



PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CAIXAS DE GORDURA COM CARBONATO DE SÓDIO E LAMA VERMELHA ATIVADA TERMICAMENTE

Hélio da Silva Almeida

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

Orientador(es): Nélio Teixeira Machado

Neyson Martins Mendonça

Belém

ABRIL de 2015

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CAIXAS DE GORDURA COM CARBONATO DE SÓDIO E LAMA VERMELHA ATIVADA TERMICAMENTE

Hélio da Silva Almeida

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

Aprovada por:

Prof. Nélcio Teixeira Machado, Dr.Ing.
(FEQ/UFPA-Orientador)

Prof. Neyson Martins Mendonça, Dr.Eng.
(FAESA/ UFPA – Co-orientador)

Prof. José Antônio da Silva Souza, Dr.Eng.
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.
(IME-Membro externo)

Prof.º André Bezerra dos Santos, Dr.Eng.
(UFC-Membro externo)

Prof. André Luiz da Silva Salgado Coelho, Dr.Eng
(FAESA/UFPA-Membro Externo),

Prof.º Sílvio Alex Pereira da Mota, Dr.Eng
(Membro Externo – UNIFESSPA-PA)

BELÉM, PA - BRASIL

ABRIL DE 2015

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

Almeida, Hélio da Silva, 1976-

Produção de biocombustíveis via craqueamento
térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de
gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada
termicamente / Hélio da Silva Almeida. - 2015.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Neyson Martins Mendonça.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia, Belém, 2015.

1. Biocombustíveis. 2. Craqueamento
catalítico. 3. Resíduos sólidos. 4. Óleos
vegetais. I. Título.

CDD 22. ed. 662.87

O impossível reside nas mãos
inertes daqueles que não tentam!

(Epicuro)

AGRADECIMENTOS

A DEUS e a todos os santos que me protegem e que nas horas difíceis me carregaram no colo.

Aos meus pais Hélio Soares Almeida e Maria das Graças da Silva Almeida.

In memoriam a minha avó Teodora Alves da Silva, que faleceu durante a realização deste trabalho, ao meu tio Ubiratan Alves e Maria Antônia Gomes.

A minha esposa Cláudia Menesses e aos meus filhos Hélio Wladimir e Heitor Ubiratan, razões da minha labuta, do meu amor e da minha existência.

Aos meus orientadores professor Nelio T. Machado e Neyson Mendonça, por todo esforço, dedicação e entusiasmo pela pesquisa.

Ao amigo Mestre Marcelo Santos por tudo que me ensinou.

A Ranilda Gama subdiretora do Restaurante Universitário da UFPA.

Aos bolsistas Victor Martan, Elton Lima, Kleidir Lopes, Marcelo, Emanuelle e Jardel, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao Instituto Militar de Engenharia- IME do Exército Brasileiro, na pessoa do Prof. Drº. Luiz Pizarro Borges.

Ao prof Drº. Silvio Alex Mota da UNIFESSPA.

Ao Srº Nanhun Gonçalves, pela ajuda nas atividades de retificação e montagem de equipamentos, primordias para a realização deste trabalho.

Ao engenheiro da Prefeitura da UFPA Gabriel Hiromite.

Aos mestres do Laboratório de Saneamento da EESC-USP Paulo Fragiacomio, Júlio Trofino e Maria Aparecida.

A todos os professores da FAESA/UFPA, e do Proderna que colaboraram para o sucesso deste trabalho.

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

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CAIXAS DE GORDURA COM CARBONATO DE SÓDIO E LAMA VERMELHA ATIVADA TERMICAMENTE

Hélio da Silva Almeida

Abril/2015

Orientadores: Prof. Drº Nélio Teixeira Machado

Co-orientador: Prof.Drº Neyson Martins Mendonça

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Resumo

Este trabalho teve o objetivo precípuo de estudar a obtenção de biocombustíveis a partir do processo de Craqueamento Térmico-Catalítico em escala piloto, a partir da gordura residual removida das caixas de gordura do restaurante universitário da Universidade Federal do Pará (RU-UFPA). A gordura residual foi coletada e tratada por peneiramento, desidratação e decantação, e introduzida na unidade piloto de craqueamento. Foram utilizados como catalisadores o carbonato de sódio e a lama vermelha ativada termicamente a 1000 C°, material rejeito da produção de alumina da empresa Hydro-Alunorte, que também se trata de um passivo ambiental. Após o craqueamento, o Produto Líquido Orgânico obtido foi caracterizado e destilado em escalas de laboratório e piloto, obtendo-se bicomcombustíveis na faixa do bioquerosene, biogasolina, diesel leve e pesado. Adicionalmente, investigou-se o consumo de água potável do referido restaurante e a geração de esgoto, determinando-se o *per capita* de consumo de água, o coeficiente de retorno de esgoto, a carga poluidora e o equivalente populacional. O maior rendimento em PLO, em torno de 82 %, foi obtido com 15% de catalisador carbonato de sódio. O índice de acidez do PLO (14,97 mg KOH/g) apresentou um valor considerado baixo e bastante satisfatório quando comparado a valores obtidos na literatura. Os resultados cromatográficos do experimento com 10% de carbonato de sódio apresentaram elevado teor de hidrocarbonetos PLO (78,98%), querosene verde (92,64% de hidrocarbonetos) e

diesel leve (90,21% de hidrocarbonetos). Os resultados obtidos denotam viabilidade na produção dos biocombustíveis, a partir da gordura residual tratada das caixas de gordura.

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

**BIOFUELS PRODUCTION VIA CATALYTIC CRACKING THERMAL-FAT
GREASE TRAPS OF SOLID WASTE WITH SODA ASH AND RED MUD
THERMALLY ACTIVATED**

Hélio da Silva Almeida

April/2015

Advisors: Prof. Dr. Nélío Teixeira Machado

Prof. Dr. Neyson Martins Mendonça

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

This work has the main objective to study the production of biofuels from Thermal-Catalytic Cracking process pilot scale using residual fat removed from the grease traps of the university restaurant of Universidade Federal do Pará (RU-UFPA). The residual fat was collected and treated by sifting, dewatering and separating and introduced into the cracking pilot unit. Were used as catalysts soda ash and red mud thermally activated at 1000 ° C, reject material from the production of alumina Hydro-Alunorte company, which also is an environmental liability. After cracking the organic liquid product obtained was distilled and characterized in the laboratory and pilot scales, obtaining the biofuel Biokerosene band, biogasoline, light and heavy diesel. Additionally, it was investigated the consumption of drinking water of that restaurant and the generation of wastewater, determining the per-capita water consumption, the coefficient of sewage return, the pollution load and the population equivalent. The PLO higher yield of around 82% was obtained with 15% sodium carbonate catalyst. The acid value of the PLO (14.97 mg KOH / g) showed a figure considered low and very satisfactory when compared with the values obtained in the literature. The chromatographic results of the experiment with 10%

sodium carbonate showed high content PLO hydrocarbons (78.98%), green kerosene (92.64% of oil) and light diesel (90.21% hydrocarbons). The results denote viability in the production of biofuels from the treated residual fat of the fat boxes.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	MOTIVAÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
2.1.	OBJETIVO GERAL	4
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	BIOCOMBUSTÍVEIS E MEIO AMBIENTE	5
3.1.1.	Biocombustíveis	7
3.1.2.	Óleos e gorduras	8
3.1.3.	Rotas tecnológicas para obtenção de biocombustíveis	9
3.2.	Craqueamento térmico de óleos vegetais e gorduras residuais	11
3.3.	CATALISADORES	15
3.3.1.	Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)	16
3.3.2.	Lama vermelha	16
3.4.	MEDIÇÃO DE VAZÃO	18
3.4.1.	Tipos de medidores de Vazão	18
3.4.2.	Método volumétrico	19
3.4.3.	Vertedor	20
3.4.3.1.	Vertedores triangulares	21
3.4.4.	Medidor ultrassônico	22
3.4.4.1.	Medidor do tipo tempo de trânsito	22
3.4.5.	Características dos medidores utilizados	23
3.5.	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	24
3.5.1.	Características físicas	24
3.5.1.1.	Sólidos	24
3.5.1.2.	Temperatura	24
3.5.2.	Características químicas	25
3.5.2.1.	Potencial Hidrogeniônico (pH)	25
3.5.2.2.	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	25
3.5.2.3.	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	25
3.5.2.4.	Fósforo	26
3.5.2.5.	Nitrogênio	26

3.5.2.6. Óleos e graxas	26
3.6. CONSUMO PER-CAPITA, COEFICIENTE DE RETORNO E CONTRIBUIÇÃO PER CAPITA	27
3.7. CARGA POLUIDORA.....	28
3.8. CAIXAS DE GORDURA.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. CARACTERÍSTICAS DO LOCAL DE ESTUDO	32
4.2. O SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DO RU	33
4.2.1. Medição da vazão de água consumida	34
4.3. O sistema de esgoto do RU	37
4.3.1. Medição da vazão de esgoto produzido	39
4.3.1.1. Testes do Vertedor	42
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	43
4.4.1. Amostragem	43
4.4.2. Métodos de análise	45
4.4.3. Programas utilizados	46
4.5. COLETA E TRATAMENTO DA GORDURA RESIDUAL-GR	48
4.5.1. Coleta e acondicionamento da GR	48
4.5.2. Pré-processamento do material residual.....	49
4.5.2.1. Peneiramento & Classificação	49
4.5.2.2. Decantação	50
4.5.2.3. Homogeneização da Gordura Residual	51
4.5.2.4. Saponificação da Gordura Residual	52
4.6. CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL E DO SABÃO PRODUZIDO	54
4.6.1. Catalisadores.....	55
4.6.1.1. Caracterização dos catalizadores	56
4.6.1.1.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG).....	58
4.6.1.1.2 Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	59
4.6.1.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	59
4.6.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.6.1.1.5 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	60
4.6.1.1.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	61
4.7. DESTILAÇÃO FRACIONADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	61

4.7.1.	Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA	61
4.7.2.	Unidade de Destilação em Bancada	62
4.8.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS	63
4.8.1.	Análises físico-químicas e bacteriológicas da fase aquosa	63
4.8.2.	Análises físico-químicas da gordura residual	64
4.8.3.	Análises físico-químicas do PLO, biogasolina, bioquerosene e diesel verde 64	
4.8.4.	Cromatografia - Análise de GC-MS	64
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	66
5.1.	RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO COMPARATIVA DO VERTEDOR 66	
5.2.	VAZÕES E RELAÇÕES	67
5.2.1.	Água consumida	67
5.2.2.	Efluente	75
5.3.	COEFICIENTE DE RETORNO	82
5.4.	PER CAPITA	83
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E RELAÇÕES	84
5.5.1.	Caracterização da água residuária lançada	84
5.6.	CARGA POLUIDORA	86
5.7.	CONTRIBUIÇÃO PER CAPITA	88
5.8.	EQUIVALENTE POPULACIONAL	89
5.9	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS DA FASE AQUOSA	90
5.10	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	92
5.10.1	Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	92
5.10.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	93
5.10.3	Infravermelho	94
5.10.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	96
5.10.5	Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	98
5.10.6	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x	100
5.11	CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL, DESTILAÇÃO DOS PLO's E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	102
5.11.1	Caracterização da matéria prima	102
5.11.1.1	Infravermelho da gordura residual tratada	102

5.11.2 Processos de Craqueamento térmico-catalítico da gordura residual com Na_2CO_3 como catalisador	104
5.11.2.1 Destilação Fracionada do PLO dos Experimentos com carbonato de sódio	105
5.11.2.2 Análises Físico-Químicas do PLO e Biocombustíveis dos experimentos com Na_2CO_3	106
5.11.3 Processos de Craqueamento térmico-catalítico da gordura residual com Lama Vermelha calcinada a 1000°C como catalisador	109
5.11.3.1 Destilação Fracionada do PLO dos Experimentos com LV calcinada a 1000°C	110
5.11.3.2 Análises Físico-Químicas do PLO e Biocombustíveis dos experimentos com LV a 1000°C	111
5.12 INFRAVERMELHO	113
5.12.1 Influência do Teor de Catalisador carbonato de sódio no PLO do Processo de Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto	113
5.12.2 Influência do Teor de Catalisador Na_2CO_3 nas frações de querosene verde da Destilação em Escala Piloto	114
5.12.3 Destilação do produto líquido orgânico do sabão de sódio (10 % de carbonato de sódio)	116
5.12.4 Influência do teor de catalisador (carbonato de sódio) no refinado da destilação em escala piloto.	117
5.12.5 Influência do teor de catalisador lama vermelha no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto	119
5.12.6 Influência do teor de catalisador lama vermelha na fração de diesel leve na destilação em escala de bancada	121
5.12.7 Influência do teor de catalisador (lama vermelha) na fração de diesel pesado na destilação em escala de bancada	123
5.12.8 Influência do teor de catalisador (lama vermelha) no refinado da destilação em escala piloto	125
5.13 CROMATOGRAFIA	127
5.13.1 PLO do experimento 1, 10% de Na_2CO_3	127
5.13.2 Querosene verde do experimento 1, 10% de Na_2CO_3	131
5.13.3 Diesel leve do experimento 1, 10% de Na_2CO_3	134

5.13.4 Diesel pesado do experimento 1, 10% de Na_2CO_3	137
5.13.5 PLO do experimento 7 (5% de LV como catalisador)	141
5.13.6 Diesel Leve do experimento 7, com 5% de LV	145
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	148
7. REFERÊNCIAS	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis.....	11
Figura 2- Reação de craqueamento triacilglicerídeos.....	12
Figura 3 - Partes constituintes de um vertedor	20
Figura 4 - Vertedor triangular.....	22
Figura 5 - Funcionamento dos medidores de tempo de trânsito.....	23
Figura 6- Caixa de gordura do RU-UFPA.....	29
Figura 7 –Fluxograma das fases da pesquisa	31
Figura 8 - Localização do RU.....	33
Figura 9- Medidor ultrassônico RH20.....	34
Figura 10- Transdutores	35
Figura 11- Unidade principal.....	35
Figura 12 - Ponto de instalação dos transdutores	35
Figura 13- Parâmetros de controle de dados do medidor ultrassônico.....	36
Figura 14 - Caixas de gordura	37
Figura 15- Disposição das caixas de gordura	38
Figura 16 - Fluxograma do efluente gerado pelo RU-UFPA.	38
Figura 17 - Ponto de lançamento do efluente	38
Figura 18 - Detalhes do vertedor (dimensões em mm).	40
Figura 19 - Vertedor instalado no ponto de medição, a) vista lateral; b) vista superior; c) réguas de controle de nível; d) vista frontal o vertedor.	42
Figura 20- Ponto de coleta da amostra	45
Figura 21 - Adaptação de tubo de PVC para coleta de amostras	45
Figura 22 - Coleta do Material Residual das Caixas de Gordura do RU-UFPA.....	48
Figura 23 - Acondicionamento da gordura residual	48
Figura 24 - Gordura dissolvida.....	49
Figura 25 - Peneiramento e retenção de resíduos dentro do tanque de PEAD.....	50
Figura 26- Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação de 750 L.....	51
Figura 27- Coleta da gordura pré-tratada	52
Figura 28 - Tacho de reação de saponificação	53
Figura 29 - Coleta do produto da reação de saponificação.....	53
Figura 30 - Unidade Piloto de Craqueamento/THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA.....	55
Figura 31- Coleta de PLO no vaso de coleta	55

Figura 32 - Catalisador Na_2CO_3 seco.	56
Figura 33- Acondicionamento e pesagem do catalisador.....	57
Figura 34 - Lama cominuída	58
Figura 35- Lama calcinada a 1000 °C	58
Figura 36- Lama calcinada acondicionada.	58
Figura 37 - Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA	62
Figura 38 - Unidade de destilação em escala de bancada.....	63
Figura 39 - Correlação entre as vazões do vertedor e do método volumétrico.	66
Figura 40 - Hidrograma da vazão de água do dia 26/11/13	68
Figura 41- Hidrograma da vazão de água do dia 28/11/13	68
Figura 42- Hidrograma da vazão de água do dia 29/11/13	69
Figura 43- Hidrograma da vazão de água do dia 13/03/14	69
Figura 44 - Hidrograma da vazão de água do dia 14/03/14	70
Figura 45 - Hidrograma da vazão de água do dia 26/11/14	71
Figura 46 - Histograma da vazão de água do dia 28/11/13	71
Figura 47 - Histograma da vazão de água do dia 29/11/13	72
Figura 48 - Histograma da vazão de água do dia 13/03/14	72
Figura 49 - Histograma da vazão de água do dia 14/03/14	73
Figura 50 - Box-plot da vazão de água.....	74
Figura 51 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 26/11/13	76
Figura 52 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 28/11/13	76
Figura 53- Hidrograma de vazão de efluente do dia 29/11/13	77
Figura 54 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 13/03/14	77
Figura 55- Hidrograma de vazão de efluente do dia 14/03/14	78
Figura 56 - Histograma da vazão de efluente do dia 26/11/13.....	79
Figura 57 - Histograma da vazão de efluente do dia 28/11/13.....	79
Figura 58 - Histograma da vazão de efluente do dia 29/11/13.....	80
Figura 59 - Histograma da vazão de efluente do dia 13/03/14.....	80
Figura 60 - Histograma da vazão de efluente do dia 14/03/14.....	81
Figura 61 - Box-plot da vazão de efluente	82
Figura 62- - Efluente do RU apresentando alta concentração de detergente.....	86
Figura 63- Termograma do carbonato de sódio.....	92
Figura 64 - Difratoograma do carbonato de sódio de grau comercial	93
Figura 65- Espectro de FTIR do carbonato de sódio.....	94

Figura 66- Espectros de FT-IR da lama vermelha calcinada e <i>in natura</i>	95
Figura 67 - Mev da Lama vermelha <i>in natura</i>	97
Figura 68- Mev da Lama vermelha (1000 °C).....	97
Figura 69- EDX do ponto selecionado no MEV	98
Figura 70- EDX do ponto selecionado no MEV da lama a 1000° C.....	99
Figura 71- Espectros de Infravermelho da Gordura do RU.....	103
Figura 72- Rendimentos em PLO, gás e coque do experimentos com Na ₂ CO ₃ como catalisador.....	105
Figura 73- Rendimentos em PLO, gás e coque do experimentos com LV a 1000 ° C como catalisador.....	110
Figura 74- Influência do teor de catalisador Na ₂ CO ₃ no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto	114
Figura 75- Influência do teor de catalisador Na ₂ CO ₃ nos querosenes do processo de destilação em escala piloto	115
Figura 76- Espectros das frações do PLO do experimento 4.	117
Figura 77- Influência do teor de catalisador Na ₂ CO ₃ no refinado do processo de destilação em escala piloto	118
Figura 78- Influência do teor de catalisador LV no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto	120
Figura 79- Influência do teor de catalisador LV no diesel leve do processo de destilação em escala de bancada.....	122
Figura 80- Influência do teor de catalisador LV no diesel pesado do processo de destilação em escala de bancada.....	124
Figura 81- Influência do teor de catalisador LV no refinado do processo de destilação em escala de bancada.....	126
Figura 82 - Cromatograma do PLO do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃) em escala piloto.	127
Figura 83 - Cromatograma do querosene verde do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃) em escala piloto.	131
Figura 84- Cromatograma do diesel leve do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃) em escala de bancada.	134
Figura 85- Cromatograma do diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃) em escala de bancada.....	137
Figura 86- Cromatograma do PLO do Experimento 7 (5% de Lama vermelha)	141

Figura 87- Cromatograma do diesel leve , 5% de LV experimento 7	145
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Horários e alíquotas da amostra composta	44
Tabela 2 - Valores de correlação e regressão dos dados de vazão	66
Tabela 3 - Estatística descritiva dos dados de vazão de água.....	67
Tabela 4 - Estatística descritiva dos dados de vazão de efluente	75
Tabela 5 - Valores dos coeficientes de retorno.....	83
Tabela 6 - Valor das variáveis analisadas e alguns valores típicos para esgotos sanitários	84
Tabela 7 - Valor das variáveis analisadas e de alguns tipos de restaurante.....	85
Tabela 8 - Cargas poluidoras e os dados para o cálculo	87
Tabela 9 - Contribuição per capita e os dados para o cálculo	88
Tabela 10 - Equivalentes populacionais e os dados para o cálculo	89
Tabela 11- Análises físico-químicas e bacteriológicas da Fase Aquosa	91
Tabela 12- Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.....	98
Tabela 13- Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.....	99
Tabela 14- Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio.....	100
Tabela 15- Rendimentos em PLO, Gás e coque dos experimentos com Na ₂ CO ₃ como catalisador.....	104
Tabela 16- Balanço de Matéria dos experimentos com Na ₂ CO ₃	105
Tabela 17- Balanço de Matéria e rendimentos da Destilação piloto do PLO dos Experimentos 1,2 e 3 com Na ₂ CO ₃	106
Tabela 18- Balanço de Matéria e rendimentos do experimento 4 destilação em bancada	106
Tabela 19- Análises Físico-Químicas dos experimentos 1, 2 e 3 com Na ₂ CO ₃	107
Tabela 20- Análises Físico-Químicas do experimento 4 com Na ₂ CO ₃	108
Tabela 21- Rendimentos em PLO, Gás e coque dos experimentos com LV a 1000 °C como catalisador	109
Tabela 22- Balanço de Matéria dos experimentos com LV a 1000 °C.....	110
Tabela 23 Balanço de Matéria e rendimentos da Destilação em bancada do PLO dos Experimentos 5,6 e 7 com LV	111

Tabela 24- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃) a 440 °C.	128
Tabela 25- Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃).....	130
Tabela 26 -Tempos de retenção e identificação dos picos no querosene verde do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃).....	132
Tabela 27- Composição dos compostos presentes no querosene verde do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃)	133
Tabela 28- Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel leve do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃)	134
Tabela 29- Composição dos compostos presentes no diesel leve do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃)	136
Tabela 30- Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃)	138
Tabela 31 Composição dos compostos presentes no diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na ₂ CO ₃)	140
Tabela 32- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 7 (5% de LV).....	141
Tabela 33- Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 8 (5% de Lama vermelha).....	144
Tabela 34- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO da fração de diesel leve (235-305 °C) obtido do Experimento 7 (5% de lama vermelha a 450 °C).	146
Tabela 35 Composição dos compostos presentes no diesel leve do Experimento 7 (5% de Lama vermelha)	147

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Métodos utilizados no trabalho e suas definições.	19
Quadro 2 - Principais vantagens e desvantagens dos métodos de medição.	24
Quadro 3 - Valores das variáveis utilizadas	36
Quadro 4 - Parâmetros e métodos de análise.....	47

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

O uso extensivo de *combustíveis fósseis* para satisfazer as necessidades energéticas da sociedade globalizada tem causado impactos negativos não somente sobre o meio ambiente, devido a presença em altos níveis de concentração de gases tóxicos, tais como NO_x e SO_x, compostos oxidantes catalizados por processos fotoquímicos, compostos de chumbo e particulados na atmosfera, mas também sobre o aquecimento global [1,2]. Portanto, a sociedade moderna tem pesquisado o desenvolvimento de novos processos de produção de energia a partir de fontes renováveis [3].

As tecnologias de produção de energia a partir de biomassa, são as que melhor se inserem no conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que o processo de produção de CO₂ é neutro, e, portanto, ambientalmente correto [2]. Neste cenário, os biocombustíveis têm sido propostos como alternativas tecnológicas sustentáveis em substituição aos combustíveis fósseis [3]. Assim, os combustíveis derivados de fontes renováveis, como biomassa e ou óleos vegetais, incluindo óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de semente de algodão, óleo de *Jatropha*, além de resíduos de óleos de fritura, e até o *material lipídico de caixas de gordura*, têm sido intensamente estudados nos últimos anos [4 -10].

Os óleos vegetais e gorduras animais, compostos constituídos basicamente de triacilglicerídeos e ácidos graxos, em sua forma natural ou transformados, por meio de processos físicos, químicos e ou biológicos, incluindo seus resíduos na forma líquida (óleo de fritura residual) ou sólida (*material lipídico de caixa de gordura*), são matérias-primas renováveis de elevado potencial energético e, portanto, promissores para a produção de produtos químicos, tais como biocombustíveis [11].

Os biocombustíveis, incluindo o bioetanol, carvão vegetal, biodiesel, bio-óleo, bio-gasolina, biogás, bio-querosene, são definidos como sendo combustíveis no estado sólido, líquido ou gasoso, produzidos a partir de biomassa renovável, em substituição parcial ou total aos combustíveis de origem fóssil [12, 13], sendo utilizados principalmente em motores de combustão interna em veículos automotores, assim como em motogeradores de energia elétrica [14].

O craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais, em sua forma natural ou transformados usando catalisadores, é um processo e, ou rota tecnológica alternativa para

a produção de combustíveis líquidos a partir de fontes renováveis [5]. A pirólise ou craqueamento de triacilglicerídeos (TAG) consiste na decomposição térmica de triacilglicerídeos na ausência de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados [12], bem como sobre a presença ou não de catalisadores, resultando numa mistura complexa de hidrocarbonetos, constituídos principalmente por moléculas de cadeias lineares, ricos em frações similares à gasolina, querosene e diesel de origem fóssil [13, 14].

O processo de craqueamento de óleos vegetais ou de gorduras animais realiza-se em duas fases sucessivas e distintas. A primeira fase é caracterizada pela formação de ácidos graxos em altas concentrações, devido a decomposição termoquímica de moléculas de triacilglicerídeos. A segunda fase é caracterizada pela degradação dos ácidos graxos produzidos na primeira etapa, formando hidrocarbonetos com propriedades semelhantes às dos produtos de petróleo [14]. O produto líquido orgânico (PLO), principal produto da reação de craqueamento térmico e ou térmico-catalítico de biomassa lipídica, é transformado em frações similares à gasolina (biogolina ou gasolina verde), ao querosene (bioquerosene ou querosene verde), e ao diesel (diesel verde) de origem fóssil, por meio da aplicação sistemática de processos de separação físicos (decantação e filtração) e térmicos (destilação fracionada, extração líquido-líquido, e adsorção), objetivando-se desta forma a remoção dos compostos oxigenados que causam acidez, assim como a obtenção de frações de combustíveis em conformidade com as especificações estabelecidas neste caso, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Entre as diversas vantagens dos biocombustíveis, destaca-se a sustentabilidade, a redução das emissões de gases que causam efeito estufa, entre outras [15-18].

Os óleos e gorduras usados no processo de fritura de alimentos geram uma quantidade considerável de resíduos [19]. Sabe-se que um litro de óleo de fritura lançado na rede de esgoto, ou lançado em algum corpo d'água, tem a propriedade de contaminar até um milhão de litros de água, gerando um transtorno para seu tratamento, pois em razão do aumento populacional na área urbana se faz necessário aumentar a demanda por água potável, sendo este um produto considerado de alta necessidade para o ser humano[20]. Em estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes etc.), agroindustriais, assim como residências, os óleos e as gorduras residuais das frituras são coletados em Caixas de Gorduras, sendo, em geral, dispostos em Aterros Sanitários, gerando volumes significativos de resíduos. Neste sentido, a utilização destes resíduos, ricos em material

lipídico e de baixo custo vem sendo investigada como matéria prima para a produção de biocombustíveis [21], possibilitando a obtenção de biocombustíveis a partir de resíduos lipídicos de Caixas de Gorduras, assim como a redução da quantidade e o volume de dejetos depositados em Aterros Sanitários [22]. Compostos comumente encontrados nos despejos, inclusive nos domésticos, como óleos e graxas, causam problemas operacionais comuns em redes coletoras, tais como extravasamentos devidos à obstrução e à redução da seção das tubulações. Nas estações de tratamento de esgoto, o recebimento de efluentes com altas concentrações de óleos e graxas, além de obstruções, aderência em equipamentos, em paredes dos tanques de processo, além da geração de odores, quando não submetidos ao pré-tratamento, podem contribuir na formação de escumas e até mesmo na inibição de processos biológicos. [23- 25].

Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade da produção de frações de biocombustíveis semelhantes a *Gasolina*, *Querosene* e *Diesel* via craqueamento térmico catalítico da gordura residual das *Caixas Retentoras de Gordura do Restaurante Universitário da UFPA*, utilizando-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) nas proporções de 5, 10 e 15 % (m/m), assim como *Lama Vermelha* calcinada a 1000 °C nas proporções 5, 10 e 15 % (m/m) como catalisadores, seguida de Destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO) em uma Unidade Piloto de Destilação.

Os catalisadores caracterizados em termos de DRX, ATG, DTA, FRT-IR, e MEV, e as frações de biocombustíveis semelhantes a *Gasolina*, *Querosene* e *Diesel* foram analisadas em termos de densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, corrosividade, índice de refração, índice saponificação, índice de acidez, ácidos graxos livres, teor de ésteres, água e sedimentos, e infra-vermelho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a obtenção de biocombustíveis por meio do processo de craqueamento termocatalítico de parte dos resíduos sólidos, removidos das caixas de gordura do restaurante universitário do campus básico da UFPA.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o esgoto industrial do Restaurante Universitário-RU da Universidade Federal do Pará - UFPA;
- Caracterizar a gordura residual e a fase aquosa das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário-RU da Universidade Federal do Pará - UFPA;
- Determinar o consumo médio *per capita* de água do RU e o respectivo coeficiente de retorno de esgoto - C;
- Identificar e determinar a carga poluidora e o equivalente populacional da água residuária produzida pelo RU.
- Propor métodos de separações físicas e térmicas para processamento da gordura residual;
- Investigar o processo de ativação térmica da lama vermelha a 1000 °C;
- Caracterizar morfológicamente a lama vermelha ativada termicamente a 1000 °C
- Investigar a eficiência dos catalisadores (Na_2CO_3 e Lama Vermelha calcinada a 1000 °C) no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto utilizando-se material residual proveniente de caixas de gordura;
- Avaliar o processo de destilação fracionada em escala de bancada e em escala piloto do PLO do processo de craqueamento termocatalítico do material lipídico residual;
- Comparar a qualidade das frações de biocombustíveis obtidos via destilação fracionada do PLO com os padrões especificados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP;
- Propor um diagrama de fluxo de processo para tratamento dos resíduos sólidos de caixas retentoras de gordura visando à produção de biocombustíveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS E MEIO AMBIENTE

Do total de energia consumida no mundo 81,7% são oriundos de combustíveis fósseis, sendo que 63,7% deste valor são utilizados no setor de transporte [26]. Assim pode-se concluir que os combustíveis fósseis são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de poluentes na atmosfera, incluindo os gases de efeito estufa(GEE).

A utilização intensiva e pouco eficiente dos combustíveis fósseis para o suprimento das necessidades energéticas da humanidade nas ultimas décadas, levou a uma diminuição considerável de suas reservas mundiais e a prognósticos de seu esgotamento nas próximas décadas. Este fenômeno, conhecido como *peak-oil*, é caracterizado pela redução na produção mundial de petróleo já a partir de 2010. Esta situação está provocando um aumento nos preços, na frequência e na intensidade dos conflitos bélicos e uma considerável preocupação dos governos em garantir a segurança energética dos países consumidores. É unânime a opinião que a era da energia barata já esta ultrapassada [27].

As mudanças climáticas, resultado do aquecimento global provocado pelos GEE, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), produto da queima de combustíveis fósseis, estão provocando alterações significativas nos ecossistemas. Estima-se como suas consequências diretas aproximadamente 150 000 mortes adicionais por ano [28], um risco crescente de fome para milhões de pessoas, enchentes e escassez de água, além do aumento de ocorrência de doenças, como, por exemplo a malária.

Levando em consideração os problemas acima descritos, a utilização de biomassa, em particular de biocombustíveis, para usos energéticos torna-se mais atrativa a cada dia. Os biocombustíveis são substitutos diretos e imediatos dos combustíveis líquidos empregados no transporte e podem ser facilmente incorporados aos sistemas logísticos atualmente em operação.

Substituir uma porcentagem, por exemplo, de gasolina e diesel, por biocombustíveis (biodiesel ou bioetanol) é o caminho mais simples para aumentar a disponibilidade desses biocombustíveis no setor de transporte. [29].

Embora a utilização de biocombustíveis possua evidentes vantagens estratégicas e ambientais, a utilização eficiente dos recursos utilizados na cadeia produtiva de

produção de biodiesel e do etanol é um aspecto que merece tanta atenção quanto o desenvolvimento das tecnologias de produção desses combustíveis alternativos.

Dada as grandes extensões de terra que demandam alguns tipos de culturas para produção de biocombustíveis, a análise dos impactos negativos que programas extensivos de produção dos mesmos podem provocar no suprimento de alimentos e no meio ambiente é de grande importância. [27]

Os biocombustíveis provenientes da cana-de-açúcar, do milho, do dendê e de outros estão sendo vistos por muitos como uma forma mais limpa de suprir as necessidades energéticas, no setor do transporte. Segundo PUPPÁN [30] seus benefícios ambientais têm como base principal o fato da quantidade de CO₂ emitida durante a combustão do etanol no motor corresponder à que foi sequestrada da atmosfera durante o crescimento das plantas, resultando em um ciclo de carbono.

Porém o balanço de carbono na produção de biocombustíveis na realidade não é completamente fechado, já que alguns fatores levam a emissões líquidas de GEE, e isto deve ser considerado nos estudos de sustentabilidade. [27]

É importante ter em conta que, apesar das vantagens ambientais que caracterizam a utilização dos biocombustíveis, sua produção e uso final podem ter impactos ambientais graves, tais como a utilização de grandes quantidades de água, desaparecimento de florestas e redução da produção e do cultivo de alimentos, além da degradação do solo. [31]

Uma ferramenta útil para a determinação do impacto ambiental dos biocombustíveis sobre o meio ambiente é a Análise do Ciclo de Vida (ACV), ou seja, a avaliação de insumos, produtos, impactos em todas as etapas do ciclo vital do produto. Observa-se a necessidade de considerar o impacto das emissões geradas por diferentes fontes tecnológicas e naturais durante o cultivo, colheita e transporte das diferentes matérias-primas obtidas a partir da bio-massa. As taxas das emissões variam de acordo com o tipo de cultivo, com a região onde se localiza a plantação (devido as variações nas condições climáticas, tipos de solo e nível de precipitações) e também dependem das práticas agrícolas empregadas (plantação, rotação de cultivo e uso de fertilizantes). Assim, por exemplo, a produção de fertilizantes nitrogenados para as plantações de milho normalmente representa mais da metade do total de emissões de CO₂ associadas a esta matéria-prima para a produção de biocombustíveis. [32]

3.1.1. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são renováveis, uma vez que são produzidos a partir de produtos agrícolas, tais como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais em misturas. Como exemplos, podemos citar o biodiesel, o etanol, o metanol, o metano e o carvão vegetal. De acordo com a *American Society of testing and Materials (ASTM)*, o biodiesel é definido tecnicamente como: “combustível composto por monalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” [33].

No mundo passou-se a adotar uma nomenclatura única para identificar a concentração de biodiesel na mistura. Trata-se da nomenclatura BXX, onde XX é a percentagem em volume de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2, 5, 20 e 100% de biodiesel, respectivamente.

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

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

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

O biodiesel pode ser obtido basicamente a partir de óleos e gorduras provenientes de:

- Plantas oleaginosas: mamona, palma africana (dendê), soja, colza(canola), girassol, pinhão manso, rícino, semente de cardo etc.
- Óleos vegetais usados: procedentes da indústria de alimentação e hotelaria, além de domicílios.
- Gorduras animais: procedentes de matadouros.

Uma opção altamente perspectiva é a obtenção de biodiesel a partir de algas como subproduto do metabolismo das mesmas[27].

3.1.2. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras, puros ou modificados por reações químicas, são usados pela humanidade há milênios como insumos em diversas áreas, tais como iluminação, tintas, sabões, etc. Durante o Século XX, principalmente por razões econômicas, os materiais graxos foram preteridos por derivados de petróleo. No entanto, recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores, como polímeros, combustíveis, tintas de impressão, e lubrificantes, entre outros. [34]

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou triacilglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo. [35]

A diferença entre um óleo e uma gordura está no ponto de fusão. O limite inferior para o ponto de fusão das gorduras é de 293 K e o produto é considerado óleo quando seu ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. O termo gordura, contudo, é mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância [36].

Os ácidos graxos que compõem os óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila. As propriedades das moléculas de triglicerídeo dependem dos ácidos graxos que as formam. Os diferentes ácidos graxos são formados

por um número diferente de átomos de carbono e hidrogênio e pela presença e posição de insaturações [37]

3.1.3. Rotas tecnológicas para obtenção de biocombustíveis

O biodiesel, obtido a partir de óleos provenientes de plantas oleaginosas (colza, girassol, palma, rícino), utiliza processos de transesterificação ou craqueamento para a conversão de óleos vegetais num combustível apto para motores. Os óleos vegetais podem ser utilizados diretamente como combustíveis em motores adaptados para tal finalidade.

A transesterificação, por sua vez, pode empregar catalisadores alcalinos, ácidos ou enzimáticos, e etanol ou metanol, produzindo glicerina e ésteres dos ácidos graxos e glicerina como resíduo.

O bioetanol produzido empregando matéria de base biológica, com quantidades apreciáveis de açúcares, é geralmente obtido pela fermentação do açúcar utilizando leveduras e outros microrganismos. Inicialmente as matérias-primas são submetidas a um processo de remoção do açúcar contido nas mesmas (trituração, impregnação e tratamento químico). A destilação e a desidratação são empregadas como último passo na fabricação do etanol para atingir a concentração desejada: Etanol hidratado ou anídrico, que pode ser misturado à gasolina ou ser utilizado diretamente como combustível nos automóveis multicomcombustíveis.

Quando a matéria prima empregada é composta por grãos, utiliza-se, geralmente, a hidrólise para a conversão de amidos em glicose. Uma vez que converter o amido em glicose é muito mais fácil converter celulose, a produção de etanol no Estados Unidos é realizada principalmente através de milho e trigo. Na Europa, as matérias-primas mais utilizadas são trigo, cevada, e beterraba açucareira [38]. Nos processos convencionais de obtenção de etanol a partir de grãos, só a parte que contém amido é utilizada. Nesse caso são empregados somente os núcleos do milho e da cevada, que representam uma porcentagem pequena da massa total da planta, o que origina grande quantidade de resíduos. Os mesmos podem ser utilizados como alimento animal.

Os biocombustíveis podem ser obtidos, também, através dos seguintes processos:

- Pirólise de materiais biológicos compostos principalmente de celulose, proteínas e/ou óleos vegetais para obtenção de um bio-óleo que pode ser utilizado como uma mistura de diesel ou substituto;

- Hidrólise da celulose e da hemicelulose.
- Gaseificação de diferentes biomassas para a produção de gás de síntese, a partir do qual é possível a obtenção de combustíveis líquidos por vários processos catalíticos. Atualmente esta tecnologia encontra-se em estágio de desenvolvimento, incluindo: tecnologias Fischer-Tropsch (BTL) para a produção de biodiesel ou biogasolina, tecnologias para obtenção de Biometanol fermentação do gás de síntese para a obtenção do etanol.
- Digestão anaeróbia da celulose proveniente de resíduos agrícolas ou culturas para obtenção de metano.
- Algas (biodiesel, biogás e bio-hidrogênio)
- Aproveitamento da glicerina para produção de hidrogênio.

Nem todas as rotas estão disponíveis comercialmente, já que a tecnologia ainda está em desenvolvimento e os custos de produção ainda são inviáveis, espera-se nos próximos anos que estas tecnologias tenham atingido a escala industrial [27]. É importante ressaltar, que materiais como a gordura proveniente das caixas de gordura dos restaurantes, lanchonetes e similares são considerados resíduos sólidos, sem valor comercial, e portanto não concorrem para a produção de alimentos, como no caso dos óleos comestíveis e nem contribui para o desmatamento das florestas. Na figura 1 podem ser visualizadas as principais rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis.

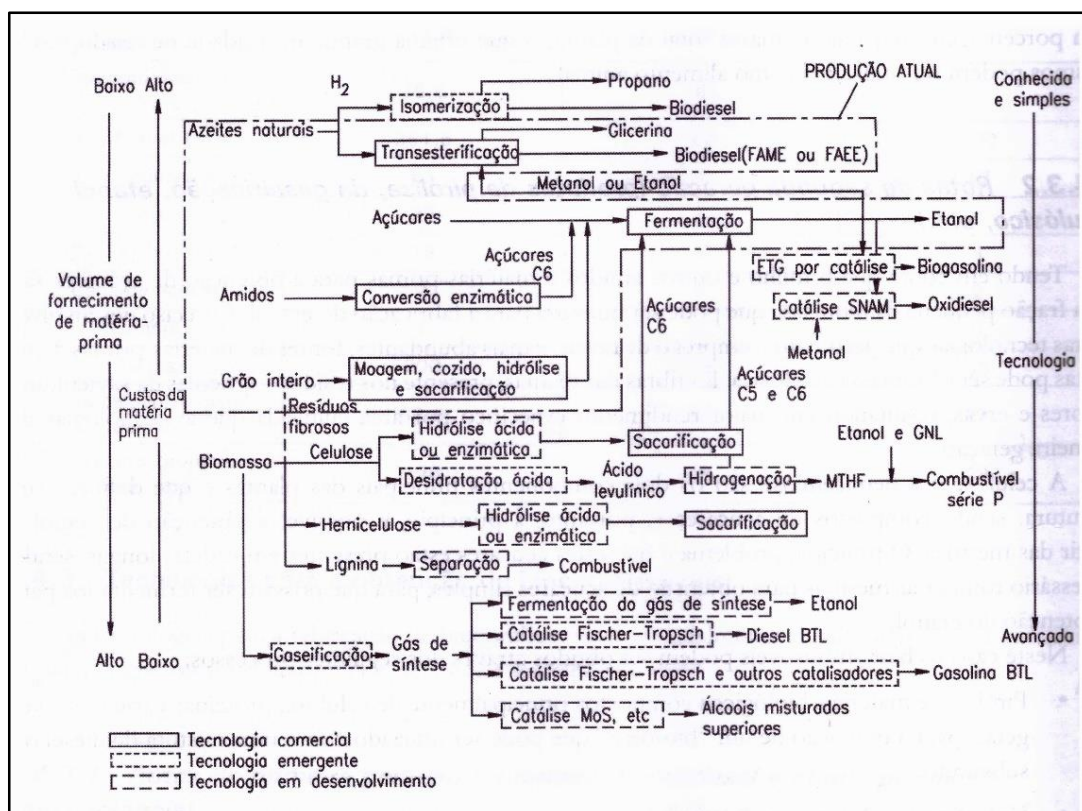


Figura 1- Rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis
Fonte: NEXANT [39]

3.2. Craqueamento térmico de óleos vegetais e gorduras residuais

O processo de craqueamento ou pirólise de triglicerídeos consiste fundamentalmente de uma reação 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 [40]. Os produtos do craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e acroleína [41].

No 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, permitindo maior seletividade e, portanto, maior rendimento dos produtos desejados [42].

A reação de craqueamento ocorre a temperaturas superiores a 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, em diversas etapas distintas e consecutivas [34]. Na primeira etapa, mostrada na reação 1 da Figura 2, que é chamada craqueamento primário, são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e acroleína. A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na reação 2 da Figura 2, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas

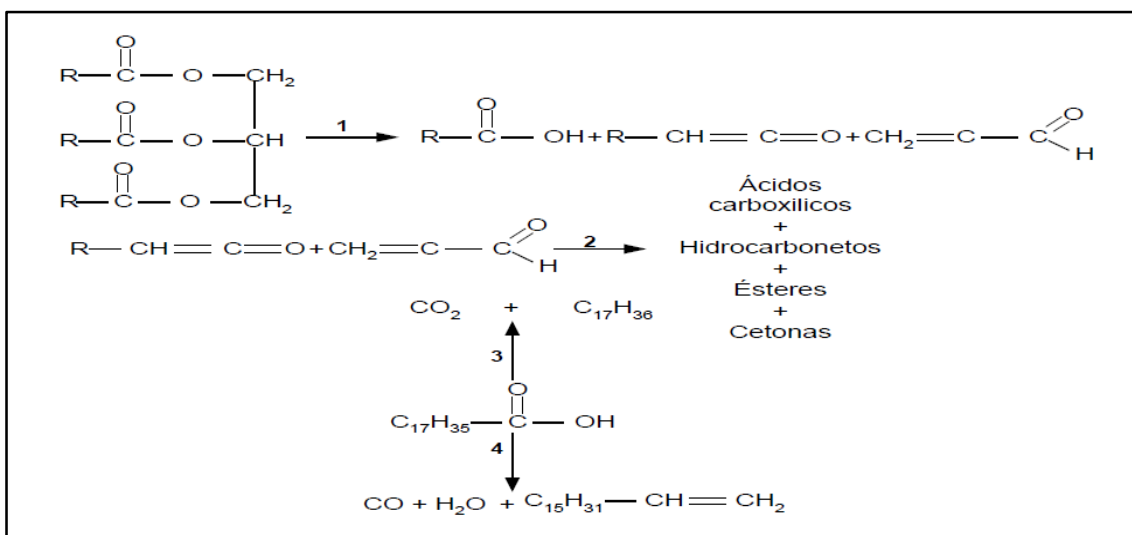


Figura 2- Reação de craqueamento triacilglicerídeos
SANTOS *et al.*[43]

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos buscando-se a utilização de resíduos para produção de biocombustíveis. Os resíduos de óleos vegetais e gorduras estão se tornando matérias-primas bastante visadas ultimamente por serem economicamente e ambientalmente vantajosos. Tais materiais tem o potencial de reduzir o consumo de combustíveis não renováveis e a quantidade de resíduo depositado no meio ambiente [21].

SANTOS *et al.*[43] investigaram o processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização, resíduo da reação de neutralização do óleo de palma. Os experimentos foram realizados numa unidade em escala de bancada, tendo os autores avaliado a influência do teor de catalisador, Na₂CO₃ (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C), no rendimento e composição dos produtos líquidos

orgânicos (PLOs), através da caracterização físico-química (índice de acidez e saponificação, densidade, índice de refração) e análise composicional por FIT-IR. Os resultados apresentados mostraram uma rota eficiente para a produção de biocombustível com qualidade, utilizando um resíduo gerado da etapa de neutralização do óleo de palma. Os melhores resultados, em relação aos parâmetros físico-químicos, foram obtidos na temperatura de 440 °C. O aumento da temperatura favoreceu a redução de produtos indesejáveis como ácidos graxos livres, e o aumento do rendimento. Já em relação ao teor de catalisador foi observado que o aumento deste implicou na redução significativa dos ácidos graxos livres, e no aumento do rendimento da fase orgânica (PLO), corroborando a ação catalítica do catalisador na etapa da reação secundária (descarboxilação e/ou descarbolinação dos ácidos carboxílicos) para a produção de hidrocarbonetos similares aos combustíveis derivados do petróleo.

MOTA[18] investigou o processo de craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção e diferentes tipos de matérias primas como óleo de palma, buriti, andiroba, girassol, sendo que o referido autor usou ainda óleo soja residual (óleo de fritura) e sebo bovino. Diferentes tipos de catalisadores, como Na_2CO_3 , CaCO_3 , HZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ e Lama Vermelha, também foram testados. O PLO produzido a partir do óleo de fritura residual, tendo o Na_2CO_3 como catalisador, obteve um baixo índice de acidez, a menor viscosidade cinemática, baixos valores de índices de saponificação e éster, assim como um elevado ponto de fulgor, sendo o melhor resultado em termos de caracterização físico-química.

PEDROZA [44] avaliou a produção de biocombustíveis (bio-óleo e gás) a partir do tratamento térmico de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo em escala de laboratório. O rendimento máximo de líquido pirolítico foi da ordem de 10,5 %, obtido nas condições de 500 °C, rotações de centrifugação de 20 Hz, vazão de gás inerte de 200mL/min e vazão mássica de biomassa de 22g/min. As amostras de bio-óleo apresentaram um valor do pH em torno da neutralidade e com baixos valores de viscosidade, o que pode ser um atrativo visando aplicação industrial do líquido. O bio-óleo apresentou alto poder calorífico (17,85 MJ/Kg), e um teor significativo de hidrocarbonetos alifáticos e alifáticos oxigenados, além da ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível ou ainda usado como insumo na indústria química.

A transformação termo-química de materiais lipídicos para a produção de combustíveis líquidos renováveis pode ser alcançada pelo craqueamento térmico de óleos

vegetais incluindo óleo de soja, palma e mamona[45], sementes oleaginosas , tais como colza [46], linhaça [47], borra de soja [48] , prensa de sementes [49] e até ao resíduo de azeite [50] ou por craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais, tais como colza [50] , lipídios de algas [51], soja [45, 51], palma [8, 52] , canola [55,56], girassol [7] , óleos de fritura residual [58], bem como óleos vegetais de palma nativa ocorrendo na região amazônica , como tucumã (*Astrocaryum vulgare*) , babaçu (*Orbygnya martiana*) e buriti (*Mauritia flexuosa*). [52]

Na maioria dos estudos, catalisadores do tipo de peneira molecular têm sido utilizados, incluindo HZSM - 5 [8, 45, 51 , 53, 54, 55] , zeolitas ultra- estável (USY) HZSM - 5 - USY [54], HZSM - 5 -catalisador híbrido β zeolita [54], catalisadores impregnados de potássio- K - 5 - HZSM [54] , bem como metais de transição suportados em alumina - (NiMo /- Al₂O₃) [52], catalisador REY (Rare Earth) [46], MCM - 41 / ZSM - 5 [8], os silicatos de alumínio , tais como H - mordenita , HY , sílica , argila suportada - alumínio (AL - PILC) e composto de sílica – alumina [55] , peneiras molecular de aluminofosfato [56] , carbonato de sódio (Na₂CO₃) [7] , e até Zircônio sulfatado [58].

Os líquidos e gases produzidos das reações termo-químicas são fortemente dependentes do tipo de catalisador, da composição química do óleo ou material lipídico, dos parâmetros de processo tais como taxa de aquecimento, tempo de reação, tempo de residência e condições de estado (pressão e temperatura) e podem produzir frações de gasolina a diesel. [55].

LAPPI & ALÉN [59] investigaram a pirólise de óleos saponificados (palma, oliva, canola e mamona) por cromatografia gasosa e detecção de ionização (Py -GC / MSD e FID). Em todos os experimentos, a temperatura de pirólise de 750 ° C foi mantida constante durante 20 segundos. Os autores relataram que os produtos líquidos recuperados a partir de óleos de palma, oliva e colza continham principalmente alcenos lineares (até C₁₉) e alcanos (até C₁₇), sendo ambos foram semelhantes aos encontrados em gasolina (C₄ - C₁₀) e diesel (C₁₁- C₂₂) para as frações de corte de derivados de petróleo, ao passo que no caso do óleo de rícino uma quantidade significativa de produtos indesejáveis contendo oxigênio (cetonas e fenóis) foram formados.

FORTES & BAUGH [60] desenvolveram um método analítico para analisar os produtos (frações de hidrocarbonetos, cetonas, e aldeídos) da pirólise de sabão de cálcio.

Apesar da presença de cetonas, a fase orgânica líquida apresentou a composição química semelhante à do combustível diesel.

DEMIRBAS [61] investigou a pirólise de sabões de óleo vegetal (girassol, milho, semente de algodão e de soja) num reator tubular de 95,1 mm de altura, 17,0 mm de diâmetro interior, e 19,0 mm de diâmetro externo, inseridos verticalmente em um forno tubular aquecido. Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (440-610 °C). Os produtos líquidos obtidos mostram os maiores rendimentos variando 62-97 % (m/m) a temperaturas mais elevadas (550-610 °C)

Suarez *et al.* [11] estudaram a pirólise de sabões de soja neutralizados com 5 % (m/m) de NaOH no intervalo de temperaturas entre 350 °C e 400 °C. A 200 °C os sabões de soja começam a vaporizar, sendo liquerfeitos por um sistema de condensação com água fria a 10 °C. A fase líquida orgânica, rica em hidrocarbonetos, apresentou composição semelhante ao diesel de petróleo.

3.3. CATALISADORES

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porem sai inalterado do processo. O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas. Uma vez que um catalisador torna possível obter um produto final por uma rota diferente com uma menor barreira de energia, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade [62].

O catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, um catalisador não afeta o equilíbrio, muda somente a velocidade de uma reação.

Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa velocidade de reação. Em muitos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitarão a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras

moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como alumino silicatos cristalinos [62].

3.3.1. Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

O carbonato de sódio Na_2CO_3 é um sal branco, inodoro e solúvel em água. Não é inflamável nem explosivo. É produzido sinteticamente em larga escala a partir de sal de cozinha pelo Processo Solvay ou extraído de minérios de trona. Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, detergentes e corantes. Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução [63].

3.3.2. Lama vermelha.

A lama vermelha é o rejeito gerado durante o processo de transformação de bauxita em alumina. A disposição desse rejeito é feita por empilhamento do material pré-secado, porém ainda bastante úmido e contendo sódio solúvel no fluido intersticial, em bacias formadas por diques ou barragens impermeabilizadas por geomembranas [64].

A lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição.

A Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento cita entre as atividades industriais mais poluentes a indústria de metais não-ferrosos, e, dentre estes, a do alumínio [65].

O Brasil é um dos maiores produtores de bauxita, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. A produção nacional de bauxita chegou recentemente à cerca de 13 milhões de toneladas/ano, colocando o Brasil entre os quatro principais produtores. No Estado do Pará encontram-se as principais reservas nacionais, situadas nos municípios de Oriximiná, Almeirim, Juruti, Faro, Paragominas e São Domingos do Capim. De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio-ABAL, as principais empresas que trabalham com a extração da bauxita são: Mineração Rio do Norte S.A.-MRN (Porto Trombetas, Oriximiná, Pará), Companhia Brasileira de Alumínio, Alumínio S.A, Alumínio do Brasil S.A. No município de Barcarena está localizada a Hydro-Alunorte, que beneficia a bauxita extraída pela MRN. Atualmente, a Hydro Alunorte é a maior refinaria de alumina do

mundo e está localizada no Pará, mais especificamente no polo industrial de Barcarena [66].

A Hydro Alunorte possui uma capacidade total de produção de quase 6,3 milhões de toneladas métricas anuais, ou seja, aproximadamente 7 % da produção mundial [66].

