

WILLIAMS, P. T, REED, A. R. Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *J Anal Appl Pyrol* 2003;70:563e77.

ANEXOS

ANEXOA

O Anexo A apresenta os resultados dos parâmetros operacionais do experimento em escala piloto (T=430 ° C, 10% CaCO₃)

Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Tempo
Fundo	Chaminé	aquec.	entrada	saída	ent.	saída	(min)
R01	R01	AE01	cond.	cond.	Água	agua	
					resfriam.	resfriam.	
35	34	31	32	34	29	29	5
38	88	93	32	35	30	30	10
42	97	141	32	35	30	30	15
52	121	177	33	34	34	30	20
64	137	181	33	34	30	30	25
79	150	190	33	34	30	30	30
94	162	191	33	34	31	31	35
109	171	209	33	34	31	31	40
125	180	201	33	34	31	31	45
141	189	196	33	34	31	31	50
156	196		34	34	31	31	55
172	202		34	34	31	31	60
187	209		34	34	31	31	65
202	215		34	34	31	31	70
217	220		35	34	31	31	75
232	225		35	34	31	31	80
245	230		35	34	31	32	85
259	236		36	34	32	32	90
272	241		36	34	32	32	95
285	247		36	34	32	32	100
297	252		39	34	32	32	105
308	258		47	34	32	32	110
317	2		5	5	32	32	115
318	263		59	88	32	32	120
327	269		76	49	32	32	125

Continuação do Anexo A								
Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Tempo	
Fundo	Chaminé	aquec.	entrada	saída	ent.	saída	(min)	
R01	R01	AE01	cond.	cond.	Água	agua		
					resfriam.	resfriam.		
334	274		78	46	32	33	130	
341	278		86	48	33	33	135	
343	280		84	47	33	33	140	
345	285		81	50	33	33	145	
351	299		83	58	34	34	150	
370	310		92	116	35	35	155	
386	319		105	126	36	37	160	
393	321		112	124	37	38	165	
401	325		119	106	37	38	170	
403	329		123	82	38	38	175	
407	333		125	78	38	39	180	
411	337		127	77	39	40	185	
413	341		132	85	39	40	190	
418	345		136	90	40	41	195	
416	348		151	145	41	42	200	
423	339		146	139	41	43	205	
431	327		143	127	42	43	210	
429	393		140	133	43	44	215	
426	322		134	129	43	44	220	
424	332		128	133	44	44	225	
428	340		126	137	44	45	230	
429	342		130	137	44	45	235	

ANEXO B

O Anexo B apresenta os resultados dos parâmetros operacionais do experimento em escala piloto (T=400 ° C, 10% CaCO₃).

Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp. ent.	Temp.	Tempo
Fundo	Chaminé	aquec.	entrada	saída	Água	saída água	(min)
R01	R01	AE01	cond.	cond.	resfriam.	resfriam.	
30	32	28	29	31	29	29	17:24
46	33	101	29	31	30	30	17:29
62	33	166	29	31	30	30	17:34
60	34	170	29	30	30	30	17:39
60	35	182	29	30	30	30	17:44
63	36	185	30	30	30	30	17:49
62 Q	38	183	30	30	30	30	17:54
121	86	231	30	30	30	30	17:59
131	114	216	30	29	30	30	18:04
135	135		30	29	30	30	18:09
142	151		30	29	30	30	18:14
152	165		31	29	30	30	18:19
164	178		31	29	31	31	18:24
175	187		32	30	31	31	18:29
188	197		32	30	31	31	18:34
200	205		32	29	31	31	18:39
213	213	168	32	30	31	31	18:44
225	219	160	33	30	31	31	18:49
237	226	152	33	30	31	31	18:54
250	232		33	30	31	31	18:59
261	238		34	30	31	31	19:04
274	244		34	30	31	31	19:09
286	248		34	30	31	31	19:14
298	253		38	30	32	32	19:19
310	258		43	141	32	32	19:24
322	265		45	175	32	33	19:29
332	272		57	95	32	32	19:34

Continuação do Anexo B								
Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp. ent.	Temp.	Tempo	
Fundo	Chaminé	aquec.	entrada	saída	Água	saída água	(min)	
R01	R01	AE01	cond.	cond.	resfriam.	resfriam.		
344	278		62	60	31	33	19:39	
349	284		74	56	33	33	19:44	
350	288		81	51	33	33	19:49	
352	291		81	54	33	33	19:54	
358	300		81	65	33	34	19:59	
365	308		84	84	34	34	20:04	
371	315		90	100	34	35	20:09	
378	320		97	117	33	33	20:14	
383	324		100	119	35	36	20:19	
389	326		105	113	36	36	20:24	
395	327		111	127	36	37	20:29	
401	324		111	126	37	37	20:34	
ANEXO C

O Anexo C apresenta os resultados das características físico-químicas das alíquotas coletadas de 10 a 80 minutos do experimento de craqueamento termocatalítico em escala piloto (T=400 ° C, 10% CaCO₃), a partir da temperatura inicial de craqueamento.

Características	Tempo (minutos)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
Índice de	16	26,62	72,16	98,61	115,85	126,81	116,76	79,44
Acidez (mg								
KOH/g)								
Índice de	1,46	1,46	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Refração								
Índice de	176,6	166	116,37	122,9	146,6	149,41	128,85	91,70
saponificação								
(mg KOH/g)								
Viscosidade	31,8	27,45	7,27	7,26	8,61	9,08	8,41	6,19
(cSt)								
Densidade	0,89	0,89	0,85	0,84	0,86	0,86	0,85	0,89
(g/cm^3)								
Corrosividade	*	*	1a	1a	*	1a	*	1a
Ponto de fulgor (°C)		*	42	171	*	60	*	73

* A quantidade de amostra foi insuficiente para a realização das análises.

ANEXO D

O Anexo D apresenta os resultados do balanço de massa para experimento 1 (10 % CaCO₃, 400 °C) e para o experimento 3 (5 % CaCO₃, 440 °C).

Amostras	Produto 10 % CaCO3 (400 °C)	Rendimento (%)
Craqueado líquido (g)	650	-
Frações líquidas totais	142,24	21,84
Gasolina (40 175 °C)	8,00	1,23
Querosene (175-235 °C)	23,45	3,60
Diesel leve (235-305 °C)	31,37	4,82
Diesel Pesado (305-405 °C)	79,42	12,21
Resíduo líquido	392,03	60,31
parafina	74,12	11,40
Gases não condensáveis	41,61	6,40

Anexo D1- Balanço de massa das frações destiladas para o Experimento 1.

	Produto 5 % CaCO3	Rendimento (%)	
Amostras	(440 °C)		
Craqueado líquido (g)	700,00	-	
Frações líquidas totais	217,70	31,10	
Gasolina (40 175 °C)	10,36	1,48	
Querosene (175-235 °C)	20,60	2,94	
Diesel leve (235-305 °C)	116,40	16,62	
Diesel Pesado (305-405 °C)	70,34	10,04	
Resíduo líquido	400,30	57,18	
Parafina	41,04	5,86	
Gases não condensaveis	40,94	5,84	

Anexo D2-Balanço de massa das frações destiladas para o Experimento 3