A disposição inadequada da lama vermelha pode acarretar em problemas como: a) contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; b) contato direto com animais, plantas e seres humanos; c) o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina; d) impacto visual sobre uma extensa área. Alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países são relatados na literatura. Assim, a crescente preocupação ambiental com a disposição aceitável de resíduos tóxicos, tais como a lama vermelha, gerou um número maior de pesquisas em torno da utilização deste resíduo. As principais aplicações resumem-se em: utilização como matéria prima na indústria de cimento, fabricação de materiais de construção, fabricação de ladrilhos cerâmicos e recuperação de metais de valor [67]. Além disso, a lama vermelha tem o potencial de diminuir a acidez de águas de drenagem de minas, águas contaminadas e solos contaminados por metais pesados.

NUNN [68] afirma que uma típica refinaria gera entre meia a duas toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida. Já BRUNORI *et al* [69] se reportam a valores entre uma a duas toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico sofre aumento na sua área específica e passa apresentar propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, quando comparada com outros adsorvedores como: a sílica-gel, o carvão ativado e as peneiras moleculares, os quais são tidos de elevado custo para o tratamento de efluentes [70].

3.4. MEDIÇÃO DE VAZÃO

Os medidores de vazão de fluidos são “instrumentos usados para medir a quantidade de fluido que escoar em um determinado elemento condutor na unidade de tempo” [71]. Atualmente dispõe-se de inúmeros equipamentos que nos possibilitam chegar com precisão a esses valores. De forma geral, os medidores de vazão funcionam segundo as duas equações abaixo:

$$\text{Vazão } (Q) = \text{velocidade}(v) \times \text{área } (A)$$

$$\text{Vazão } (Q) = \text{volume}(V) / \text{tempo}(t)$$

Desta forma, a exatidão de um medidor de vazão está diretamente ligada com a precisão com a qual se determina **velocidade (v)** e a **área (A)** no primeiro caso e o **volume (V)** e o **tempo (t)** no segundo caso.

Os medidores de vazão possuem um vasto campo de aplicação como a medição de vazão em estações de tratamento de água e esgoto, quantificação dos volumes consumidos em sistemas de abastecimento, quantificação dos efluentes gerados por indústrias, etc.[72]

3.4.1. Tipos de medidores de Vazão

Os medidores de vazão podem também ser classificados segundo o tipo de escoamento em livres e forçados. Os de conduto de escoamento livre são regidos pela existência de uma superfície livre em contato com a pressão atmosférica, enquanto que, os de vazão em conduto forçado se caracterizam pelo completo preenchimento da seção de escoamento e pela existência de uma pressão sobre o fluido [73].

Os medidores de vazão em conduto forçado são amplamente utilizados em sistemas de abastecimento e instalações de recalque. Alguns dos principais tipos de medidores utilizados são: tubo de Venturi, ultrassônicos, placa de orifício, eletromagnéticos e tubos de Pilot. Os medidores de vazão em condutos livres são frequentemente utilizados na entrada de estações de tratamento de água e esgoto, assim como, em sistemas descarga de efluentes industriais. Alguns exemplos desses medidores são vertedores e calhas, como a Parshall e a Palmer-Bowlus [74].

Dentre os tipos apresentados foi dada maior atenção as classes dos medidores utilizados no presente trabalho.

Quadro 1 - Métodos utilizados no trabalho e suas definições.

Método	Definição
Ultrassônico	Método que utiliza a emissão de ondas ultrassônicas, por meio de sensores adequadamente posicionados, para medir a velocidade média de um escoamento.
Volumétrico	Método que verifica o tempo necessário para acumular determinado volume. A razão deste volume pelo tempo é a vazão.
Vertedor	Método que utiliza dispositivo, introduzido perpendicular às linhas de corrente, que possui abertura por onde o fluxo passa. A vazão deve ser determinada a partir da leitura da carga hidráulica no vertedor.

Fonte: Adaptado de ABNT[71].

3.4.2. Método volumétrico

O método consiste da medição direta utilizando um recipiente com volume (V) conhecido, esse recipiente é colocado para encher com o líquido que se quer definir a vazão (Q), mede-se o tempo (t) que foi gasto para completar o volume do recipiente[71]. Com base nessas informações pode-se determinar o valor da vazão através da equação:

$$Vazão (Q) = \frac{Volume(V)}{Tempo (t)}$$

Esse método normalmente só é utilizado para pequenas vazões, pelo fato de que grandes vazões demandariam recipientes com maior volume ou levariam a tempos de medição pequenos, com isso podendo gerar dificuldades para a operação de encher e esvaziar ou há um erro maior pela baixa precisão na marcação do tempo, levando-se em conta que a precisão do método está diretamente ligada ao tempo necessário para encher o recipiente[74].

3.4.3. Vertedor

Vertedor ou descarregador é o dispositivo utilizado para medir e/ou controlar a vazão em escoamento por um canal. Trata-se, basicamente, de um orifício de grandes dimensões no qual foi suprimida a aresta do topo, portanto a parte superior da veia líquida, na passagem pela estrutura, se faz em contato com a pressão atmosférica. A presença do vertedor, que é essencialmente uma parede com abertura de determinada forma geométrica, colocada, na maioria dos casos, perpendicularmente à corrente, eleva o nível d'água a sua montante até que este nível atinja uma cota suficiente para produzir uma lâmina sobre o obstáculo, compatível com a vazão descarregada. A lâmina líquida descarregada, adquirindo velocidade, provoca um processo de convergência vertical dos filetes, situando-se, portanto, abaixo da superfície livre da região não perturbada de montante [75].

Os vertedores são amplamente utilizados na medição de vazão e no controle do escoamento de líquidos em represas, canais e galerias. A razão de seu uso extensivo se fundamenta na sua simplicidade, baixo custo de implantação e operação, assim como sua exatidão para medição de pequenas vazões em condutos livres [74].

Na figura 3 podem ser vistos os principais itens constituintes desse tipo de medidor.

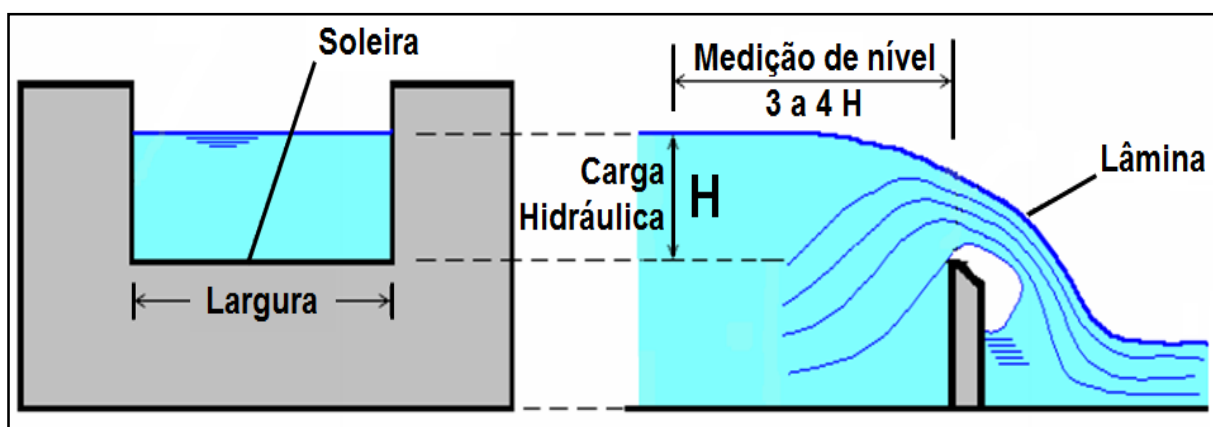


Figura 3 - Partes constituintes de um vertedor

Fonte: Adaptado de NETTO *et al* [76].

- Crista ou soleira: borda do vertedor por onde o líquido escoar;
- Carga hidráulica H: altura da lâmina d'água, contada a partir da crista do vertedor e onde não sofre a interferência do escoamento do vertedor;

- Lâmina: escoamento do líquido afluente ao vertedor;
- Canal de jusante: canal onde escoar o líquido efluente do vertedor, esse local deve sempre, ter cota menor que a da soleira do vertedor, garantindo assim o escoamento livre e sem interferências na medição.

3.4.3.1. Vertedores triangulares

Os vertedores triangulares são frequentemente utilizados para medição de pequenas vazões, por possuírem uma grande precisão quando utilizados para vazões menores que 10 L/s. Os ângulos mais utilizados na abertura do vertedor, são os de 30°, 45°, 60°, 90° e 120°, sendo o de 90° o mais empregado. Os ângulos estão diretamente relacionados com a faixa de vazão que o vertedor é capaz de medir, quanto maiores os ângulos, maiores serão as vazões mínimas e máximas que o vertedor é capaz de medir com precisão [73]. Existem alguns problemas quando se utiliza ângulos muito fechados em vertedores, o principal, é o efeito de capilaridade que pode ocorrer quando o vertedor é submetido a grandes vazões, em função disso, normalmente se recomenda uma carga mínima de 5 mm e uma carga máxima de 0,5 m garantindo com isso a precisão e evitando a aderência da lâmina na soleira do vertedor [77]

A equação teórica dos vertedores triangulares foi deduzida por Francis, em 1883, pela qual pode se obter a vazão utilizando-se o valor da carga hidráulica, deve ser ainda adicionado à equação o coeficiente de descarga C, com o objetivo de corrigir erros relacionados aos diferentes ângulos e suas implicações [73].

$$Q = C \frac{8}{15} tg \left(\frac{a}{2} \right) H^{\frac{5}{2}} \sqrt{2g}$$

Em que:

C = coeficiente de descarga.

a = ângulo do vertedor.

H = carga hidráulica.

g = aceleração da gravidade.

Na Figura 4 pode-se ver o vertedor triangular do laboratório de hidráulica da Escola de Engenharia de São Carlos- EESC-USP.



Figura 4 - Vertedor triangular

3.4.4. Medidor ultrassônico

De forma simplificada os medidores ultrassônicos se utilizam de emissões de ondas sonoras para determinar a velocidade que o líquido escoar dentro de um condutor e juntamente com a área da seção é determinada a vazão de escoamento. Atualmente esse tipo de medidor é amplamente utilizado em função de sua relativa simplicidade para sua instalação, além de não gerar interferências no escoamento, por ser instalado externamente ao condutor e sem contato com o líquido [72].

Os medidores ultrassônicos podem ser classificados em dois tipos, os de tempo de trânsito (time-of-flight) e de efeito Doppler (reflexão) que se utiliza do efeito de mesmo nome. Foi dada ênfase ao medidor de tempo de trânsito, por ter sido o tipo utilizado no presente trabalho.

3.4.4.1. Medidor do tipo tempo de trânsito

Os medidores do tipo tempo de trânsito se baseiam no princípio de que as ondas sonoras emitidas no mesmo sentido de um fluxo tendem a ser aceleradas pela velocidade de escoamento do líquido, assim como, serão desaceleradas no sentido contrário ao mesmo. Por não necessitar de material em suspensão ou da adição de bolhas ou qualquer

tipo de interferência no líquido, como os medidores de efeito Doppler necessitam, esse tipo de medidor é amplamente mais utilizado na medição de águas limpas [73].

Os medidores de tempo de trânsito são constituídos de dois transdutores e de um receptor onde as informações são processadas e é determinada a vazão, os transdutores não são nada mais que dois emissores e receptores de ondas sonoras como pode ser visto na Figura 5.

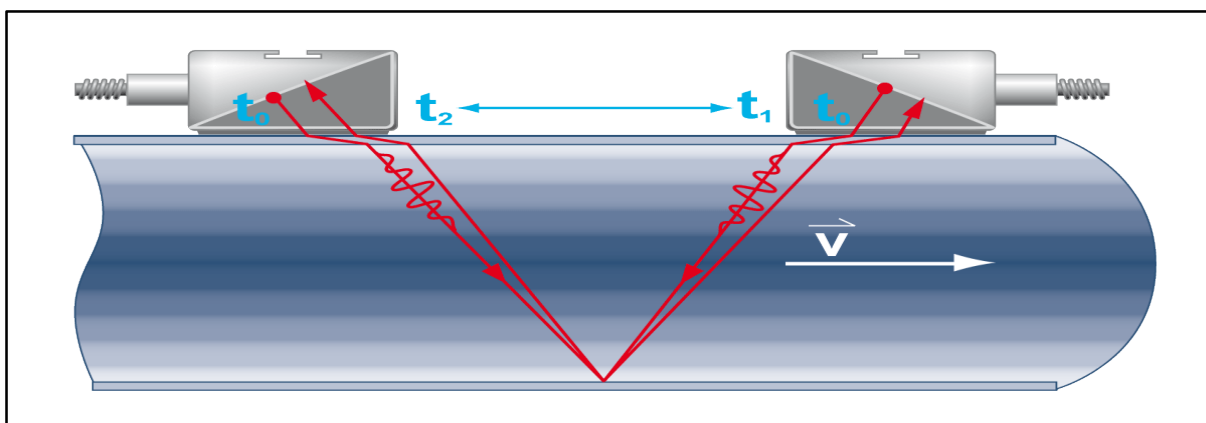


Figura 5 - Funcionamento dos medidores de tempo de trânsito

Fonte: FLEXIM[77].

Durante o funcionamento, os transdutores enviam ondas sonoras um na direção do outro e vice-versa de forma constante, podendo se obter o tempo necessário para o deslocamento das ondas no sentido a favor e contrário ao fluxo de escoamento, levando-se em consideração a defasagem entre os tempos, à velocidade de propagação das ondas sonoras no líquido, o ângulo formado por eles e o sentido do fluxo pode determinar a velocidade de escoamento [73].

3.4.5. Características dos medidores utilizados

Os medidores de vazão possuem diferentes características que devem ser levadas em consideração para a definição de que tipo e método devem ser utilizados para cada situação, foram levantadas com base nas referências técnicas as principais características dos métodos apresentados no item anterior, o Quadro 2 apresenta algumas das características dos medidores utilizados [78]

Quadro 2 - Principais vantagens e desvantagens dos métodos de medição.

Itens	Métodos		
	Volumétrico	Vertedor	Ultrassônico
Erro (%)	Até 2	Até 3	De 2 a 5
Custo	Baixo	Baixo	Alto
Operação	Simples	Simples	Especializada
Tipo de medição (tempo)	Descontínuo	Descontínuo	Descontínuo
Interferentes na operação	Não	Sim	Sim
Calibração periódica	Não	Não	Sim
Tipo de vazão medida	Média	Instantânea	Média e Instantânea

Fonte: Adaptado de ABNT[78].

3.5. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

3.5.1. Características físicas

As principais características físicas das águas residuárias são: seu conteúdo de sólidos totais, os quais são compostos de material flutuante, material coloidal e material em solução; temperatura.

3.5.1.1. Sólidos

Com exceção dos gases dissolvidos, todos os outros elementos encontrados na água contribuem pra quantificação de sólidos. Através dos processos de filtração, evaporação, secagem e calcinação, os sólidos podem ser classificados segundo as suas características físicas ou químicas [79].

3.5.1.2. Temperatura

A temperatura é uma variável de grande importância para qualidade da água, uma vez que afeta a velocidade de reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água, influencia a solubilidade de gases como o oxigênio na água, interfere diretamente sobre os organismos aquáticos e suas inter-relações[79].

3.5.2. Características químicas

3.5.2.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH ou potencial hidrogeniônico é a representação da concentração de íons hidrogênio H^+ presentes na água. A faixa de pH vai de 0 até 14 sendo o 7 a neutralidade, valores acima de 7 caracterizam soluções alcalinas e valores abaixo de 7 caracterizam soluções ácidas [80].

O pH, assim como a temperatura, é uma variável de grande relevância, uma vez que concentrações muito altas ou muito baixas dos íons hidrogênio podem afetar os diferentes usos da água, sendo extremamente importante o seu controle no estudo da qualidade da água ou na operação de sistemas de tratamento de água e esgoto [79].

3.5.2.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A DBO pode ser definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por meio de decomposição biológica aeróbia para formas inorgânicas estáveis. Essa quantificação do consumo de oxigênio é feita durante um período determinado de tempo e sobre temperatura específica, os valores mais utilizados são de 5 dias a uma temperatura de 20°C, sendo referida como DBO_5^{20} [81].

A DBO está intimamente ligada ao conceito de poluição das águas. Através de sua determinação é possível conhecer o impacto que a matéria orgânica iria causar pelo lançamento do efluente em corpos receptores. Quando relacionado com a vazão é possível quantificar a carga orgânica do efluente, parâmetro esse extremamente importante para o dimensionamento e concepção de um sistema de tratamento de esgotos ou despejos industriais que se utilizaram de processos biológicos[79].

3.5.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é a quantificação de oxigênio necessário para oxidar, por meio de um agente químico, toda a matéria orgânica e não apenas a fração biodegradável. Em função disso a DQO é, com poucas exceções, maior que a DBO, o teste da DQO é realizado em prazos bem menores que o da DBO, razão pela qual é utilizada no controle de processos de tratamento [79].

Através da relação entre DQO e DBO pode se ter uma noção da biodegradabilidade de um efluente, podendo ser um dos critérios para a escolha de processos de tratamento de esgotos e despejos industriais. Quanto maior o valor da relação DQO/DBO mais provável será o uso de tratamento por meio biológico [81].

3.5.2.4. Fósforo

As principais fontes de fósforo em águas naturais são os esgotos domésticos devido principalmente aos detergentes e indústrias de processos químicos e alimentícias. O fósforo pode ser encontrado nas seguintes formas nesses efluentes: 1º fosfatos orgânicos – como os detergentes, 2º os ortofosfatos – que são sais inorgânicos resultantes da combinação de radicais de fósforo com cátions e 3º polifosfatos – de menor importância por se serem hidrolisados e convertidos rapidamente a ortofosfatos [80]

3.5.2.5. Nitrogênio

O nitrogênio é encontrado com grande abundância na natureza, constituindo 78% em volume da atmosfera terrestre. A principal fonte desse elemento em águas naturais está ligada diretamente a esgotos sanitários e alguns efluentes industriais, se apresentando na forma de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. Em função das diferentes formas e estágios de oxidação em que se encontra o nitrogênio na água pode-se associar a idade da poluição com forma predominante desse elemento [82].

O nitrogênio e o fósforo constituem-se como alguns dos principais nutrientes para processos biológicos, chamados de macro-nutrientes. Juntamente com a DQO constituem os parâmetros essenciais em um programa de caracterização de efluente que se pretende tratar por processos biológicos [81].

3.5.2.6. Óleos e graxas

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. São geralmente formados por hidrocarbonetos, gorduras, ésteres e outros compostos. Raramente são encontrados de forma natural na água, sendo normalmente encontrados em efluente de esgotos domésticos e alguns tipos de indústrias - como refinarias, metalúrgica, laticínios e na fabricação de produtos vegetais industrializados [79].

Óleos e Graxas e são substâncias que por hidrólise fornecem ácidos carboxílicos superiores (ácidos graxos).

Assim são definidos:

a) Gorduras: Substâncias sólidas, pouco consistentes, de baixo ponto de fusão e insolúveis em água. As gorduras mais importantes são: banha, sebo, manteiga, leite, manteigas vegetais.

b) Óleos: São lipídios viscosos, comumente incolores ou levemente amarelados, que ocorrem em numerosos vegetais e animais, de onde são extraídos. Os óleos podem ser enquadrados em duas classes: Óleos secativos e Óleos comestíveis (vegetais e animais).

c) Ceras: São substâncias plásticas naturais, não se dissolvem na água, são pouco solúveis em éter, bem solúveis em álcool quente, clorofórmio, sulfato de carbono e outros dissolventes orgânico.

Sabões: São sais de uma mistura de ácidos graxos (duros e moles).

Velas: São preparadas a partir de ácidos graxos livres em misturas com parafinas.

3.6. CONSUMO PER-CAPITA, COEFICIENTE DE RETORNO E CONTRIBUIÇÃO PER CAPITA

Consumo é a quantidade de água utilizada pelos consumidores numa unidade de tempo [83]. A expressão per-capita vem do latim e significa “por cabeça”. Sendo assim, consumo per-capita pode ser definido como vazão utilizada por cada pessoa (L/hab.dia). Essa definição se adapta a consumidores domésticos, no caso de usos por indústrias ou comércios a definição deve ter um sentido mais amplo, podendo ser associada ao consumo por unidade de produção, equipamentos e instalações (L/unidade.dia) [73].

O coeficiente de retorno (C) é a relação entre os volumes de esgotos gerados e o volume de água consumida. De toda água consumida somente uma parte retorna como efluente para rede coleta e/ou tratamento, a outra parte evapora e/ou infiltra no solo em usos como lavagem de veículos, regagem de plantas e outros usos. O valor do C varia dependendo das condições do local, mas é comum se encontrar valores entre 0,5 e 0,9, sendo o valor mais usual o 0,8 [73].

De forma semelhante à definição do consumo per-capita, a contribuição per-capita é o volume de efluente gerado por pessoa ou unidade de produção em um determinado período de tempo. A contribuição per-capita é normalmente obtida através da medição

direta da vazão do efluente ou pela medição da vazão de consumo associada ao coeficiente de retorno [73].

3.7. CARGA POLUIDORA

A carga poluidora se origina pelo não aproveitamento completo dos materiais ou substâncias, resultando no lançamento de resíduos em corpos receptores, sendo a carga poluidora definida como a quantidade de poluente transportado ou lançado em um corpo receptor [84].

A quantificação da carga poluidora é expressa em termos de massa por unidade de tempo (Kg/d). As principais relações utilizadas para se quantificar a carga poluidora são:

- $\text{carga} = \text{concentração} \times \text{vazão}$
- $\text{carga} = \text{contribuição per-capita} \times \text{população}$
- $\text{carga} = \text{contribuição por unidade produzida} \times \text{produção}$
- $\text{carga} = \text{contribuição por unidade de área} \times \text{área}$

A carga poluidora é comumente associada ao termo equivalente populacional, grandeza essa, definida como a quantidade média de poluente produzida diariamente por uma pessoa. Essa relação é utilizada em função da dificuldade de se relacionar diferentes poluentes e seus impactos sobre o meio ambiente. Através dessa relação é possível apresentar diferentes dados de poluição em uma mesma grandeza, além de ser uma forma mais simples de apresentar os dados a pessoas leigas da área [85].

3.8. CAIXAS DE GORDURA

A caixa de gordura é definida como: Caixa destinada a reter, na sua parte superior, as gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto, formando camadas que devem ser removidas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma [86].

A caixa de gordura é um sistema para o pré-tratamento de resíduos provenientes de pias de cozinha fazendo parte da instalação predial de esgoto. São responsáveis pela remoção de parte do material graxo presente nos referidos despejos. São dispositivos simples e que acumulam resíduos com altíssimos teores de óleos e graxas. [25]



Figura 6- Caixa de gordura do RU-UFPA.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na fase inicial desta pesquisa foram investigadas as variáveis de processo associadas ao *escoamento* da água de lavagem/consumo, consumida/produzida no Restaurante Universitário da UFPA (RU-UFPA), assim como as variáveis físico-químicas e microbiológicas presentes no esgoto, com a finalidade de correlacionar a *vazão* com a *Carga de Gordura Residual* do RU-UFPA. Os catalisadores utilizados foram pré-tratados, acondicionados e pesados. Toda a matéria prima utilizada para produção de biocombustíveis, foi coletada nas Caixas Retentoras de Gordura (CG) do RU-UFPA. Esse material foi acondicionado e depois submetido a uma sequência de etapas de pré-processamento e operações de separações entre as fases sólida e aquosa, culminando com a transformação termo-química até a obtenção de querosene, gasolina, diesel leve e pesado. O fluxograma apresentado na Figura 7, descreve as fases experimentais do estudo.

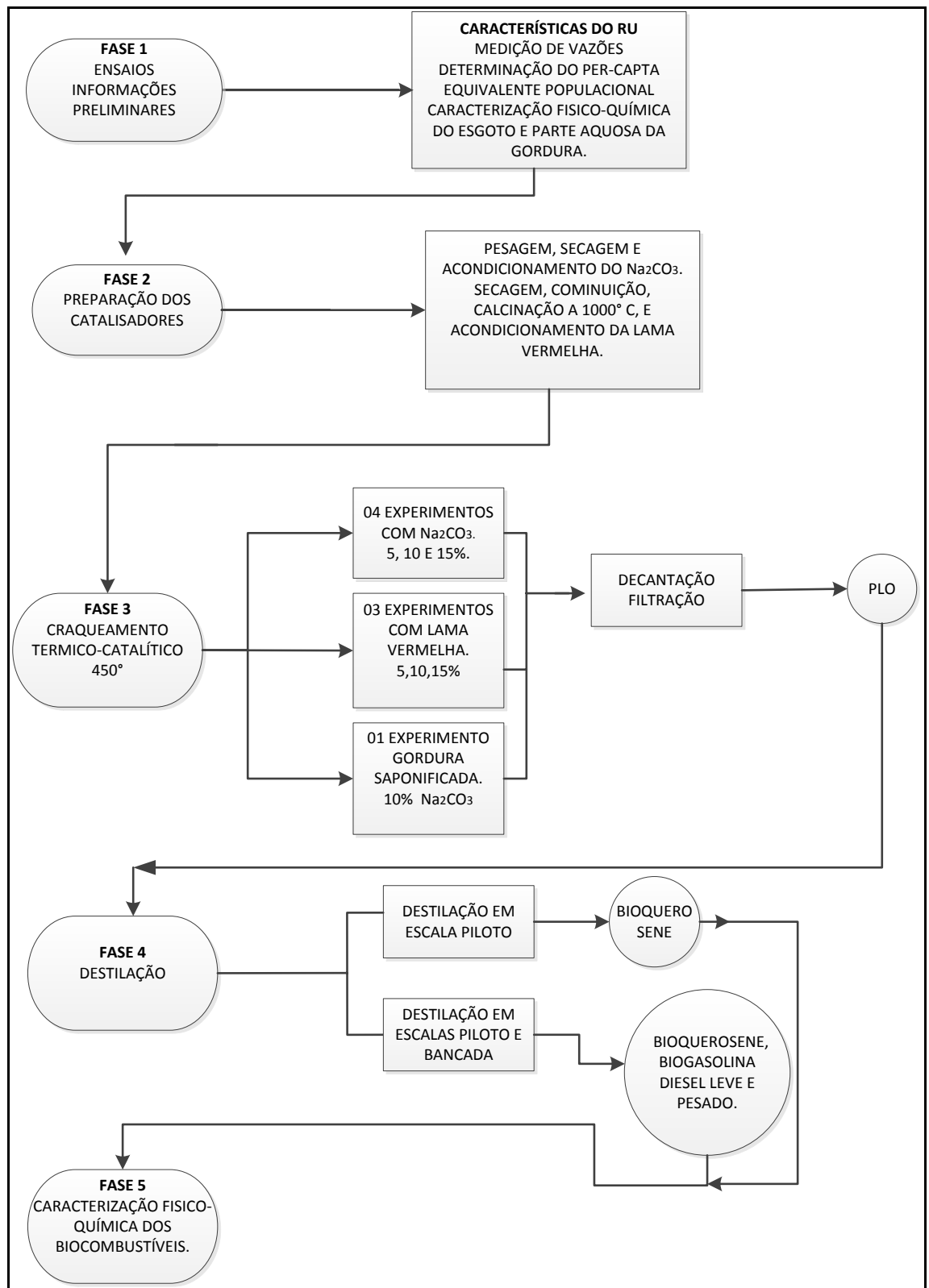


Figura 7 –Fluxograma das fases da pesquisa

4.1. CARACTERÍSTICAS DO LOCAL DE ESTUDO

O RU-UFPA foi inaugurado em 01 de outubro de 1993, com a capacidade para produzir 1200 refeições/dia, estando situado no Campus Básico da Cidade Universitária Professor José da Silveira Netto, localizada na Cidade de Belém-PA, Rua Augusto Corrêa, N° 1, no Bairro Guamá. Atualmente, o RU-UFPA serve em média 3500 refeições/dia, sendo 2700 almoços e 800 jantares. Normalmente, funciona 05 (cinco) dias na semana, com exceção nos períodos de férias, e manutenções periódicas, quando opera somente para o fornecimento de almoço. Conta com cerca de 70 funcionários envolvidos direta e indiretamente na produção das refeições servidas à Comunidade Universitária.

Por dia na confecção de alimentos, dependendo do cardápio, são utilizadas 25 garrafas de óleo de soja, 4 litros de azeite de oliva e 18 kg de margarina. Na limpeza e higienização do RU são gastos 13 l/dia de detergente neutro, 300 ml/dia desengraxante/desengordurante, 4 l/dia de detergentes (limpa inox /limpa alumínio), 3 kg/dia de detergente em pó, 5 l/dia de Sanitizante, 15 l/dia de água sanitária e 4 l/dia de Álcool à 70 %. [87]

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

As refeições são subsidiadas para discentes e servidores da UFPA. Na Figura 8 visualiza-se a localização do RU.

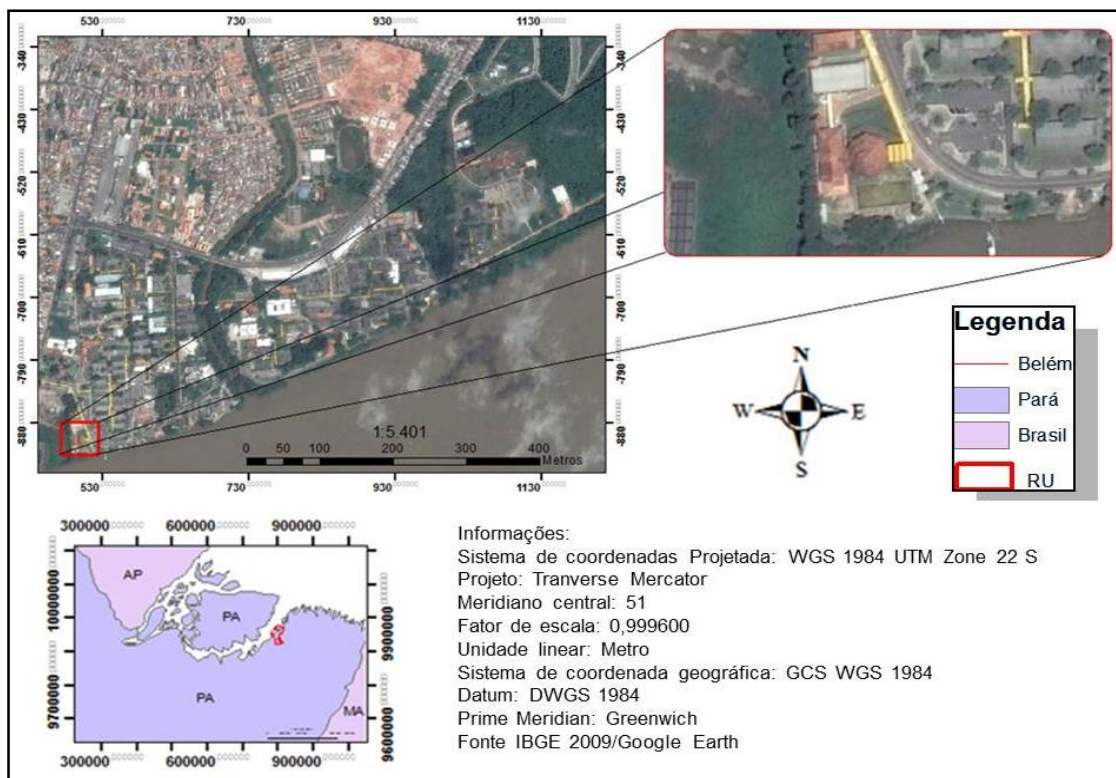


Figura 8 - Localização do RU

Fonte: Adaptado de Google Earth.

4.2. O SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DO RU

O RU-UFPA é abastecido por sistema indireto composto por reservatório elevado próprio que é alimentado, por sistema de recalque, a partir de uma cisterna apoiada no solo. Esse reservatório é utilizado exclusivamente pela cozinha e área do refeitório.

O consumo de água no local pode ser dividido em dois tipos de uso: a Cozinha e o Refeitório. Na Cozinha é feito o preparo dos alimentos, a limpeza e a higienização dos equipamentos, utensílios e bandejões. Na área do Refeitório a água é utilizada para consumo e higiene pessoal, tanto pelos funcionários, como pelos usuários do Restaurante.

4.2.1. Medição da vazão de água consumida

As medições de vazão da água para lavagem/consumo foram realizadas levando-se em conta o horário de funcionamento do RU, tendo início às 07:00 horas e término às 20:00 horas, nos dias 26, 28 e 29 de novembro de 2013 e 13 e 14 de março de 2014, com intervalos de tempo de 5 minutos. Utilizou-se um medidor ultrassônico de vazão (Spire Metering Technology, Modelo RH20) (Figura 9).



Figura 9- Medidor ultrassônico
RH20

Fonte: User's Manual Spire Metering Technology [88]

O medidor é composto por dois transdutores e uma unidade principal onde são processados e armazenados os dados obtidos (Figuras 10 e 11). A instalação dos transdutores e calibração do aparelho foram seguidas conforme recomendações do fabricante.

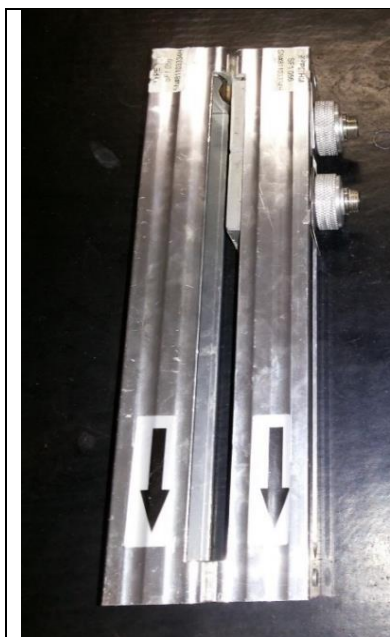


Figura 10- Transdutores



Figura 11- Unidade principal

Após avaliação do sistema de distribuição de água de lavagem/consumo da edificação foi eleito um trecho da tubulação de descida do reservatório superior para instalação dos transdutores, em função das distâncias mínimas de conexões preconizadas pelo fabricante. Os transdutores são dotados de imãs, o que facilitou a instalação dos mesmos, devido a tubulação ser constituída de ferro fundido. (Figura 12).



Figura 12 - Ponto de instalação dos transdutores

Para seu funcionamento correto, o medidor ultrassônico necessitou ser alimentado com informações para o processamento dos dados dos transdutores. Essas informações eram o diâmetro externo, espessura e tipo de material da tubulação, tipo de fluido, e montagem dos transdutores (Quadro 3).

Quadro 3 - Valores das variáveis utilizadas

Variáveis	Valores
Diâmetro externo da tubulação	115 mm
Espessura da tubulação	10 mm
Material da tubulação	Ferro Fundido
Método de instalação dos transdutores	Método V

Após a inserção das informações, o próprio equipamento definia o espaçamento entre os transdutores. Fez-se necessário avaliar os parâmetros de controle, representados por três números (R, S e Q) que serviram como referência, caso o equipamento estivesse ajustado corretamente ou não, como demonstrado na Figura 13. Os valores desses três parâmetros deviam estar dentro de sua faixa de abrangência para que a leitura pudesse ser feita.



Valores limites:

R: 97% ~ 103%

S: 600 ~ 999

Q: 60 ~ 99

Figura 13- Parâmetros de controle de dados do medidor ultrassônico

4.3. O sistema de esgoto do RU

Os esgotos provenientes dos banheiros coletivos e bebedouros, situados na área do refeitório são encaminhados para um tanque séptico e em seguida para uma caixa de passagem, enquanto os efluentes da área da cozinha industrial, são lançados em 08 (oito) caixas de gordura, sendo que cada caixa coleta o efluente específico de parte da cozinha e não há conexão entre elas (Figuras 14 e 15). Em seguida, os efluentes são lançados num tubo coletor e encaminhados para uma caixa de passagem. Finalmente todos os esgotos gerados nas áreas citadas, após as unidades descritas, são despejados, numa canaleta de águas pluviais, a qual tem a função de direcioná-los para o corpo receptor, neste caso o Rio Guamá, conforme Figuras 16 e 17.



Figura 14 - Caixas de gordura

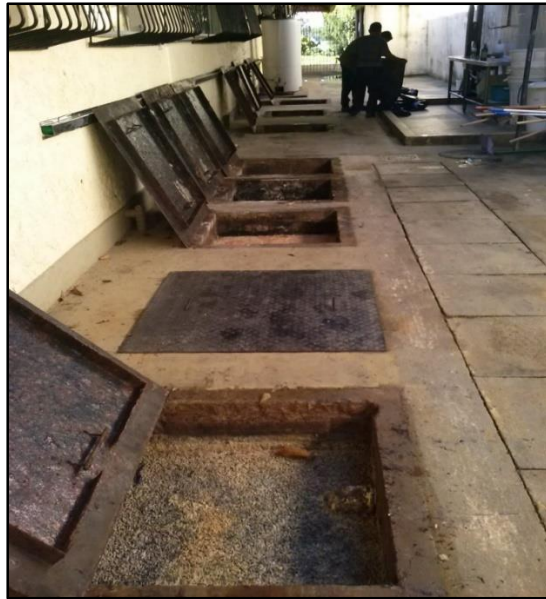


Figura 15- Disposição das caixas de gordura

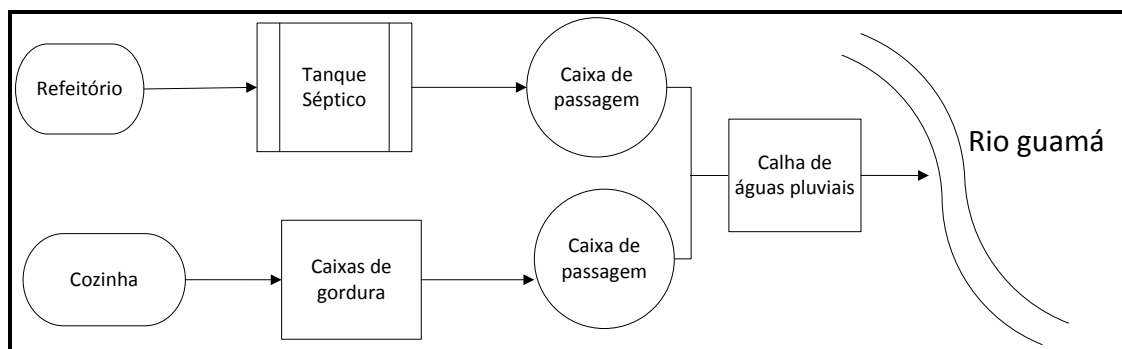


Figura 16 - Fluxograma do efluente gerado pelo RU-UFPA.



Figura 17 - Ponto de lançamento do efluente

4.3.1. Medição da vazão de esgoto produzido

Como todo o efluente gerado no RU-UFPA é direcionado para uma rede coletora e depois lançado no Rio Guamá, selecionou-se como ponto de medição da vazão de efluente o final da rede onde é feito o lançamento no corpo receptor. Para a medição da vazão efluente foi concebido, projetado e construído um vertedor triangular, com ângulo de abertura igual a 60° . As dimensões do vertedor, em milímetros, podem ser constatadas na Figura 18. As medições das vazões do esgoto foram feitas nos mesmos dias e horários das medições das vazões de água, apenas com diferença nos intervalos de medição, que para o esgoto foi 10 minutos.

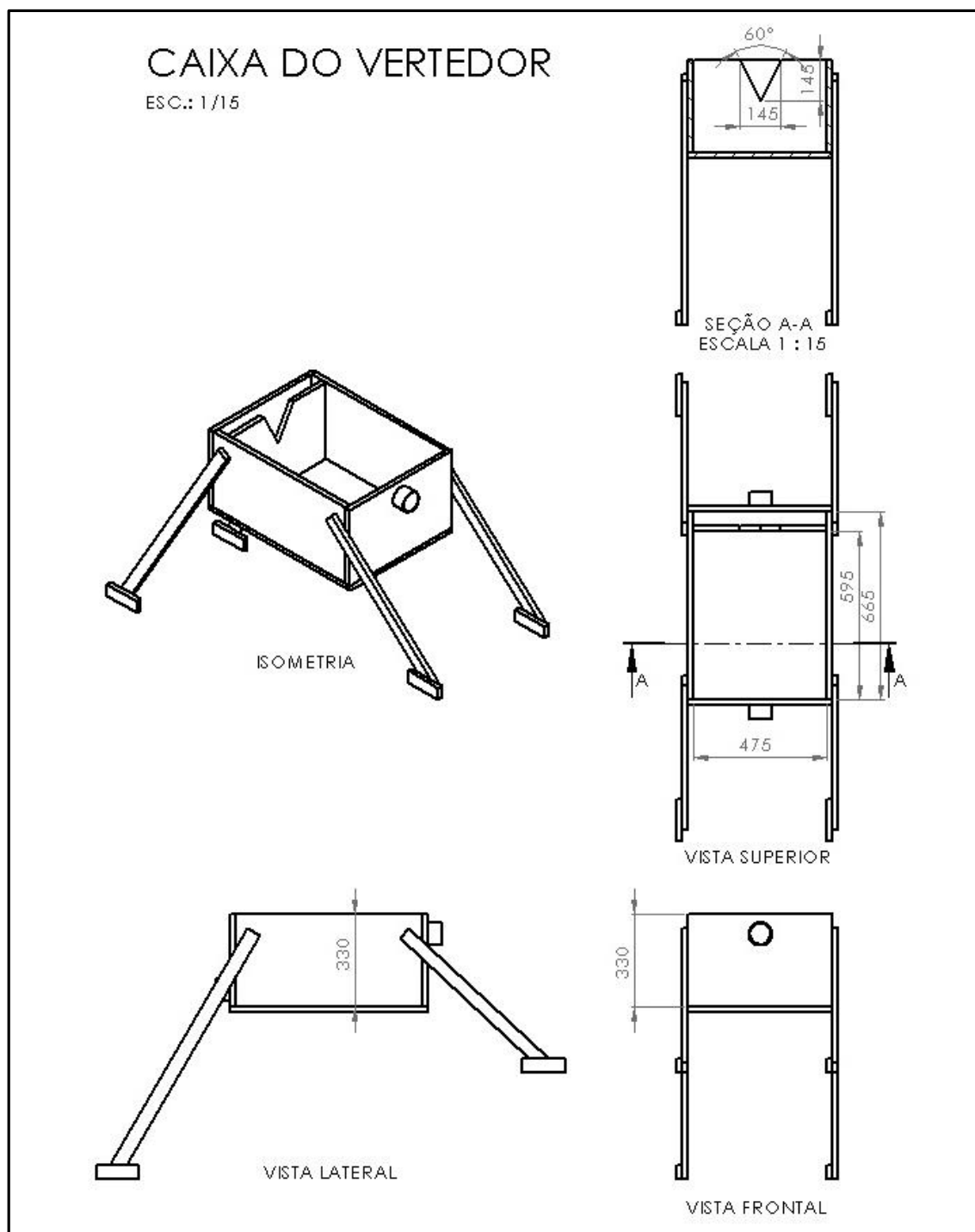


Figura 18 - Detalhes do vertedor (dimensões em mm).

O vertedor foi confeccionado dentro de uma caixa que funcionava como canal de afluente e efluente. A definição de quais seriam as dimensões da caixa e do vertedor foi baseada em determinação teórica da vazão dos efluentes do RU-UFPA, feita através do quantitativo de refeições produzidas por dia, sendo a esse valor adicionado 20% do valor da vazão máxima (V_{MAX}), como margem de segurança, conforme descrito na equação a seguir:

$$V_{MAX} = \frac{(PC * RS)}{T} + \frac{(PC * RS)}{T} * 0.2$$

Onde, o consumo *per capita* (**PC**) é igual a 25 l/refeição.dia [89], as **refeições servidas (RS)** são iguais a 3500 refeições/dia (Planilhas do RU-UFPA), e o **tempo de funcionamento (T)** do RU-UFPA é igual a 15 horas, obtendo-se um valor igual a **1.94 l/s**.

O conjunto vertedor e caixa foram confeccionados em madeira impermeabilizada para evitar vazamentos e pintada para proteção contra intempéries.

Tendo em vista que o local onde o vertedor foi instalado é um talude, foram feitos dois suportes móveis e reguláveis, permitindo o correto alinhamento do equipamento com a tubulação de saída e o posterior ajuste da inclinação do vertedor. (Figura 19)

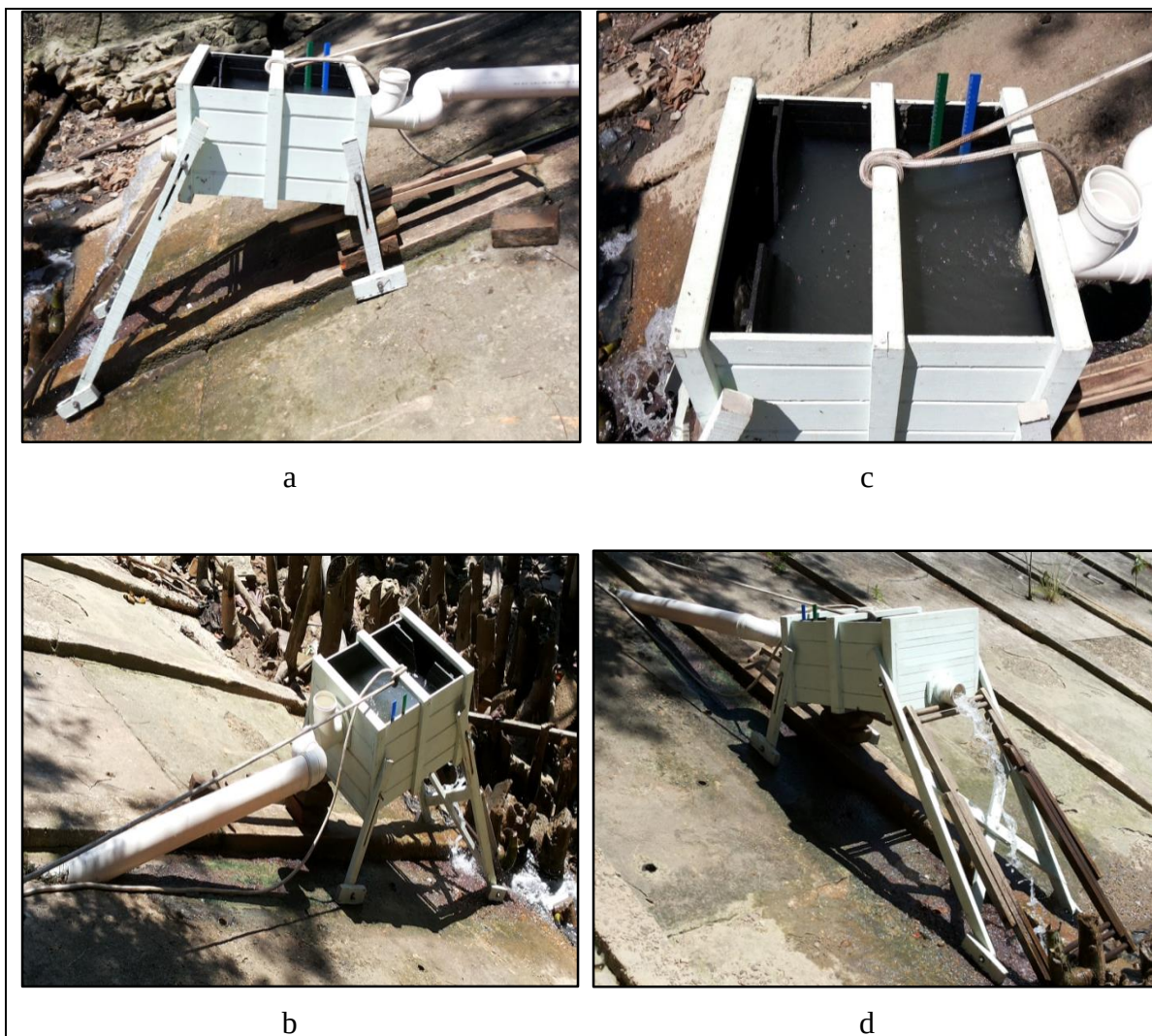


Figura 19 - Vertedor instalado no ponto de medição, a) vista lateral; b) vista superior; c) réguas de controle de nível; d) vista frontal o vertedor.

4.3.1.1. Testes do Vertedor

Foram realizados testes de medição de vazão comparando-se os valores obtidos utilizando-se o vertedor, com aqueles utilizando o método volumétrico. Os testes foram realizados em dois momentos, o primeiro utilizando vazões baixas de até aproximadamente 0,8 l/s (utilizando-se a vazão de um conjunto de torneiras) e o segundo com vazões maiores de até 2,0 l/s (utilizando o reservatório elevado do Campus Profissional da UFPA). Estabeleceu-se um intervalo de leitura de 10 minutos, entre cada medição. Os dados foram anotados em planilhas contando, além da carga hidráulica, os horários das medições e interferências na medição como a chuva. As vazões foram calculadas pela equação abaixo.

$$Q = 2,45 H^{\frac{5}{2}}$$

Em que:

Q= vazão em L/s.

H = carga hidráulica em mm.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

4.4.1. Amostragem

Com base nas informações coletadas sobre as características de funcionamento do RU-UFPA, processo de produção das refeições e descarte dos efluentes líquidos, foram definidos os seguintes parâmetros físico-químicos e biológicos como os mais relevantes/importantes para caracterização do esgoto: temperatura, pH, sólidos totais, sólidos suspensos, sólidos fixos e voláteis, sólidos sedimentáveis, DBO, DQO, NTK, nitrogênio amoniacal, fósforo total, e óleos e graxas.

As amostras para caracterização do esgoto foram coletadas no mesmo local das medições das vazões do efluente.

A caracterização do efluente foi realizada através da coleta de (02) duas amostras compostas (duplicatas) em função da vazão, realizadas após o término de todas as medições. A amostra composta utilizada teve suas alíquotas definidas de acordo com a equação a seguir:

$$V_{Alíquota} = \frac{(Q_i * V_{Total})}{Q_M * N}$$

Em que: $V_{Alíquota}$ é o volume da alíquota em ml, Q_i é a vazão instantânea em l/s, V_{Total} é o volume total da amostra em ml, Q_M é a vazão média em l/s, e N o número total de alíquotas.

Em função do tempo de funcionamento do RU-UFPA e da logística de coleta foram definidas 14 alíquotas com intervalos fixos de uma hora entre cada coleta, o volume total da amostra foi definido em função das variáveis escolhidas e seus métodos de análise, sendo necessário um total de dois litros de amostra. Com base nessas informações

e nos dados de vazão do efluente chegou-se aos volumes das alíquotas apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Horários e alíquotas da amostra composta

HORÁRIO	V (mL)	HORÁRIO	V (mL)	HORÁRIO	V (mL)
07:00	70	12:00	150	17:00	135
08:00	115	13:00	165	18:00	160
09:00	120	14:00	160	19:00	175
10:00	100	15:00	220	20:00	145
11:00	120	16:00	165	Σ	2000

A coleta das amostras foi feita mediante o uso de um segmento de tubo de esgoto de 100 mm, acoplado a tubulação de saída do efluente da valeta de drenagem onde o efluente do RU-UFPA é lançado (Figuras 20 e 21). Para o armazenamento das amostras foram utilizados dois recipientes de polietileno previamente preparados, de capacidade 1000 mL, totalizando 2000 mL, necessários para as análises físico-químicos e biológicos. As alíquotas da amostra eram coletadas em um Becker de 1000 mL, sendo os volumes medidos com o uso de uma proveta de 1000 mL, divididos igualmente entre os 02 (dois) frascos, compondo assim amostras iguais e homogêneas do efluente em ambos os recipientes.



Figura 20- Ponto de coleta da amostra



Figura 21 - Adaptação de tubo de PVC para coleta de amostras

4.4.2. Métodos de análise

As análises foram realizadas no Laboratório Multi-usuário de Tratabilidade das Águas (LAMAG), que faz parte do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LAESA), da Cidade Universitária Professor José da Silveira Netto – UFPA, seguindo as recomendações e métodos do Standard Methods for the Examination of Water and

Wastewater [90]. No Quadro 3 são apresentadas as análises realizadas e os respectivos métodos padronizados utilizados.

4.4.3. Programas utilizados

Os gráficos e tratamento dos dados produzidos nesta pesquisa foram efetuados com as ferramentas do programa Origin 8 da OriginLab Corporation.

Quadro 4 - Parâmetros e métodos de análise

Parâmetro	Unidade	Método	Número do método	Referência
Temperatura	°C		2550 B (Laboratory and Filed Methods)	(APHA, 2005)
pH		Potenciômetro	4500-H ⁺ B (Electrometric Method)	(APHA, 2005)
DQO	mg/L	Espectrofotométrico	5220 D (Closed Reflux, Colorimetric Method)	(APHA, 2005)
DBO	mg/L		5210 B (5-Day BOD Test) e 5210 D (Respirometric Method)	(APHA, 2005)
N-amoniaco	mg/L	Titulométrico	4500-NH ₃ B (Preliminary Distillation Step) e 4500-NH ₃ C (Titrimetric Method)	(APHA, 2005)
NTK	mg/L	Titulométrico	4500-N _{org} C (Semi-Micro-Kjeldhal Method)	(APHA, 2005)
Fósforo Total	mg/L	Espectrofotométrico	4500-P E (Ascorbic Acid Method) e PhosVer 3 (Ascorbic Acid Method) – Method 8048 (0,02 to 2,50 mg/L PO ₄ ³⁻)	(APHA, 2005) e (HACH, 2013)
Sólidos Totais	mg/L	Gravimétrico	2540B (Total Solids Dried at 103-105°C)	(APHA, 2005)
Sólidos Suspensos	mg/L	Gravimétrico	2540 D (Total Suspended Solids Dried at 103-105°C)	(APHA, 2005)
Sólidos Fixos e Voláteis	mg/L	Gravimétrico	2540 E (Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C)	(APHA, 2005)
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	Gravimétrico	2540 F (Settleable Solids)	(APHA, 2005)
Óleos e Graxas	mg/L	Gravimétrico	5520 D (Soxhlet Extraction Method)	(APHA, 2005)

Fonte: APHA [90] e HACH [91]

4.5. COLETA E TRATAMENTO DA GORDURA RESIDUAL-GR

4.5.1. Coleta e acondicionamento da GR

A Gordura Residual foi coletada manualmente das Caixas de Gordura do Restaurante Universitário da UFPA utilizando-se Baldes Plásticos de 20 litros (Figura 22). Após a Coleta, o Material Residual contendo a Gordura Residual, a Fase Aquosa, e os Sólidos em Suspensão, foi acondicionado em Tambores Plásticos de 70 litros (Figura 23) e transportado para área externa do Laboratório de Engenharia Química-LEQ da UFPA.



Figura 22 - Coleta do Material Residual das Caixas de Gordura do RU-UFPA.



Figura 23 - Acondicionamento da gordura residual

4.5.2. Pré-processamento do material residual

4.5.2.1. Peneiramento & Classificação

O Material Residual foi transferido para Recipientes Plásticos de 20 litros objetivando dissolver a Gordura Residual, utilizando-se 01 (um) EBULIDOR ALUMÍNIO (IMC, Modelo: 1000 Watts/127 Volts), por um período de 20 (vinte) minutos, atingindo aproximadamente 80 °C (Figura 24). Em seguida, o Material Residual foi pesado em Balança Industrial Mecânica (MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e = 0.1 kg) e transferido para 01 (um) Tanque de PEAD (Polietileno de Alta Densidade), de geometria cilíndrica de 520 L, no qual foi acoplado na parte superior um Sistema de Peneiramento de geometria cilíndrica com 560 mm de diâmetro e 480 mm de altura, construído de peneiras metálicas de 3 ½ MESH na área lateral e peneiras metálicas de 6 MESH na área da base, conforme ilustrado na Figura 25. Este Sistema de Peneiras & Classificação permitiu a remoção de resíduos sólidos grossos (Legumes, Verduras, Grãos de Arroz e Feijão, Palitos, Papel, Plásticos, etc.), e a formação do sistema monofásico homogêneo Gordura Residual Solúvel (Gordura + Fase Aquosa) no Tanque de PEAD.



Figura 24 - Gordura dissolvida.



Figura 25 - Peneiramento e retenção de resíduos dentro do tanque de PEAD

4.5.2.2. Decantação

Na operação de Decantação, o sistema monofásico homogêneo Gordura Residual Solúvel foi transferido por vácuo (~ 300 mbar), do Tanque de PEAD para a Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação de 750 L, de geometria cilíndrica ovalar, ilustrada na Figura 26. Em seguida, deixou-se em repouso, por um período de 30 (trinta) minutos, o sistema monofásico homogêneo Gordura Residual Solúvel, objetivando-se a formação do sistema bifásico Gordura Residual – Fase Aquosa, possibilitando por diferença de densidade, a remoção da Fase Aquosa, através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, a qual foi pesada na Balança Industrial Mecânica descrita em 4.5.2.1, sendo parte deste material coletado em Recipientes Plásticos de 5 L, e acondicionado para posteriores análises físico-químicas-bacteriológicas no LAMAG/FAESA/UFPA.



Figura 26- Unidade Piloto de Desodorização/Desidratação de 750 L

4.5.2.3. Homogeneização da Gordura Residual

Após a remoção da Fase Aquosa do sistema bifásico Gordura Residual – Fase Aquosa, através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, a Gordura Residual no Estado Semi-Sólido, devido à diminuição de temperatura (Equilíbrio Térmico), foi novamente aquecida até aproximadamente 85 °C sob vácuo (~ 300 mbar), e agitação a 80 rpm, por um período de 02 (duas) horas, visando a desidratação parcial, assim como a homogeneização da Gordura Residual. Para esta finalidade foi utilizado vapor proveniente da Caldeira marca ATEC, Modelo VMV 1P 150, potência nominal 96000 Kcal, combustível óleo diesel.

Em seguida, a Gordura Residual Líquida (Gordura + Água) foi removida, através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, sendo pesada na Balança Industrial Mecânica descrita em 4.5.2.1 (Figura 27).



Figura 27- Coleta da gordura pré-tratada

4.5.2.4. Saponificação da Gordura Residual

Na saponificação do sabão foi usado o Carbonato de Sódio (GENCO QUÍMICA INDUSTRIAL-LTDA-Brasil; Lote:41008015), com 99.5% (m/m) de pureza. A solução de Na_2CO_3 foi preparada num *Recipiente Plástico* de 20 litros, sendo em seguida introduzida em um Tacho de *Ferro Fundido*, com 47 cm de diâmetro e 40 cm de altura, com agitador manual, e sistema de aquecimento de fundo composto por 01 (um) queimador de gás conectado a um botijão de gás GLP P-13. Foram introduzidos 21.87 kg de gordura solubilizada, dissolvida por meio de um Ebulidor de Alumínio até 50 ° C, objetivando a produção de 30 kg de Sabão. A agitação foi mantida por um período de aproximadamente 50 (cinquenta) minutos, ate formação de uma fase consistente. (Figuras 28 e 29)



Figura 28 - Tacho de reação de saponificação



Figura 29 - Coleta do produto da reação de saponificação.

4.6. CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL E DO SABÃO PRODUZIDO

Após o Processo de Homogeneização, a Gordura Residual Líquida aferida foi transferida para o Tanque de Alimentação de PEAD (V-01), de geometria cilíndrica e capacidade de 200 L, da Unidade Piloto de Craqueamento/THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA, (Figura 30) objetivando-se produzir o Produto Líquido Orgânico (PLO). O catalisador foi previamente pesado e introduzido por baixo do reator. Em seguida, a Gordura Residual Líquida foi bombeada através de 01 (um) Trocador de Calor (Sistema de Pré-Aquecimento), construído em Aço Inox, contendo um sistema de resistências elétricas de potência 15 kW, atingindo na saída do Sistema de Pré-Aquecimento aproximadamente 200 °C, sendo a corrente material direcionada para o Reator de Craqueamento, construído de Aço Inox, com geometria cilíndrica, capacidade de 150 L (R-01), e Unidade de Controle do Sistema de Agitação e Sistema de Combustão, assim como os Displays de Temperatura do Reator, Condensador, Exaustão, Selagem Mecânica e Vaso de Coleta. Ao atingir 120 °C, a Água Remanescente na Gordura Residual Líquida (Gordura + Água) foi evaporada e coletada no Tanque de Condensado (V-02), sendo pesada na Balança Industrial Mecânica descrita em 4.5.2.1. O Craqueamento Termo-Catalítico da Gordura Residual foi realizado a 450 °C, tendo sido mantida a Temperatura do Reator (R-01), após atingir 450 °C, por um período de 60 (sessenta) minutos. Os mesmos procedimentos foram repetidos para o sabão. Na Figura 31 pode-se verificar a coleta do PLO após o processo de craqueamento.

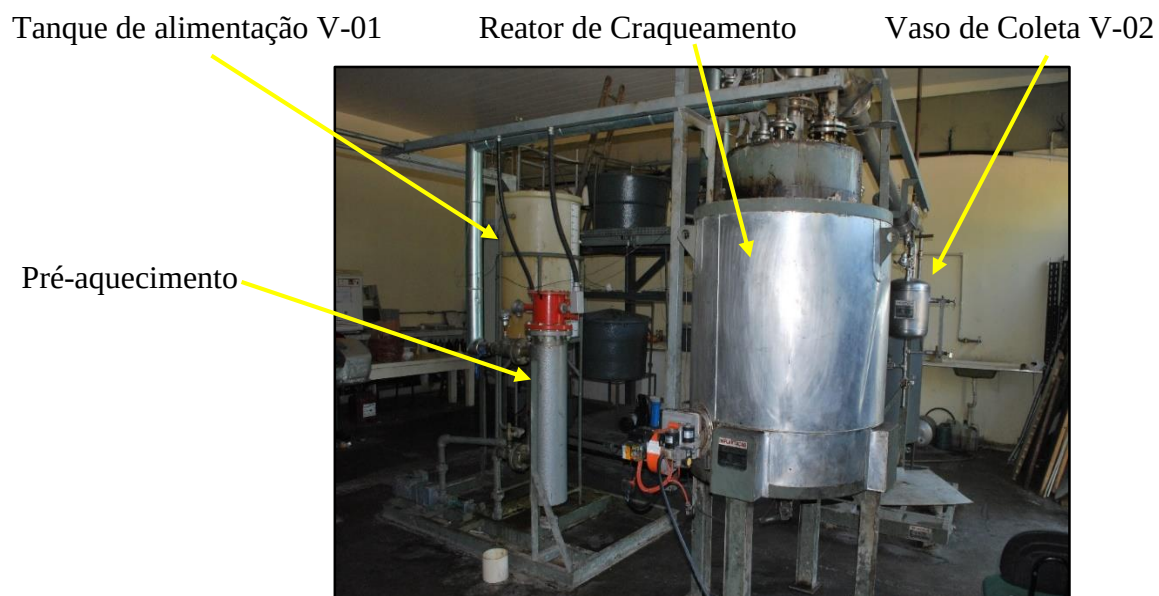


Figura 30 - Unidade Piloto de Craqueamento/THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA



Figura 31- Coleta de PLO no vaso de coleta

4.6.1. Catalisadores

Nesta pesquisa foram efetuados oito experimentos de craqueamento termico-catalítico em escala piloto, sendo utilizado como catalisador o Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) em 05 experimentos, e a *Lama Vermelha* calcinada a 1000 °C em três experimentos.

Em um dos experimentos saponificou-se a gordura residual produzindo-se um sabão com carbonato de sódio (barrilha) e procedeu-se o craqueamento deste sabão utilizando-se também como catalisador o carbonato de sódio.

4.6.1.1. Caracterização dos catalizadores

O catalisador Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), Soda Comercial ASH Leve (D50), com pureza de 98.0% (m/m) foi adquirido da Solvay Chemicals International SA (Brussels, Belgium). Tal material foi seco em estufa a 120 °C, por um tempo de 3 horas. Após a secagem, aguardou-se um tempo de resfriamento de 20 minutos e o mesmo foi pesado, em uma balança digital DIGI-TRON, Classe III, capacidade mínima 20 g e máxima 200 kg, e acondicionado em sacos plásticos de 0,5 kg e introduzido no reator de craqueamento R-01, em cinco experimentos onde o mesmo foi utilizado como catalisador.



Figura 32 - Catalisador Na_2CO_3 seco.



Figura 33- Acondicionamento e pesagem do catalisador

A lama vermelha foi coletada em recipientes plásticos de 70 litros, procurando-se separar o material da água. Em seguida foi colocada numa estufa à temperatura de 110° C por 24 h, removida e inserida, em quantidades de 2 kg em um moinho de bolas (CIMAQS.S.A.IND.ECOM, Série nº 005), com diâmetro das mesmas variando entre 1,55 a 3,97 cm, onde foi cominuída por um tempo de 30 minutos. Em seguida, a lama foi acondicionada em recipientes plásticos de 500 g e transferida para telhas de barro (Figura 34 e 35), que serviram de suporte para calcinação a 1000 °C, por quatro horas na mufla marca QUIMIS, Q-318M24, 3720 W. Após o resfriamento da mufla o material foi retirado, pesado em uma balança digital (DIGI-TRON, Classe III), capacidade mínima de 20 g e máxima de 200 kg, sendo acondicionado em sacos plásticos selados a vácuo (Figura 36). Os sacos foram inseridos na parte inferior reator de craqueamento R-01, nos três experimentos onde a lama foi utilizada como catalisador.



Figura 34 - Lama cominuída



Figura 35- Lama calcinada a 1000 °C



Figura 36- Lama calcinada acondicionada.

A composição química elementar das amostras foi determinada pela espectroscopia de fluorescência de raios X.

A natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores carbonato de sódio e lama vermelha calcinada a 1000°C durante 4 horas, foram determinadas utilizando-se Difração de raios-X e técnicas de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.

A propriedade térmica do carbonato de sódio foi monitorada pela análise térmica diferencial e gravimétrica.

A composição da morfologia física por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e a morfologia química por meio da espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X;

4.6.1.1.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

O método da análise térmica diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante, de um material sólido, juntamente com uma substância termicamente inerte (geralmente o óxido de alumínio ou coríndon $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o material em estudo; quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma [93]. A termogravimétrica (TG) é a técnica na qual a perda de massa é acompanhada pela curva decrescente em função do aumento da temperatura a cada instante, enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

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

4.6.1.1.2 Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

A caracterização do carbonato de sódio e da lama vermelha calcinada a 1000 °C, foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios-X. A técnica de DRX dos catalisadores foi realizada no Difrátômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical (radiação CuK α , filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e comprimento de onda ($\lambda=0,154$ nm), Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 4° e 75°. A velocidade de varredura foi de 1° min⁻¹ e o passo de leitura foi de 0,01°.

4.6.1.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

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

4.6.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Dessa forma, a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que

ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons reemitidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retroespalhados pela amostra, com energia igual à do feixe. O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. O MEV permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado. [94]

Na micrografia eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios-X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada.

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

4.6.1.1.5 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise por energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μ m a 2 μ m. É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc. [95].

Esta análise procedeu-se conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDX), o qual permite obter a composição elementar da amostra. A análise pode ser feita por varredura sobre toda a região da amostra, ou sobre um ponto determinado da amostra, sendo esta análise executada neste trabalho.

4.6.1.1.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica empregada normalmente quando se quer conhecer com rapidez a composição elementar de uma substância. Além disso, com padrões adequados é possível fazer análises quantitativas [95]. O método é rápido e não-destrutivo, a preparação de amostras é simples, e com alguns bons padrões a rotina é estabelecida. A precisão e a exatidão são altas.

O tempo de análise depende do número de elementos, teores e exatidão requerida, variando então de poucos segundos a 30 minutos por amostra. A faixa de concentração que pode ser coberta varia de ppm (ppb em alguns casos) a 100%, podendo-se dizer que, de modo geral, elementos de maior número atômico têm melhor detecção [95].

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

4.7. DESTILAÇÃO FRACIONADA DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

4.7.1. Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA

Os Produtos Líquidos Orgânicos (PLO) dos Processos de Craqueamento Termo-Catalítico da Gordura Residual, utilizando-se 5, 10 e 15% (m/m) de carbonato de sódio como catalisador, foram destilados na Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, conforme pode ser visualizado na Figura 37, com capacidade de 50 L, 1,5 m de enchimento randômico de Anéis de Rashing de Vidro, vaso coletor de condensado 5 L, condensador tubular espiral de 0,2 m² de área de troca térmica, e controle digital de temperatura e taxa de aquecimento. Foi fixada a temperatura máxima em 235 °C, de forma a abranger as faixas de temperatura das frações de gasolina (40 °C < T < 175 °C) e querosene (175 °C < T < 235 °C).



Figura 37 - Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA

4.7.2. Unidade de Destilação em Bancada

Os **Produtos Líquidos Orgânicos (PLO)** dos Processos de Craqueamento Termo-Catalítico da Gordura Residual e da Gordura Residual Saponificada (sabão), utilizando-se 5, 10 e 15% (m/m) de lama vermelha como catalisador, e dos 02 (dois) experimentos utilizando-se carbonato de sódio foram destilados na Unidade de Destilação em Bancada do THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA.

A unidade supracitada consistia de:

- Um balão de 1L de borosilicato, onde era armazenado o PLO;
- Uma manta térmica marca Quimis, modelo Q321A25, nº 515 e potência de 315W, utilizada no aquecimento do PLO;
- Uma coluna de destilação do tipo *Vigreux* sem empacotamento, de três estágios, acoplada no condensador por uma conexão de vidro 75° C/ 2 juntas macho/fêmea 24/40;
- Um condensador de casco e tubo de borosilicato, com 70 cm;
- Um funil de decantação de borosilicato, de 250 mL, para coleta do material condensado;
- Banho ultra termostático marca QUIMIS modelo Q214M2.

Na Figura 38, visualiza-se a unidade de destilação em escala de bancada.



Figura 38 - Unidade de destilação em escala de bancada

Foi fixada a temperatura máxima em 400 °C, de forma a abranger as faixas de temperatura das frações de gasolina (40 °C < T < 175 °C), querosene (175 °C < T < 235 °C), gasóleo leve (235 °C < T < 305 °C), gasóleo pesado (305 °C < T < 400 °C).

4.8. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS

4.8.1. Análises físico-químicas e bacteriológicas da fase aquosa

A Fase Aquosa do sistema bifásico Gordura Residual – Fase Aquosa, removida através da abertura da válvula de fundo do Reator de Desodorização/Desidratação, foi submetida às análises físico-químicas e bacteriológicas no LAMAG/LAESA/UFPA, em termos de pH, DBO, DQO, N-Amoniacal, Sólidos em Suspensão Totais (SST), Sólidos em Suspensão Fixos (SSF), Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV), Alcalinidade Total (AT), Ácidos Graxos Voláteis (AGV), Sulfato, Fósforo, Óleos e graxas, conforme os Métodos descritos no Quadro 4, descrita no item 4.4.2. Adicionalmente nesta parte da pesquisa, efetuou-se a análise de Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes pelo Método do substrato definido utilizando-se enzima COLILERT (IDEXX).

4.8.2. Análises físico-químicas da gordura residual

A Gordura Residual do sistema bifásico Gordura Residual – Fase Aquosa, removida após homogeneização via aquecimento e agitação, foi analisada em termos do Índice de Acidez AOCS Cd 3d-63, Índice de Saponificação AOCS Cd 3-25, Densidade pelo método do Picnômetro ASTM D854 at 25 °C, Viscosidade Cinemática ASTM 446 e ASTM D 2515 usando o Viscosímetro Cannon-Fenske (Schot Geräte, Modelo: 520 23), com tubo capilar Nº. 200.

4.8.3. Análises físico-químicas do PLO, biogasolina, bioquerosene e diesel verde

O PLO e as frações de Biocombustível, foram submetidas às análises físico-químicas no Laboratório THERMTEK-FEQ-UFPA, de acordo com os Métodos Oficiais AOCS e ASTM em termos do Índice de Acidez AOCS Cd 3d-63, Índice de Saponificação AOCS Cd 3-25, Densidade pelo método do Picnômetro ASTM D854 at 25 °C, Índice de Refração ajustando o Refratômetro Abbé com água destilada ($n_D^{20} = 1.333$) AOCS Cc 7-25, Viscosidade Cinemática EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515 usando um Viscosímetro Cannon-Fenske (Schot Geräte, Modelo: 520 23), com tubo capilar Nº. 200, Corrosividade ao Cobre ABNT/NBR 14359, usando o equipamento (PETROTEST DP, Modelo: E 25-0600), e Ponto de Fulgor ASTM D93, usando o equipamento Pensky-Martens Closed Cup (TANAKA, Modelo: APM-7/FC-7).

4.8.4. Cromatografia - Análise de GC-MS

A análise de GC-MS das frações destiladas foi realizada no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

A composição química dos PLO's e frações destiladas foi determinada através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (aparelho Shimadzu GC-MS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons). A coluna utilizada para a análise foi RTX-5Ms (L=30m; d=0,25mm). Como gás de arraste foi utilizado o Hélio (he) com um fluxo de 37,2 mL/min, taxa de separação igual a 20 e o seguinte programa de temperatura foi aplicada: a

temperatura do forno foi aumentada de 15°C/min até 150°C, de 8°C/min até 200°C, de 2°C/min até 240°C e, em seguida, foi mantida durante 4 minutos. Em seguida, o forno foi aquecido a 15°C/min até 300°C. A temperatura do injetor e do detector foi de 280°C. Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO COMPARATIVA DO VERTEDOR

Os dados de vazão obtidos pelas medições com o vertedor, foram correlacionados com resultados dos ensaios feitos pelo método volumétrico, como pode ser visto na Figura 39. O coeficiente de correlação encontrado foi praticamente igual a 1 (Tabela 2), o que indica forte correlação entre as variáveis analisadas.

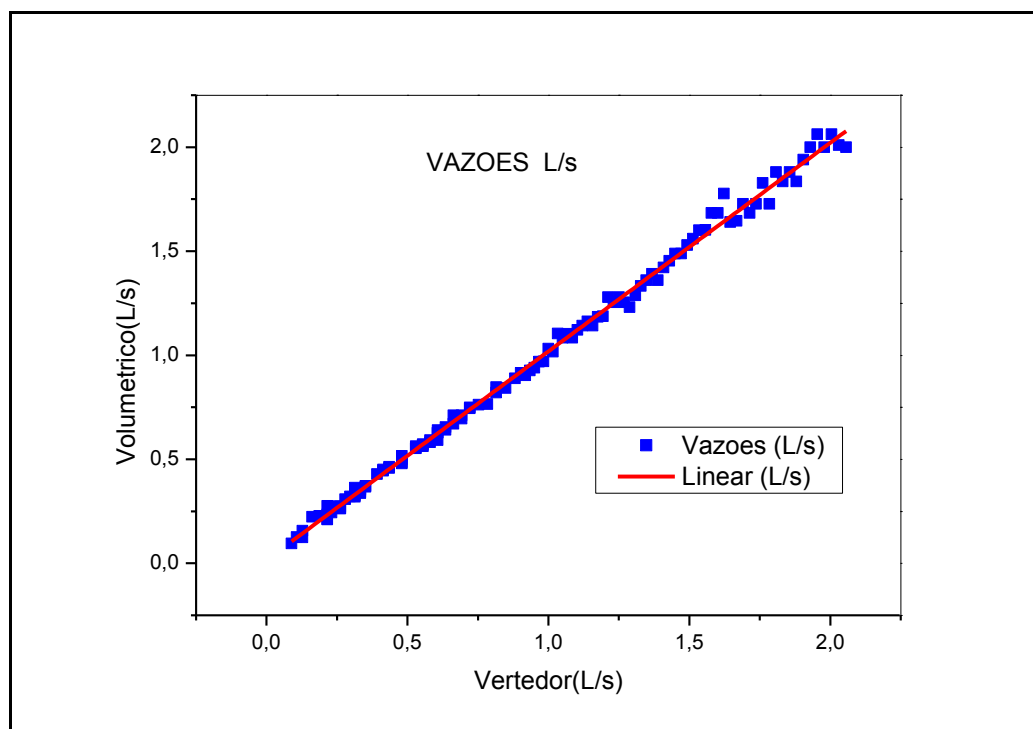


Figura 39 - Correlação entre as vazões do vertedor e do método volumétrico.

Tabela 2 - Valores de correlação e regressão dos dados de vazão

Coeficientes	Valores
Coeficiente de correlação (r)	0,9985
Coeficiente de determinação (R ²)	0,9971

5.2. VAZÕES E RELAÇÕES

5.2.1. Água consumida

Os dados de vazão de consumo de água foram analisados estatisticamente e estão apresentados nas Figuras de 40 a 44, e na Tabela 3.

Tabela 3 - Estatística descritiva dos dados de vazão de água

Variável	Unid.	26/11/13	28/11/13	29/11/13	13/03/14	14/03/14	Geral
Média	L/s	0,63	0,64	0,66	0,78	0,73	0,69
Mediana	L/s	0,61	0,65	0,67	0,77	0,69	0,68
Moda	L/s	0,58	0,52	0,76	1,11		0,58
Coeficiente de Variação	L/s	0,24	0,24	0,25	0,28	0,24	0,27
Desvio padrão	L/s	0,15	0,16	0,16	0,22	0,17	0,18
Mínimo	L/s	0,17	0,18	0,35	0,19	0,33	0,17
Máximo	L/s	0,95	0,99	1,14	1,15	1,12	1,15
N	Medições	395	395	395	395	395	1975

Os dados da tabela 3 apresentaram relativa consistência nos seus valores, tendo somente uma pequena diferença entre os dados da primeira e segunda série de medições e um pico de consumo que ocorreu no dia 29 de novembro, gerando uma alteração nos valores máximos desse dia se comparado com os demais da primeira série. Outro ponto importante a se ressaltar é que mesmo com um grande intervalo entre os valores máximos e mínimos, os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação se mantiveram relativamente baixos, o que leva a uma distribuição de dados concentrada próximos aos valores centrais.

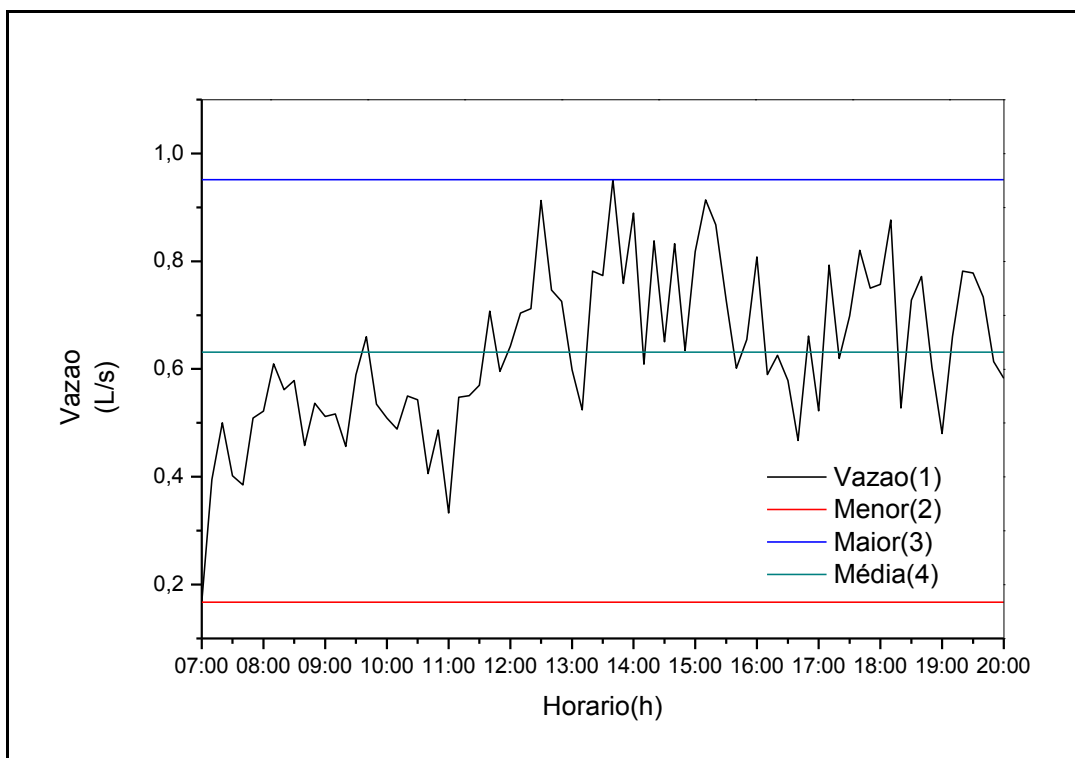


Figura 40 - Hidrograma da vazão de água do dia 26/11/13

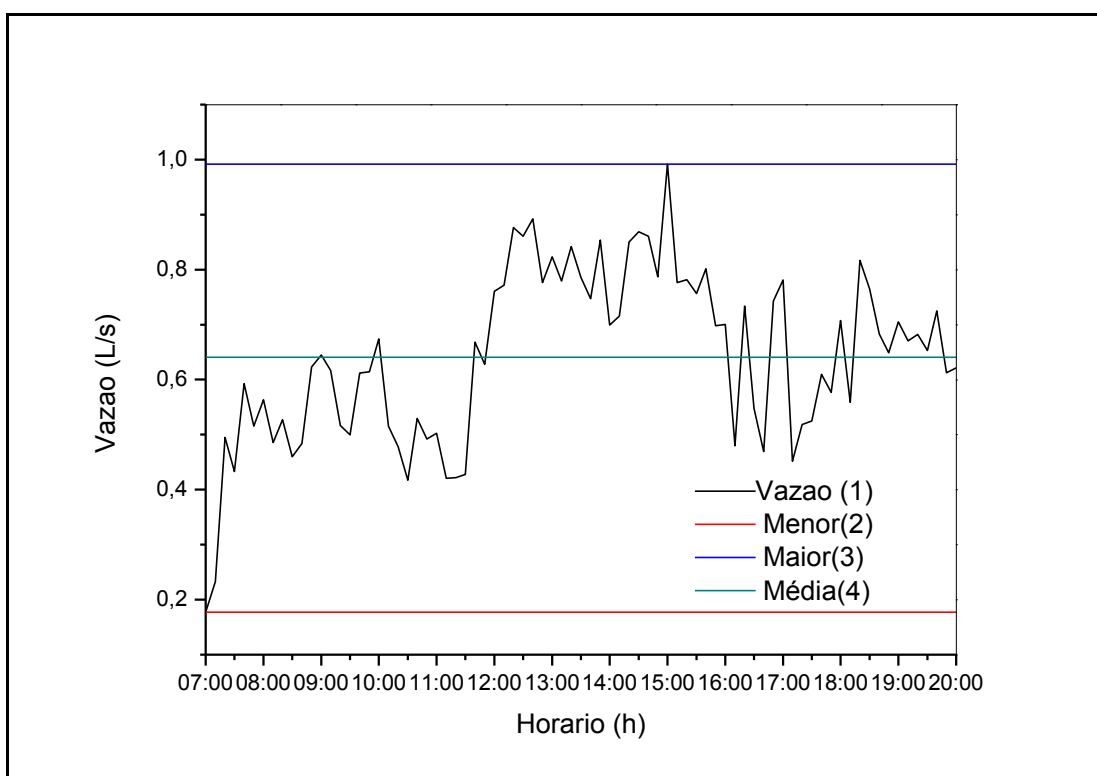


Figura 41- Hidrograma da vazão de água do dia 28/11/13

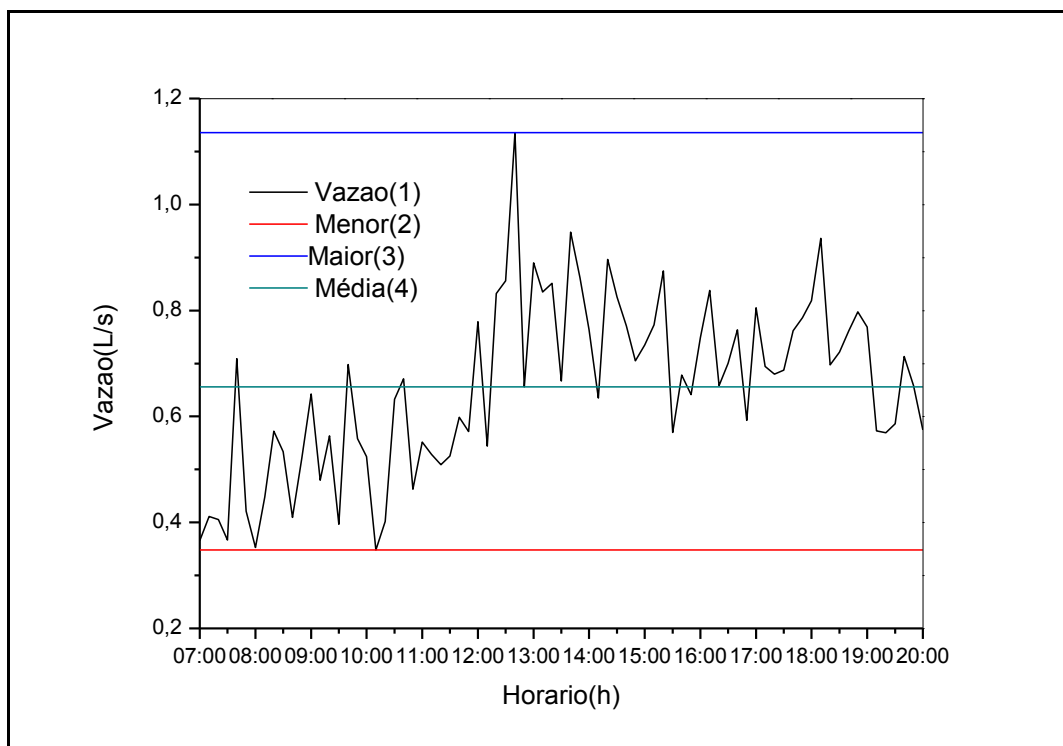


Figura 42- Hidrograma da vazão de água do dia 29/11/13

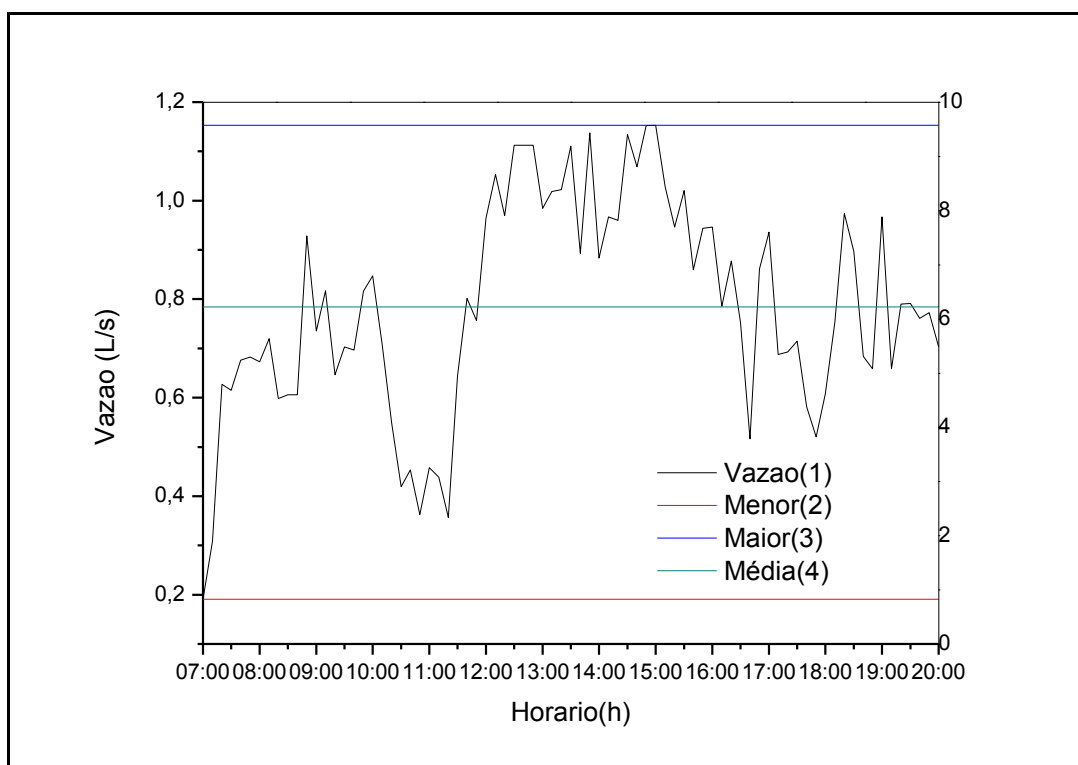


Figura 43- Hidrograma da vazão de água do dia 13/03/14

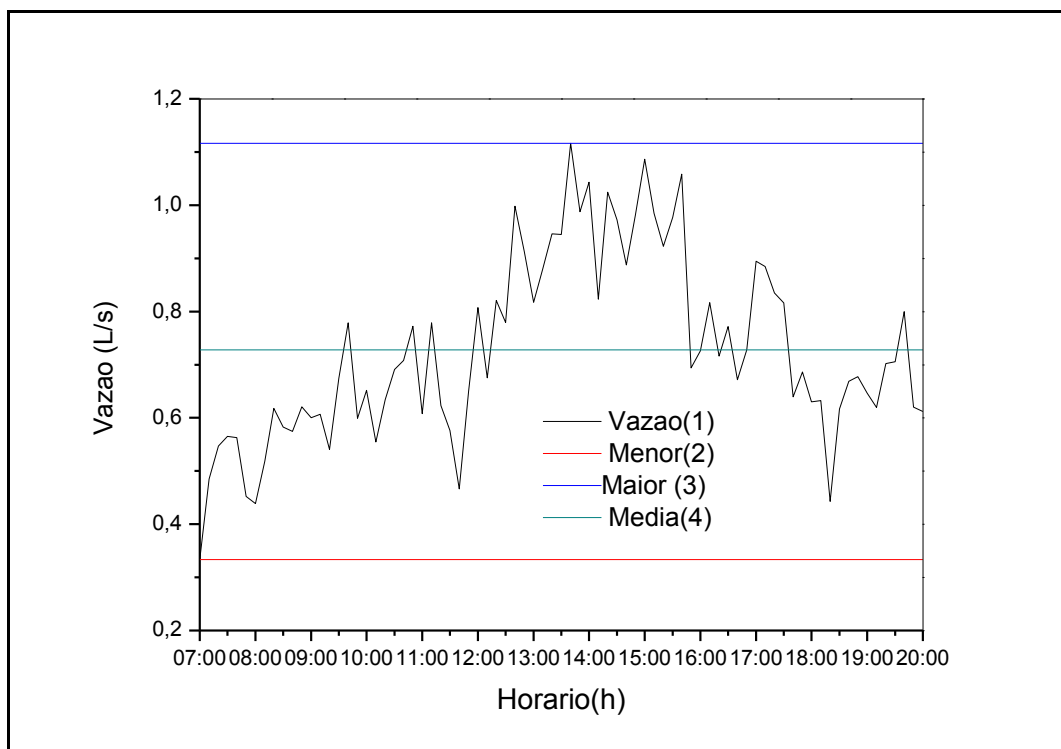


Figura 44 - Hidrograma da vazão de água do dia 14/03/14

Analisando-se os cinco gráficos (Figuras de 40 a 44) é possível notar um padrão de consumo ao longo do tempo onde os dados se dividem em três grupos que coincidiram com os horários de funcionamento do RU:

- Primeiro grupo vai do início do funcionamento do RU até às 12:00 e apresenta um consumo abaixo da média diária, coincide com o horário de preparação das refeições e início do almoço;
- Segundo grupo vai em média das 12:00 até às 16:00 e apresenta um consumo acima da média diária e foi onde houve os maiores picos de consumo, coincide com o horário do almoço e parte do período de limpeza;
- Terceiro grupo vai em média das 16:00 até o termino do funcionamento do RU e apresenta um consumo que oscila entre valores acima e abaixo da média diária, coincide com o período de limpeza e o horário do jantar.

As figuras de 45 a 49 apresentam os histogramas dos dados de vazão de consumo de água do RU.

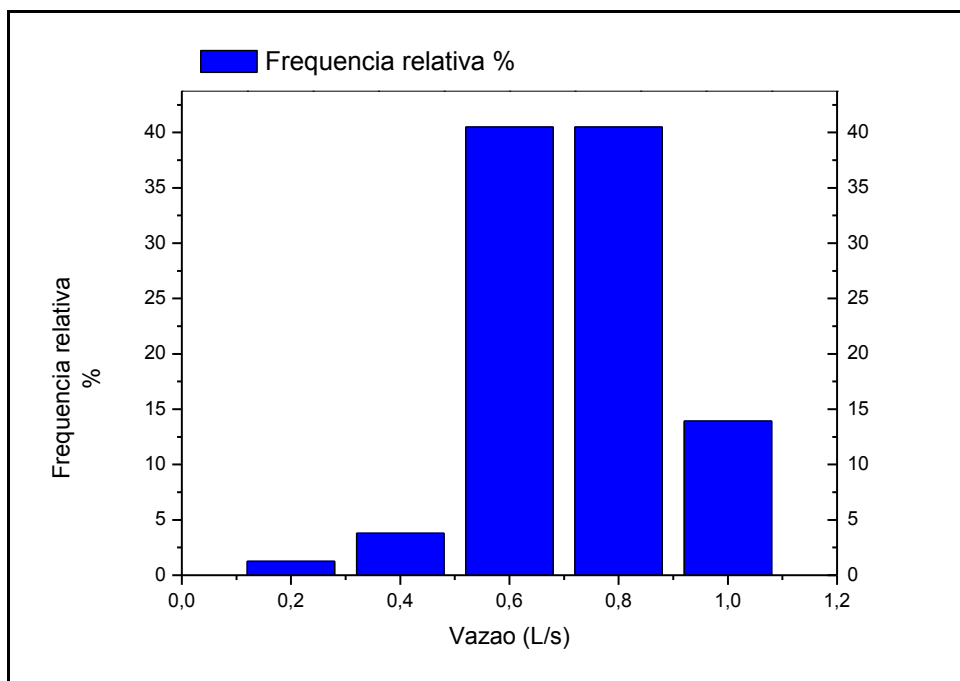


Figura 45 - Hidrograma da vazão de água do dia 26/11/14

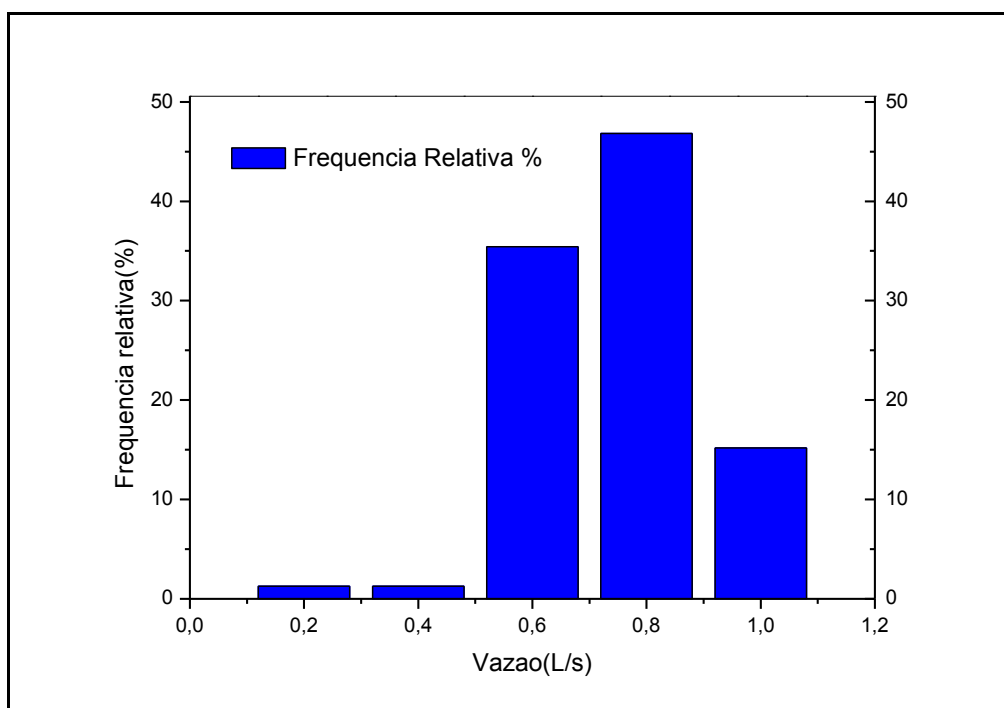


Figura 46 - Histograma da vazão de água do dia 28/11/13

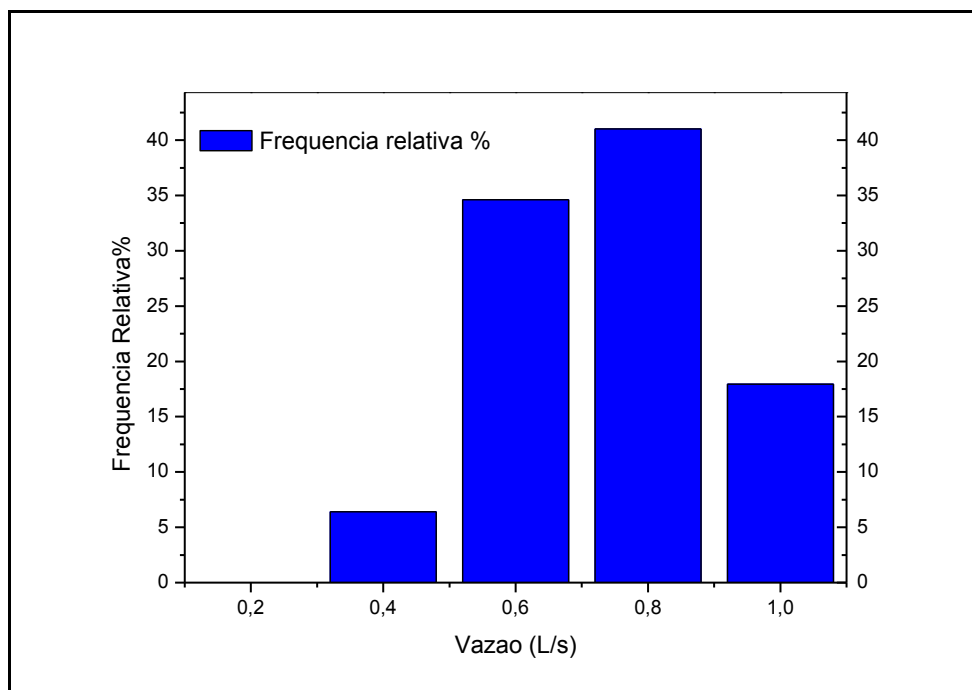


Figura 47 - Histograma da vazão de água do dia 29/11/13

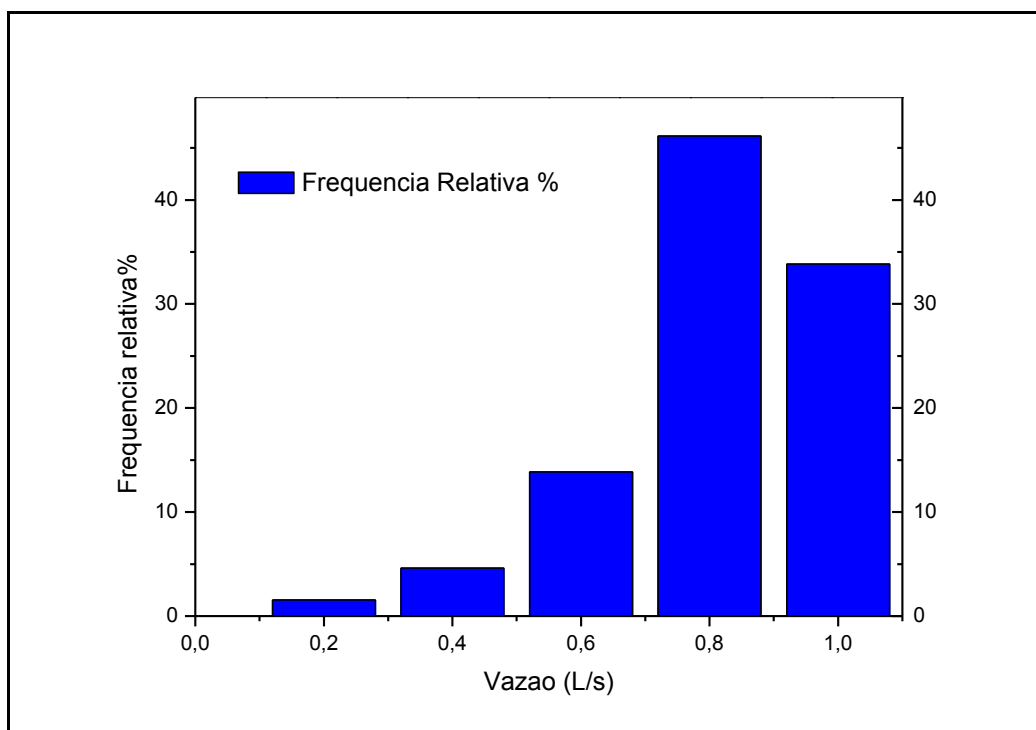


Figura 48 - Histograma da vazão de água do dia 13/03/14

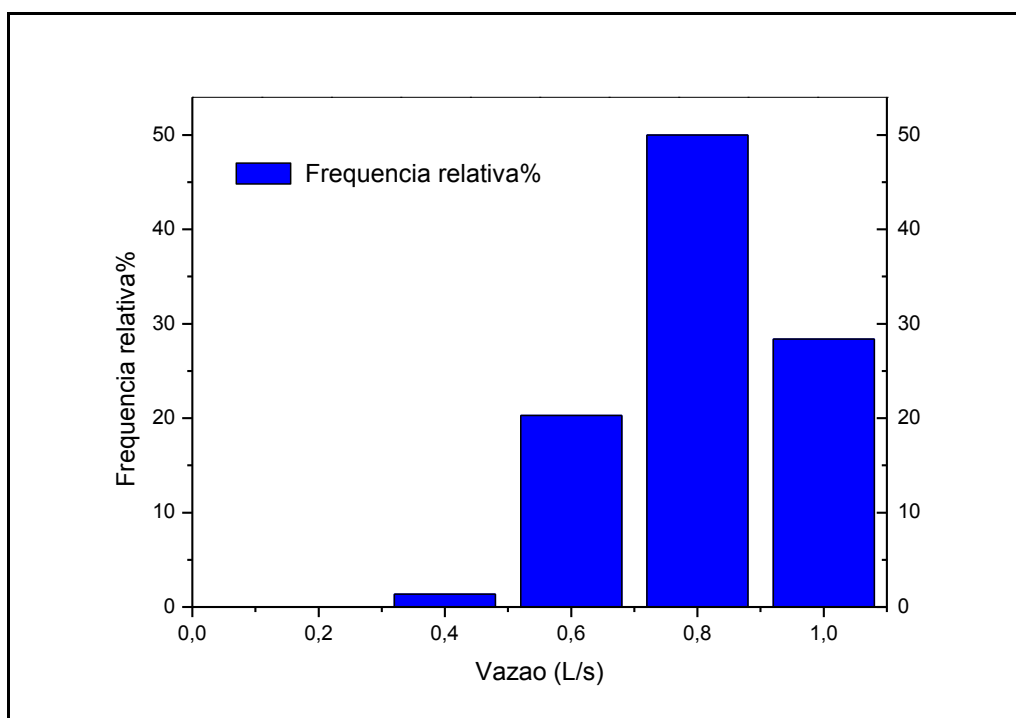


Figura 49 - Histograma da vazão de água do dia 14/03/14

Analisando os histogramas de vazão de água é possível verificar alguns pontos:

- Mais de 90% das medições de vazão apresentaram valores entre 0,4 L/s e 1,0 L/s;
- A classe de 0,6 L/s a 0,8 L/s foi a que teve maior frequência em todos os gráficos, coincidindo com as informações da Tabela 3, onde pode-se verificar que todas as médias deram valores dentro dessa classe, o que confirma que mesmo com uma amplitude grande, a distribuição dos dados se concentrou próximo da média;
- As figuras de 46 a 48, que fazem parte da primeira série de medições, apresentaram uma distribuição de dados semelhante, onde mais 75% das medições de vazão deram entre 0,4 L/s e 0,8 L/s e mais de 13% deram entre 0,8 L/s e 1,0 L/s;
- A figura 48 foi a que apresentou os maiores valores, tendo mais de 83% das medições dando próximos ou acima do valor da média geral, fato que pode ter sido ocasionado pelo tipo de refeição utilizada ou alguma excepcionalidade ocorrida nesse dia.

No blox-pot da Figura 50 verifica-se a semelhança entre as medições do mês de novembro, sendo que as duas primeiras possuem características quase idênticas e a

medição do dia 29 apresentou um pequeno aumento do valor máximo e mínimo quando comparada com as demais. A medição do dia 14 de março se apresentou bem semelhante a do dia 29 de novembro, fato possivelmente gerado pelo mesmo cardápio produzido em ambos os dias. Já a medição do dia 13 de março apresentou maior amplitude que todas as demais, como também a maior amplitude entre os valores de 25% e 75%.

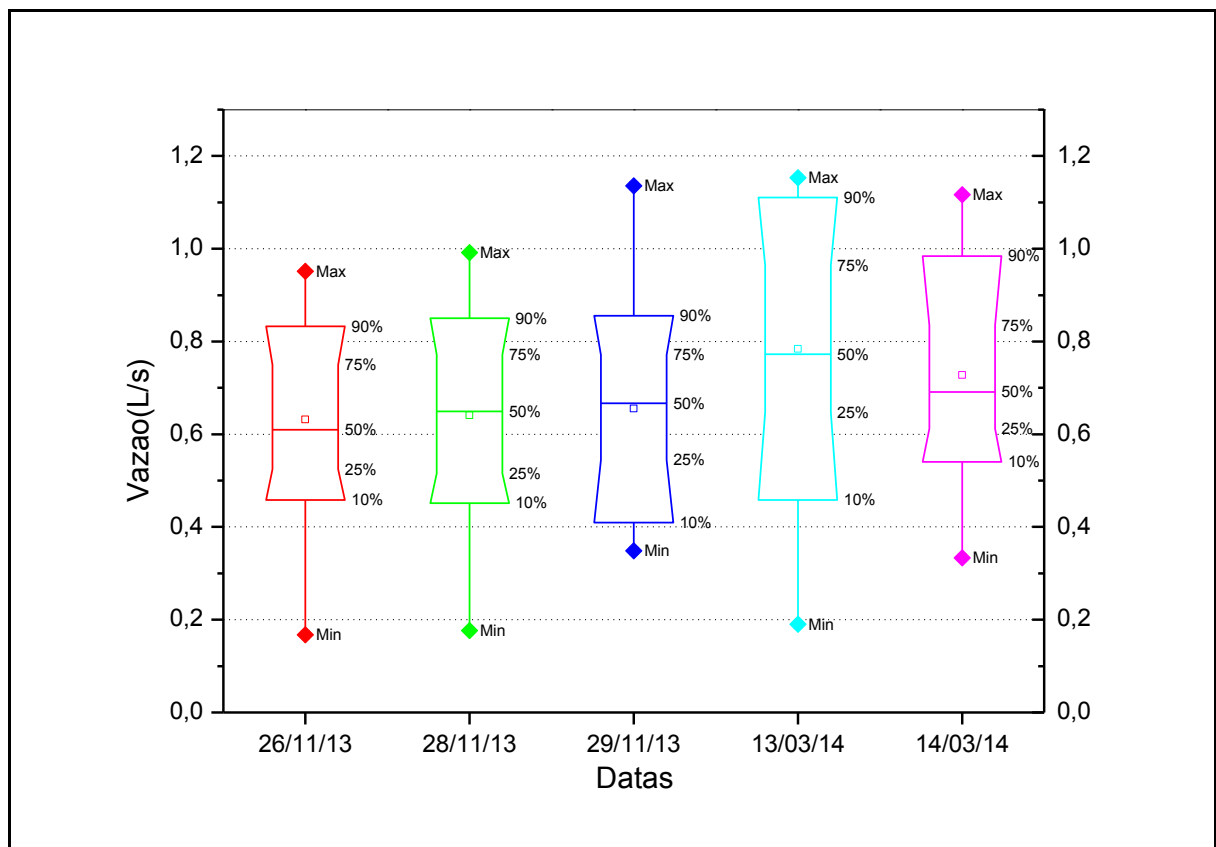


Figura 50 - Box-plot da vazão de água

5.2.2. Efluente

Os dados de vazão de efluente foram analisados estatisticamente e estão apresentados na Tabela 4 e nas Figuras de 51 a 61.

Tabela 4 - Estatística descritiva dos dados de vazão de efluente

Variável	Unid.	26/11/13	28/11/13	29/11/13	13/03/14	14/03/14	Geral
Média	L/s	0,51	0,55	0,50	0,66	0,59	0,56
Mediana	L/s	0,50	0,55	0,53	0,63	0,58	0,54
Moda	L/s	0,53	0,58	0,35	0,63	0,58	0,53
Coeficiente de							
Variação	L/s	0,24	0,35	0,28	0,37	0,23	0,32
Desvio							
padrão	L/s	0,13	0,19	0,14	0,24	0,14	0,18
Mínimo	L/s	0,16	0,13	0,16	0,22	0,22	0,13
Máximo	L/s	0,78	1,07	0,78	1,30	0,85	1,30
N	Medições	395	395	395	395	395	1975

Fonte: Pesquisa de campo.

Os dados da Tabela 4 demonstram a diferença entre as medições do mês de novembro e do mês de março, sendo que apenas o dia 28 de novembro teve valor máximo mais alto que os demais dias desse mês. Os valores das médias, medianas e modas apresentaram, praticamente em todos os dias, valores muito próximos, o que deixa claro que mesmo com essa diferença entre os períodos de medição ainda houve uma distribuição de dados uniforme e próxima dos valores centrais.

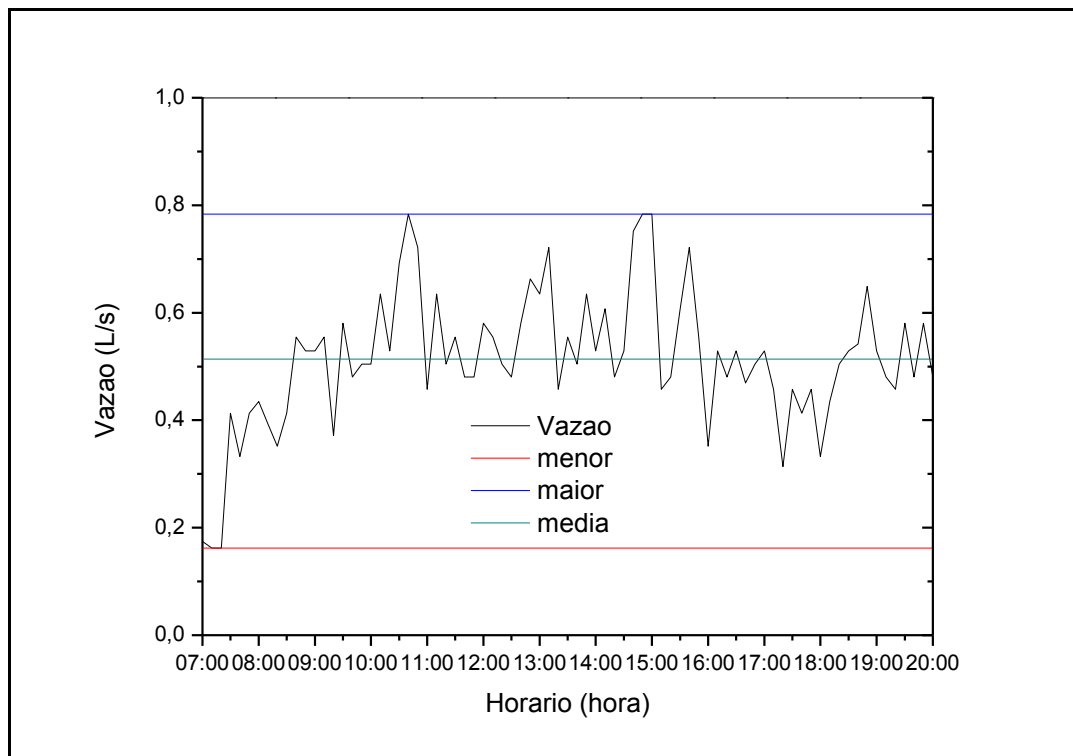


Figura 51 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 26/11/13

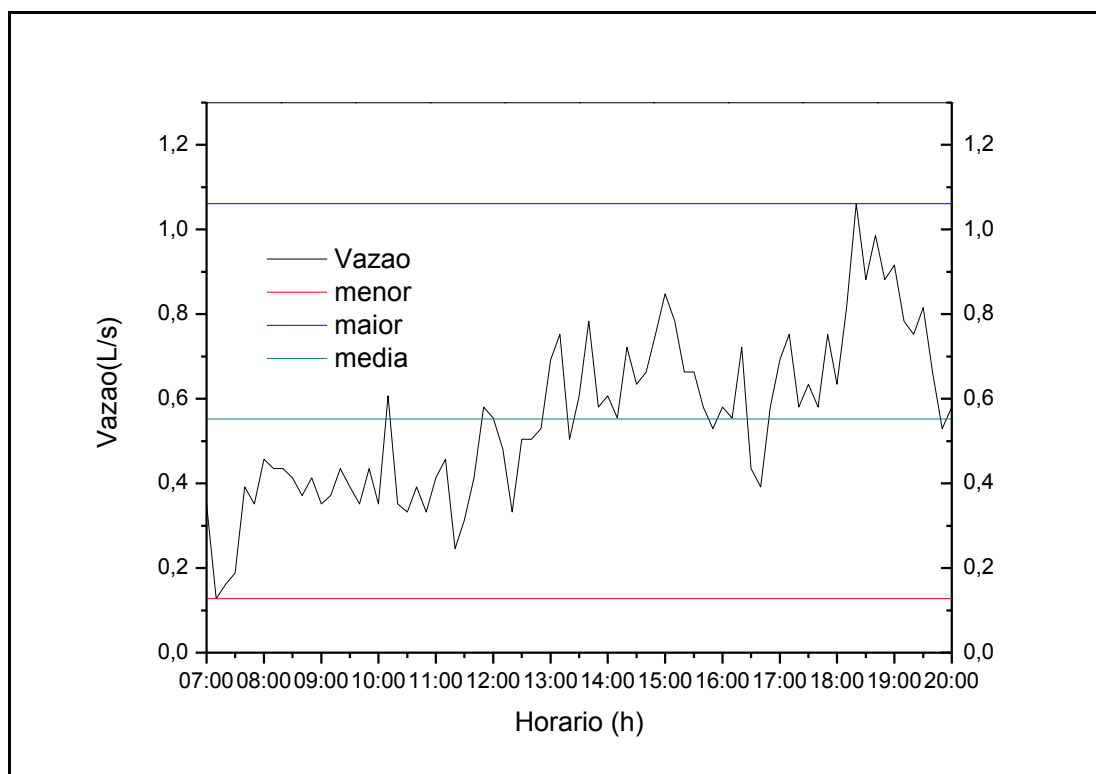


Figura 52 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 28/11/13

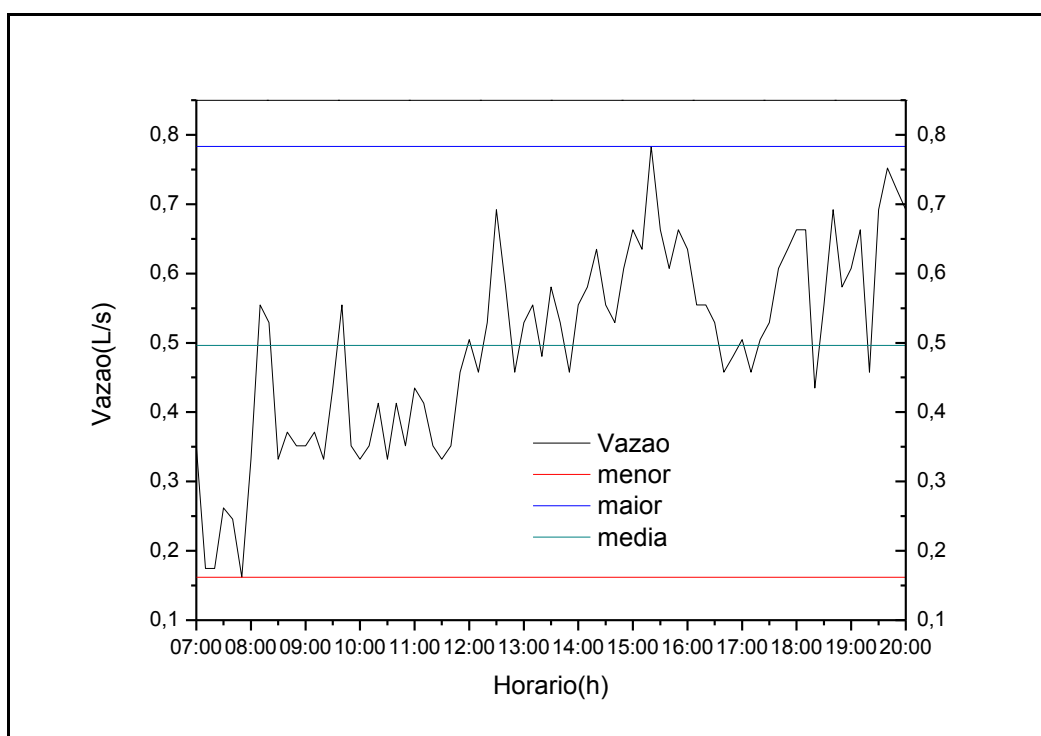


Figura 53- Hidrograma de vazão de efluente do dia 29/11/13

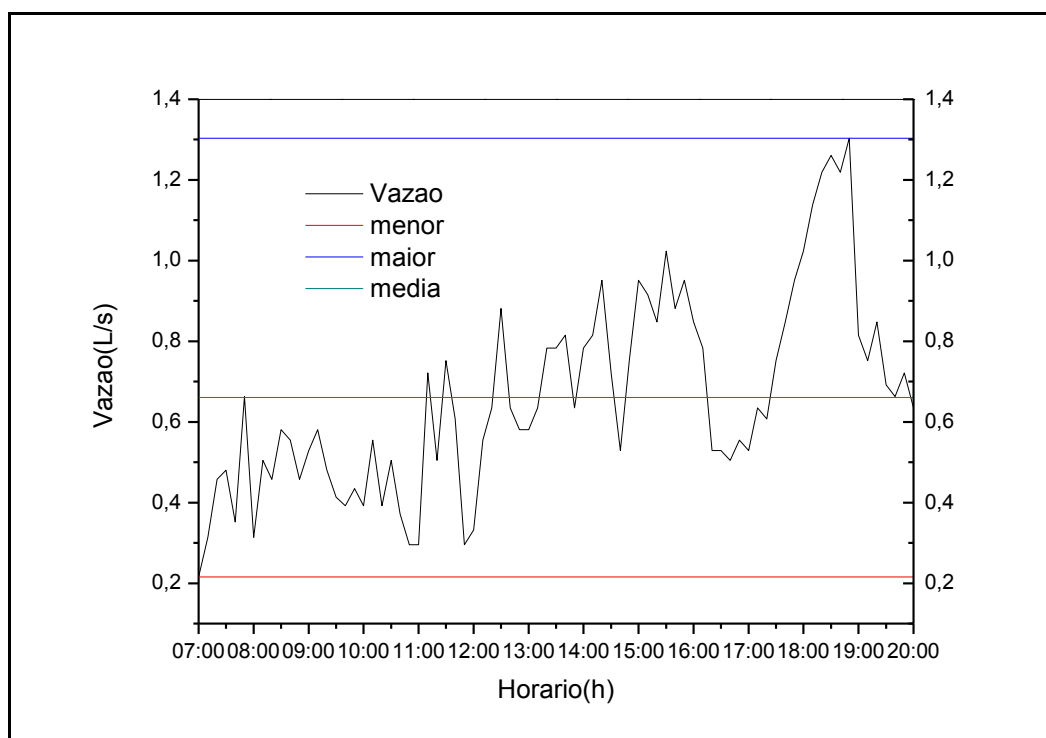


Figura 54 - Hidrograma de vazão de efluente do dia 13/03/14

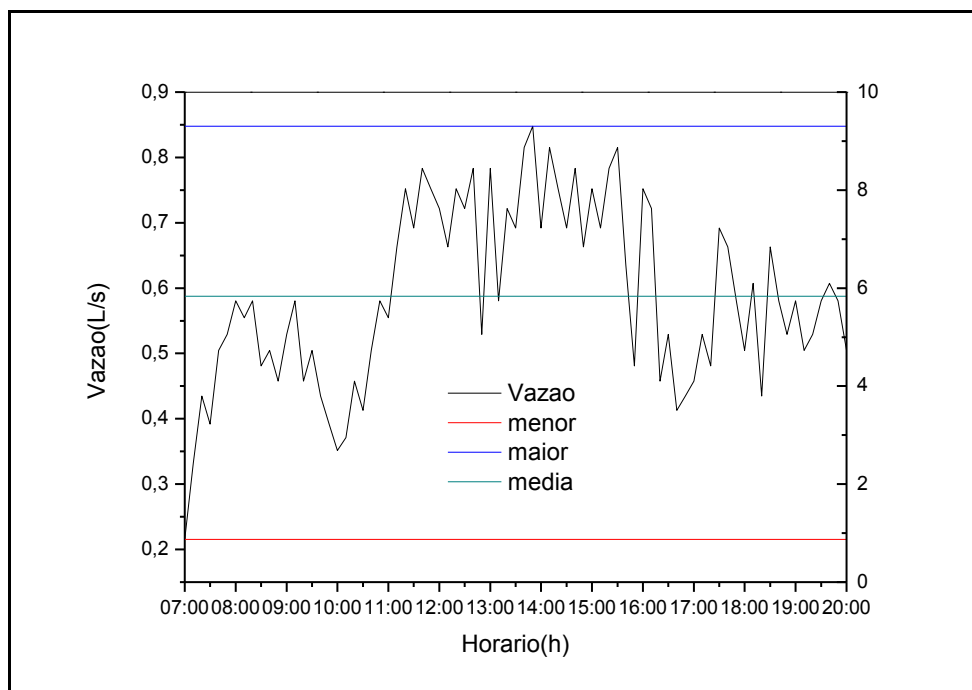


Figura 55- Hidrograma de vazão de efluente do dia 14/03/14

As figuras de 51 a 55, apresentam os hidrogramas de vazão dos efluentes do RU, com base nesses gráficos verificou-se que:

- A vazão do efluente segue um comportamento semelhante a de consumo de água onde há um consumo abaixo da média pela manhã, pelo início da tarde ocorrem os maiores consumos e ao final do dia os consumos oscilam próximos aos valores da média;
- Os picos de vazão dos dias 28 de novembro e 13 de março foram gerados pela incidência de chuvas que ocorreram durante as medições nesses dois dias, uma vez que o sistema coletor de esgoto deságua em uma canaleta de drenagem e a contribuição da chuva aumentou o volume de líquido que passava pelo vertedor durante as medições;
- Em função da chuva, os dias 28 de novembro e 13 de março apresentaram os maiores valores e os maiores intervalos entre a vazão máxima e mínima;
- Pode se destacar a significativa diferença entre a alteração gerada pelas duas chuvas, uma vez que a diferença entre a vazão média e a máxima do dia 28 de novembro foi de 0,52 L/s, enquanto que a diferença do dia 13 de março foi de 0,64 L/s, um valor quase 20% maior.

As Figuras de 56 a 61 apresentam os histogramas dos dados de vazão do efluente gerado pelo RU.

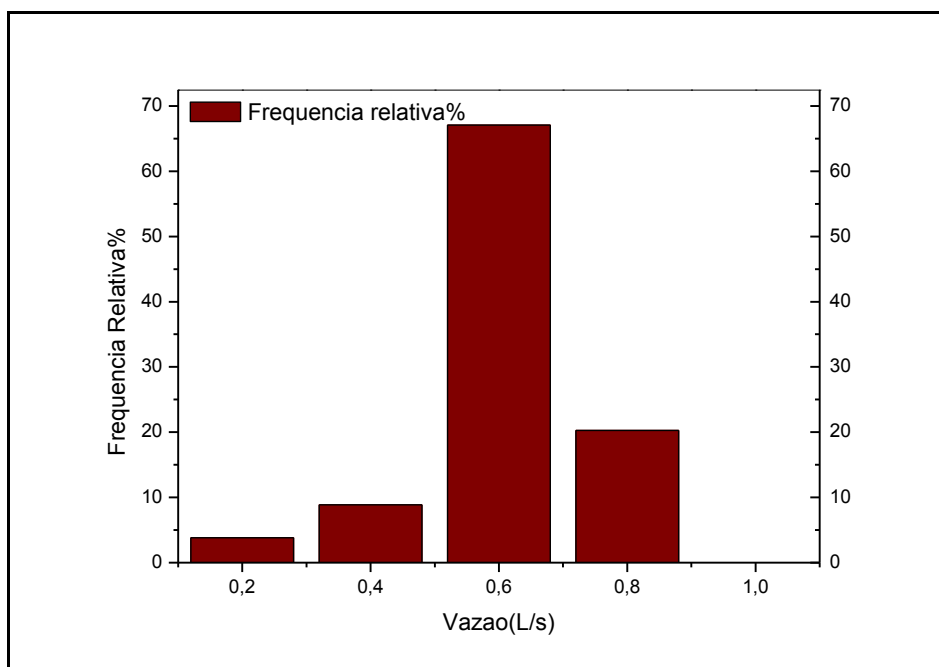


Figura 56 - Histograma da vazão de efluente do dia 26/11/13

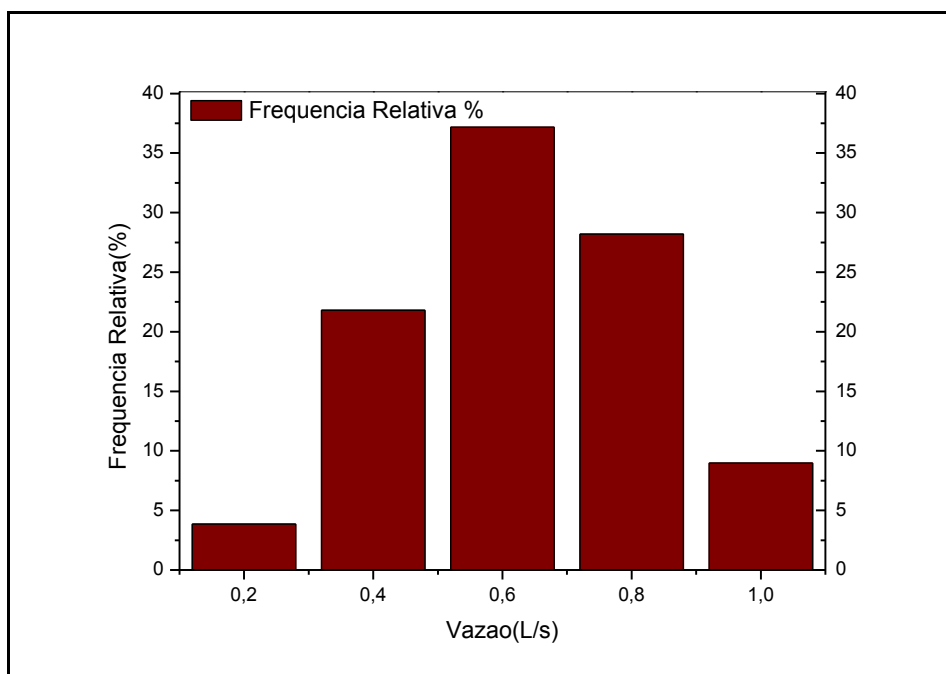


Figura 57 - Histograma da vazão de efluente do dia 28/11/13

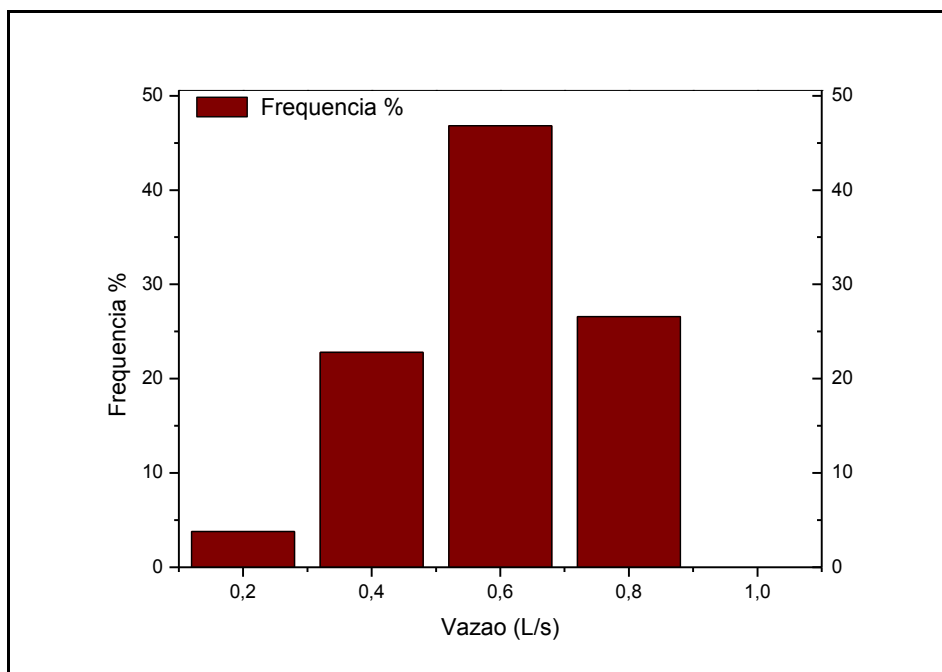


Figura 58 - Histograma da vazão de efluente do dia 29/11/13

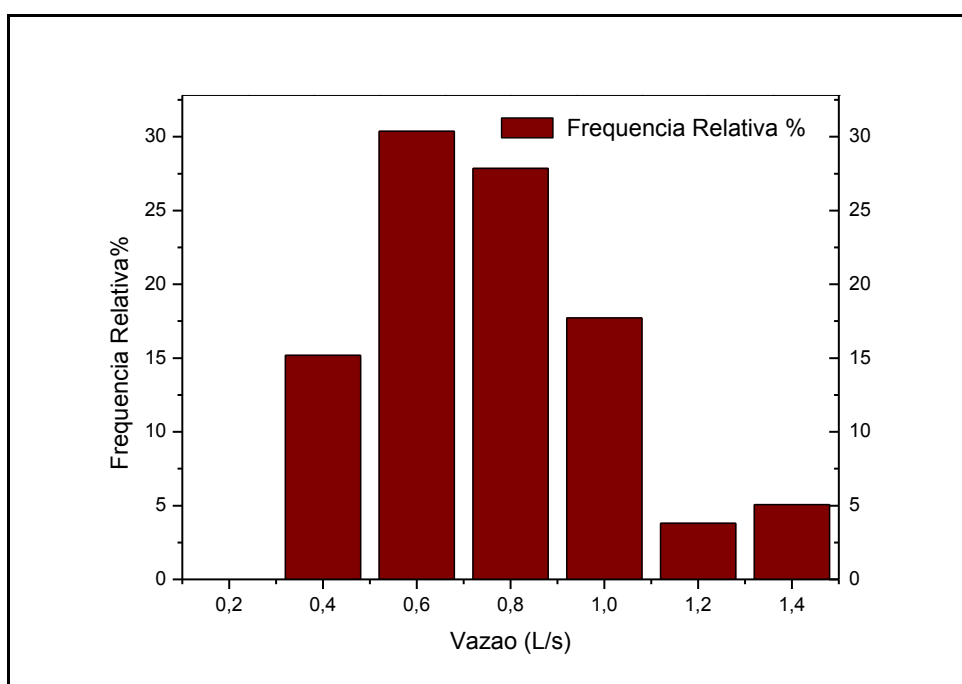


Figura 59 - Histograma da vazão de efluente do dia 13/03/14

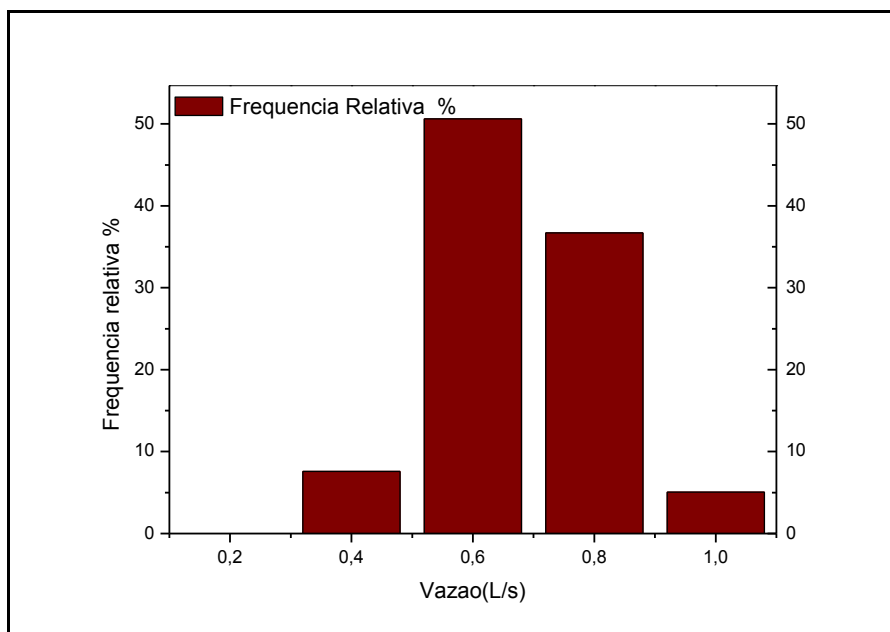


Figura 60 - Histograma da vazão de efluente do dia 14/03/14

Avaliando-se os histogramas das vazões de esgoto é possível verificar alguns pontos:

- Em todos os dias o intervalo de 0,4 L/s a 0,6 L/s foi que teve a maior frequência;
- Em função da chuva as Figuras 57 e 59, apresentaram amplitudes maiores que as demais, em função disso ambas tiveram mais intervalos;
- A chuva do dia 13 de março gerou um aumento tão significativo que quando se comparam os dados com os do dia 14 do mesmo mês verifica-se uma frequência muito menor nos intervalos mais altos, o que pode sugerir que mais de 10% dos valores medidos nesse dia podem ter tido influência da chuva.

Na Figura 61, que apresenta o box-plot com os dados de vazão do efluente gerado pelo RU, pode-se averiguar a amplitude das vazões em cada dia. Todos os dias tiveram vazões mínimas bem próximas, mas quando se verifica as vazões máximas fica claro mais uma vez a influência gerada pelas chuvas na medição, pois os dias 28 de novembro e 13 de março apresentaram uma amplitude significativamente maior que a dos demais dias. Quando são analisados os dias que não choveram pode se verificar uma distribuição mais uniforme em todos os dias.

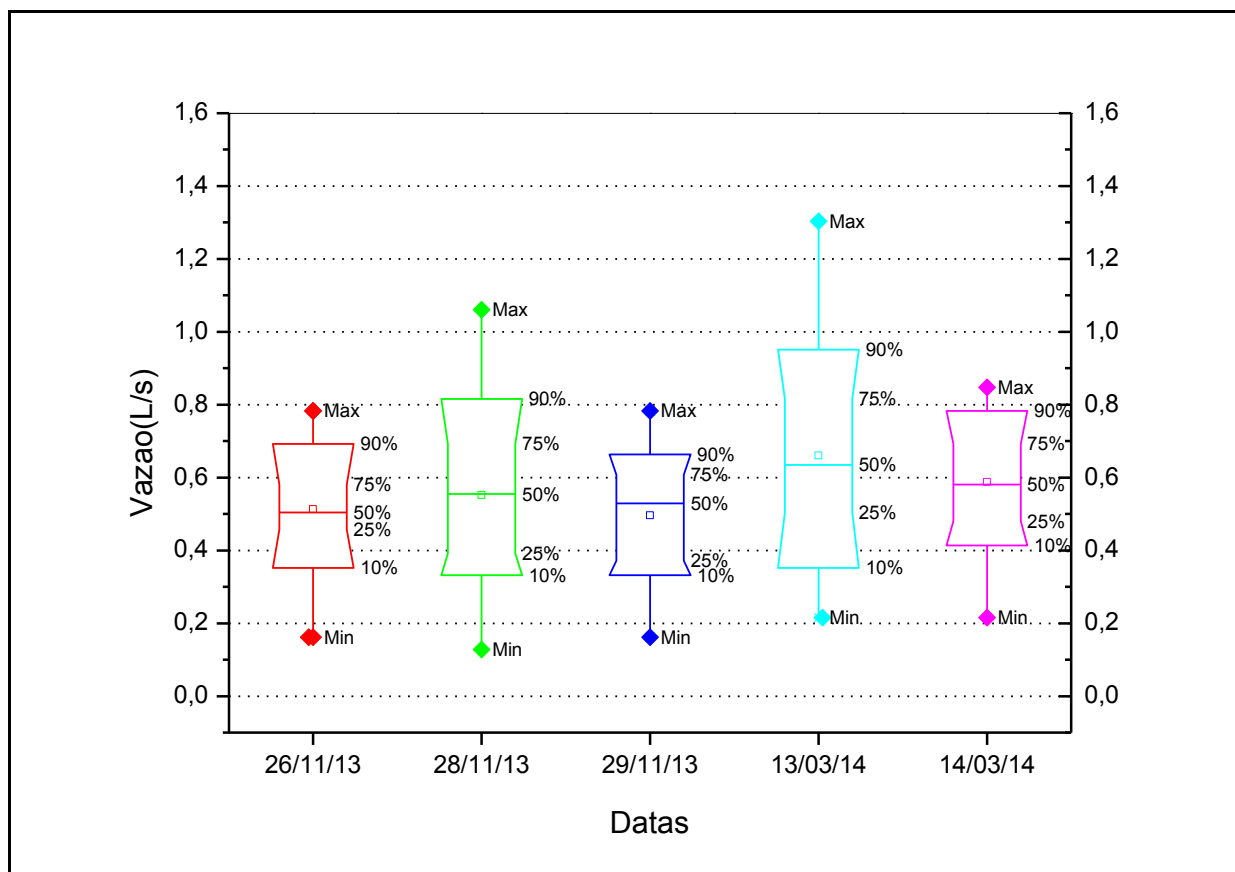


Figura 61 - Box-plot da vazão de efluente

5.3. COEFICIENTE DE RETORNO

Para o cálculo do coeficiente de retorno foi feito primeiramente uma análise dos dados de vazão e foi verificado que os dados de vazão do efluente que tiveram influência das chuvas gerariam erros no cálculo, com base nisso foram desconsiderados esses dados durante esse cálculo. Foram utilizados os valores médios diários de vazão de água e efluente (Tabela 5) e em seguida foi realizado o cálculo do valor médio chegando-se ao valor de 79%. Analisando-se os dados diários pode-se constatar que mesmo com valores tão distintos, todos se encontraram dentro das faixas já referenciados pela literatura de 50% a 90% [73] e o valor médio se encontrou bem próximo do valor recomendado em norma de 80%[96].

Tabela 5 - Valores dos coeficientes de retorno

Variáveis	Unid.	26/11/13	28/11/13	29/11/13	13/03/14	14/03/14
Vazão - Água	L/s	0,63	0,64	0,66	0,78	0,73
Vazão - Efluente	L/s	0,51	0,51	0,50	0,60	0,59
Coeficiente de Retorno - C		81%	80%	76%	76%	81%

Fonte: Pesquisa de campo.

5.4. PER CAPITA

Os valores dos *per capita*s de água e de efluente foram determinados através dos valores médios gerais de vazão e quantitativo médio de refeição servidas por dia nos anos de 2013 e 2014 como apresentado na equação:

$$per\ capita = \frac{vazão\ média\ x\ tempo\ de\ funcionamento}{refeições\ servidas}$$

Água	Efluente
$per\ capita_{água} = \frac{0,688\ L/s\ x\ 15\ h}{2058\ ref./dia}$	$per\ capita_{efluente} = \frac{0,562\ L/s\ x\ 15\ h}{2058\ ref./dia}$
$per\ capita_{água} = 18,05\ L/ref.dia$	$per\ capita_{efluente} = 14,74\ L/ref.dia$

Comparando o valor do per capita de consumo de água obtido com o referenciado de 30 à 50 L/ref.dia [80] verifica-se valores bem distintos, sendo uma diferença duas a três vezes menor. Quando se compara os valores do per capita de geração de efluente referenciado em norma de 25 L/ref.dia [89] observa-se uma geração significativamente menor, tendo um valor equivalente a menos de 60% do valor estabelecido pela norma. Essas diferenças podem ser justificadas em função de que os valores referenciados são estabelecidos para restaurantes de forma geral, sem levar em consideração as proporções do estabelecimento. Como o RU é um restaurante coletivo e nele são utilizados equipamentos e processos de produção que tendem a ter um menor consumo para operação isso acaba levando a menores valores de consumo de água e geração de efluente.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E RELAÇÕES

5.5.1. Caracterização da água residuária lançada

Na Tabela 6 são apresentados os valores das variáveis analisadas, suas médias e alguns valores típicos das variáveis encontradas em esgotos sanitários, citadas na literatura[80], para comparação.

Tabela 6 - Valor das variáveis analisadas e alguns valores típicos para esgotos sanitários

Variáveis	Unidade	Pesquisa			Esgoto Sanitário[80]
		18/03/14	24/03/14	Média	
Temperatura	°C	24,0	23,5	23,75	
pH		6,1	5,9	6,00	
DQO (Total)	mg/L	1.580,0	1.015,0	1.297	600
DQO (Filtrada)	mg/L	965,0	498,0	731	
DBO	mg/L	881,0	935,0	908	300
NTK	mg/L	638,4	613,2	625,8	50
N-amoniacal	mg/L	14,25	4,2	9,23	25
N-orgânico	mg/L	624,15	609,0	616,57	20
P-total	mg/L	33,8	68,8	51,3	7
ST	mg/L	2086,0	1955,0	2021	1.100
SST	mg/L	1850,0	1424,0	1637	350
SSF	mg/L	436,0	300,0	368	80
SSV	mg/L	1414,0	1124,0	1269	320
SDT	mg/L	236,0	531,0	384	700
SDF	mg/L	11,0	16,0	14	400
SDV	mg/L	225,0	515,0	370	300
SS	mL/L	5,0	8,0	7	15
Óleos e Graxas	mg/L	0,14	0,96	0,55	

Fonte: Pesquisa de campo e VON SPERLING[80]

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de algumas das variáveis analisadas e de alguns tipos de restaurantes encontrados na literatura para comparação com o do efluente gerado pelo RU.

Tabela 7 - Valor das variáveis analisadas e de alguns tipos de restaurante

Parâmetro	Unid.	Tipos de Restaurante				Pesquisa - valores médios
		Chinês	Fast-Food	Ocidental	Cantina Estudantil	
pH		6,62 – 7,96	6,30 – 7,23	6,94 – 9,47	6,82 – 8,76	6,00
DQO (Total)	mg/L	292 – 3.390	980 – 4.240	912 – 3.500	900 – 3.250	1.297,5
DBO	mg/L	58 – 1.430	405 – 2.240	489 – 1410	545 – 1.630	908,0
SS	mL/L	13,2 – 246	68 – 345	152 – 545	124 – 1.320	6,50
Óleos e Graxas	mg/L	120 – 712	158 – 799	52,6 – 2100	415 – 1.970	0,55

Fonte: Pesquisa de campo, [80] e [81]

Na Tabela 7 com exceção do parâmetro fósforo total todos os demais valores se apresentaram maiores no dia 18 de março;

Mesmo o efluente passado por um processo de tratamento preliminar os valores dos parâmetros da série de sólidos se apresentaram significativamente maior que os referenciados pela literatura e de outros tipos de restaurante, tendo somente tendo um valor mais baixo o parâmetro de sólidos sedimentáveis.

Os parâmetros DQO, DBO, NTK, N-orgânico e P-total apresentaram valores bem maiores que os valores típicos de esgotos sanitários, mas ainda dentro das faixas de valores de restaurante. Alguns valores foram significativamente menores que os apresentados como a DQO, se comparada com a cantina estudantil que seria o tipo mais semelhante ao estudado pelo presente trabalho.

Deve-se dar ênfase ao parâmetro N-orgânico que teve um valor médio 30 vezes maior e o NTK que teve um valor 12 vezes maior que os valores típicos de esgotos sanitários.

A variável P-total como se esperava, em função do uso de detergentes (Figura 62), apresentou valores equivalentes a mais de sete vezes os valores encontrados em esgotos sanitários.



Figura 62- - Efluente do RU apresentando alta concentração de detergente

A relação DQO/DBO apresentou valores próximos a um, o que indica que o efluente apresenta uma fração biodegradável elevada [80]. Pode-se também chegar a essa conclusão analisando a relação entre as frações fixas e voláteis dos sólidos que apresentam uma diferença de 3,5 vezes para os sólidos suspensos e de 27 vezes para os sólidos dissolvidos.

Comparando os valores de DQO e DBO com os valores de NTK e P-total na Tabela 7, pode-se notar uma disparidade nos valores, onde os nutrientes apresentam valores bem maiores, o que provavelmente é ocasionado pela retenção de parte da matéria orgânica pelo sistema de tratamento preliminar.

A variável óleos e graxas foi uma das que apresentaram valores abaixo dos preconizados pela literatura e pelos outros tipos de restaurante, isso se deve principalmente ao processo de tratamento preliminar, através de retenção nas caixas de gordura.

5.6. CARGA POLUIDORA

Os valores das cargas poluidoras foram definidos com base nos valores médios da vazão e da caracterização dos parâmetros, para os cálculos foi utilizada a formula:

$$carga\ poluidora = concentração \times vazão$$

Os valores encontrados juntamente com os dados utilizados estão apresentados na Tabela 8. O cálculo da vazão diária foi feito atrás do valor da vazão média vezes o tempo de funcionamento de 15 hora por dia do RU e depois feitas as devidas conversões, esse valor foi multiplicado pela concentração de cada parâmetro e obteve-se o valor diário da carga poluidora. O valor da carga poluidora anual foi feito pela mutiplicação do valor diario vezes os 217 dias de funcionamento do ano de 2013.

Tabela 8 - Cargas poluidoras e os dados para o cálculo

Parâmetro	Concentração média (mg/L)	Vazão média (m³/d)	Carga poluidora (kg/d)	Carga poluidora (kg/ano) 2013
DQO (Total)	1.297,5	30,35	39,38	8.546
DQO (Filtrada)	731,5	30,35	22,20	4.818
DBO	908,0	30,35	27,56	5.980
NTK	625,8	30,35	18,99	4.122
N-amoniacal	9,23	30,35	0,28	61
N-orgânico	616,57	30,35	18,71	4.061
P-total	51,3	30,35	1,56	338
ST	2020,5	30,35	61,33	13.308
SST	1637,0	30,35	49,69	10.782
SSF	368,0	30,35	11,17	2.424
SSV	1269,0	30,35	38,52	8.358
SDT	383,5	30,35	11,64	2.526
SDF	13,5	30,35	0,41	89
SDV	370,0	30,35	11,23	2.437
SS	6,5*	30,35	197,26**	42.806***
Óleos e Graxas	0,55	30,35	0,02	3,6

* mL/L; ** L/d; ***L/ano.

Pelos dados apresentados na Tabela 8, pode-se notar que mesmo com um tempo de funcionamento de 15 horas o RU ainda produz um quantitativo significativo de carga poluidora e se analisado em uma escala anual chega-se a valores como 13 t/ano de sólidos totais, 8,5 t/ano de DQO, quase 6 t/ano de DBO e mais 4 t/ano de nitrogênio.

5.7. CONTRIBUIÇÃO PER CAPITA

A contribuição per capita foi calculada através do valor da carga poluidora diária dividida pelo quantitativo medio de refeições servidas por dia pelo RU como apresentado na equação:

$$\text{contribuição per capita} = \frac{\text{carga poluidora diária}}{\text{produção diária}}$$

Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 9 juntamente com os dados que foram usados para o cálculo da contribuição per capita.

Tabela 9 - Contribuição per capita e os dados para o cálculo

Parâmetro	Carga poluidora (kg/d)	Produção média diária de refeições	Contribuição per capita (g/ref.dia)
DQO (Total)	39,38	2058	19,13
DQO (Filtrada)	22,20	2058	10,79
DBO	27,56	2058	13,39
NTK	18,99	2058	9,23
N-amoniaco	0,28	2058	0,14
N-orgânico	18,71	2058	9,09
P-total	1,56	2058	0,76
ST	61,33	2058	29,79
SST	49,69	2058	24,14
SSF	11,17	2058	5,43
SSV	38,52	2058	18,71
SDT	11,64	2058	5,65
SDF	0,41	2058	0,20
SDV	11,23	2058	5,46
SS	197,26*	2058	95,85**
Óleos e Graxas	0,02	2058	0,01

* L/d; ** mL/ref.dia.

Os dados de contribuição per capita são extremamente importantes, pois com base neles é possível estimar as contribuições geradas pelo RU tendo como dado somente o valor do quantitativo de refeições servidas, além de que esse dado pode servir de referência para o projeto de estações de tratamento de esgoto que receberam contribuições

de efluente de restaurantes coletivos ou mesmo servir para o tratamento específico dos efluentes de um restaurante de grande porte.

5.8. EQUIVALENTE POPULACIONAL

O cálculo do equivalente populacional foi feito através da diferença entre o quantitativo da carga poluidora diária pelo valor típico de contribuição per capita por habitante referenciada na literatura, como apresentado na equação:

$$\text{Equivalente populacional} = \frac{\text{carga poluidora diária do RU}}{\text{contribuição per capita (pessoas)}}$$

Na tabela 10 constam os valores de equivalente populacional e os dados utilizados para o cálculo desses valores.

Tabela 10 - Equivalentes populacionais e os dados para o cálculo

Parâmetro	Carga poluidora (kg/d)	Contribuição per capita (g/hab.dia) – Von Sperling[80]	Equivalente populacional (hab.)
DQO (Total)	39,38	100,0	393,82
DBO	27,56	50,0	551,2
NTK	18,99	8,0	2374,31
N-amoniaco	0,28	4,5	62,23
N-orgânico	18,71	3,5	5347,0
P-total	1,56	1,0	1557,08
ST	61,33	180,0	340,71
SST	49,69	60,0	828,11
SSF	11,17	10,0	1116,97
SSV	38,52	50,0	770,34
SDT	11,64	120,0	97,0
SDF	0,41	70,0	5,85
SDV	11,23	50,0	224,61

Fonte: Pesquisa de campo e VON SPERLING[80].

Analisando-se os dados de equivalente populacional obtidos pode-se verificar que os valores dos parâmetros N-orgânico, NTK e P-total apresentaram valores altos, no caso do N-orgânico o RU tem uma carga de poluição comparável a uma cidade pequena com pouco mais de 5.000 habitantes e os demais de 2.375 habitantes e 1558 habitantes respectivamente. O que levanta uma preocupação maior é que esses parâmetros representam dois dos mais importantes nutrientes causadores da eutrofização, levantando a questão que se não fosse pela capacidade de auto-depuração do corpo receptor (Rio Guamá) estaria-se diante de um problema ainda maior.

Um problema que fica bem evidenciado quando se analisa os dados é a disparidade entre os valores da DQO e DBO com relação aos valores dos nutrientes, pois o dimensionamento de algumas estações de tratamento de esgoto é comumente feito somente com base nos valores de DQO e DBO, com isso possivelmente levando há um sub dimensionamento para os parâmetros nutrientes.

5.9 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS DA FASE AQUOSA

Comparando-se os resultados da caracterização físico-química e bacteriológica das amostras analisadas, ilustrados na Tabela 11, feitos em duplicada, é possível observar que as variáveis pH, DBO₅, nitrogênio amoniacal e coliformes termotolerantes não se enquadram nos valores dos parâmetros estabelecidos pela Portaria Nº 357/2005 do CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e dá outras providências. A referida portaria classifica as águas como doces, salobras e salinas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade. Além disso, as características desse material (gordura residual) pode, por exemplo, alterar significativamente as condições de qualidade da água, pois é um material flutuante que deve ser virtualmente ausente.

Tabela 11- Análises físico-químicas e bacteriológicas da Fase Aquosa

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2
pH	5,6	6,9
DQO [mg.L ⁻¹]	3080	1620
DBO [mg.L ⁻¹]	992	973
N-Amoniacal [mg.L ⁻¹]	91	114,5
SS [mL.L ⁻¹]	250	4
SST [mg.L ⁻¹]	1060	3518
SSF [mg.L ⁻¹]	60	22
SSV [mg.L ⁻¹]	1000	3497
ST [mg.L ⁻¹]	78153	3398
STF [mg.L ⁻¹]	73939	874
STV [mg.L ⁻¹]	4214	2524
AT [mg.L ⁻¹]	165	450
AGV [mg.L ⁻¹]	125	365
Sulfato [mg.L ⁻¹]	350	100
Fósforo Total [mg.L ⁻¹]	75,5	81
Coliformes Totais [NMP.L ⁻¹]	1011,2x10 ⁴	913,9x10 ⁴
Coliformes Termotolerantes	755,6x10 ⁴	629,4x10 ⁴

5.10 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.10.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A Figura 63 apresenta as curvas térmicas diferenciais (DTA) e Termogravimétricas (TG) para o carbonato de sódio anteriormente seco em estufa.

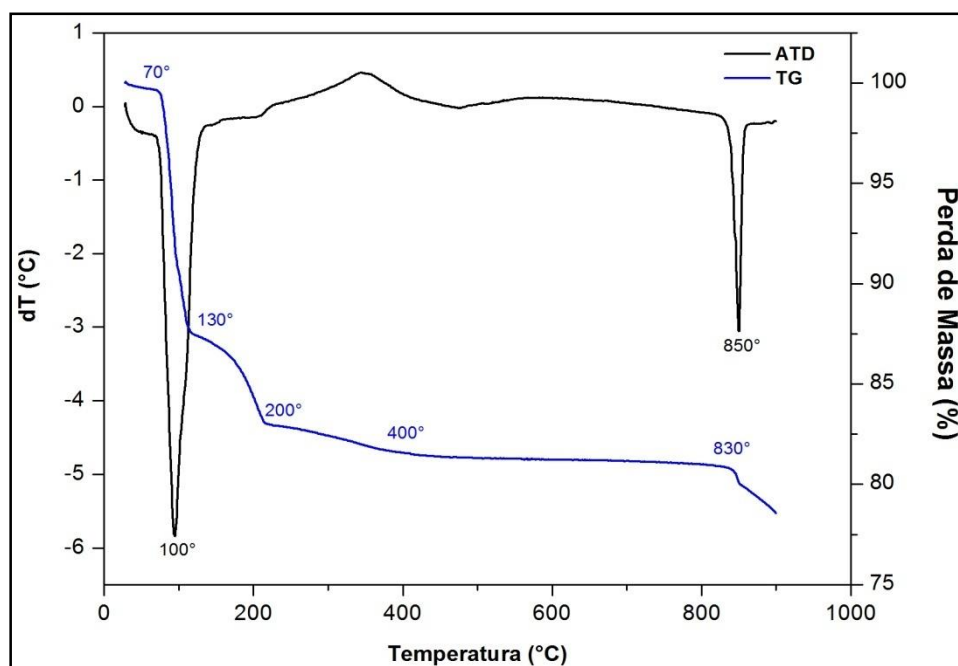
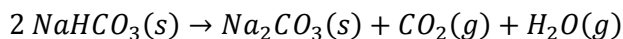


Figura 63- Termograma do carbonato de sódio

Neste termograma pode-se observar uma redução na massa do carbonato de sódio, em torno de 12,5 %, na faixa de temperatura entre 70 °C a 130 °C, possivelmente associado à perda de umidade da amostra, justificado pela presença do pico endotérmico intenso na curva DTA. Percebe-se ainda um decaimento da massa do catalisador em 5% na curva TG compreendido entre 130 °C a 200 °C, possivelmente associado à perda de água adsorvida mais fortemente ou quimicamente ligada à estrutura do sólido, no entanto esta faixa pode também estar associada à decomposição do bicarbonato de sódio (Equação 3) conforme relatado por MAIA & OSÓRIO[97]. Na faixa de temperatura compreendida entre 400 °C e 830 °C pode-se constatar comportamento estável do carbonato de sódio. Nota-se ainda a presença de um pico endotérmico na curva DTA compreendido entre 820-870 °C, cuja perda máxima ocorre a 850 °C, possivelmente resultante da decomposição térmica do catalisador, portanto esta decomposição

representada por este ponto de inflexão corresponde a 10 % de perda de massa total.



5.10.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

O difratograma do carbonato de sódio de grau comercial está representado na Figura 64.

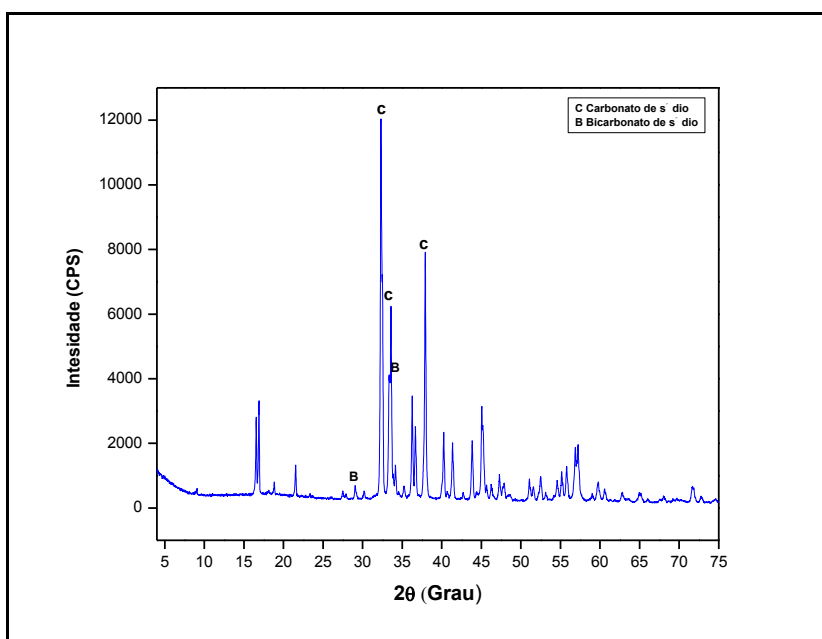


Figura 64 - Difrátograma do carbonato de sódio de grau comercial

Os três picos de maior intensidade foram observados em 2θ de 32,3; 32,5 e 37,9°, referentes a fase do carbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como pode ser observado, estes picos apresentam base estreita e de alta intensidade. Além disso, foi observado no difratograma a presença de picos referente à fase com bicarbonato de sódio hidratado ($\text{Na}_3\text{HCO}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), porém com picos de baixa intensidade observados em 2θ de 29,01 e 33,85°. Todos os picos estão em boa concordância com o pico típico do carbonato de sódio relatado por KAUFHOLD *et al* [98].

5.10.3 Infravermelho

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores. A Figura 65 apresenta a análise por infravermelho do catalisador carbonato de sódio.

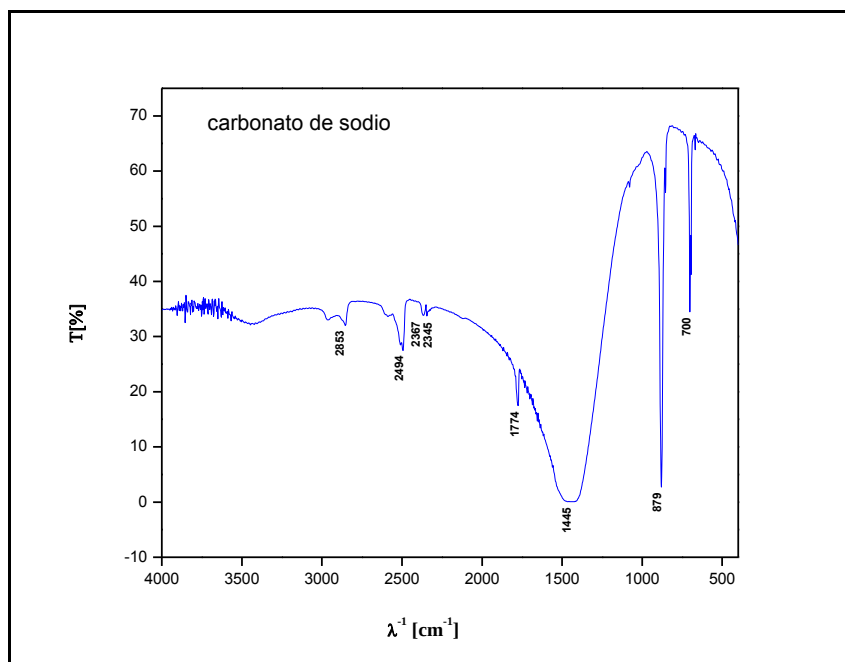


Figura 65- Espectro de FTIR do carbonato de sódio

O espectro obtido para o carbonato de sódio apresenta uma banda próxima de 2358 cm⁻¹ referentes da deformação axial assimétrica do CO₂, assim como uma banda característica de deformação simétrica do íon carboxilato (COO⁻) na região de 1431 cm⁻¹, como característica da presença de carboxilatos metálicos, também relatado por NAKAMOTO. [99]

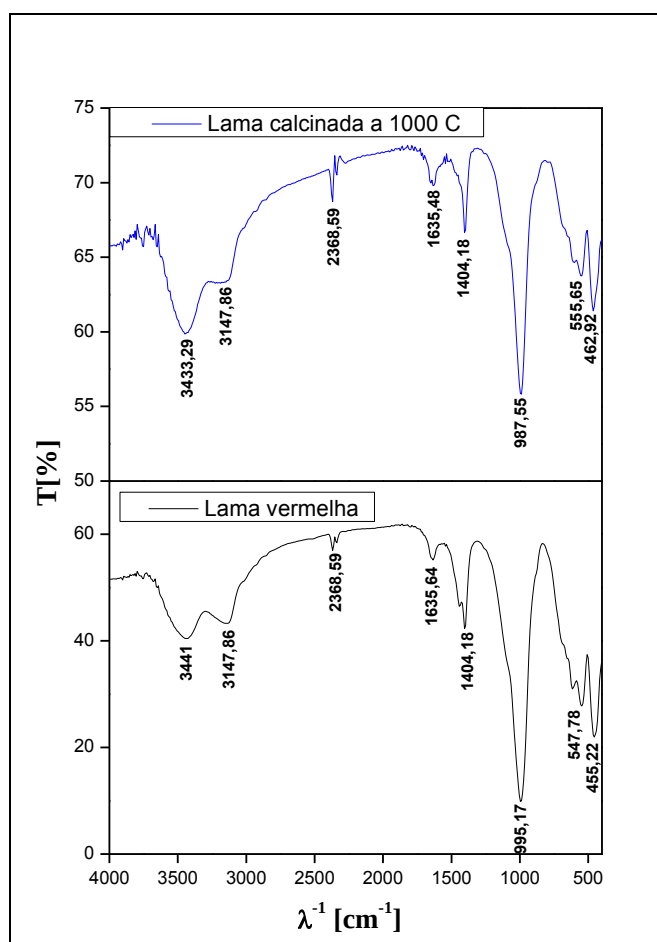


Figura 66- Espectros de FT-IR da lama vermelha calcinada e *in natura*

As bandas que ocorrem entre 3400 e 3300 cm^{-1} ou próximo desses números de onda indicarão a presença de hidroxilas que foram adsorvidas de moléculas de água. [100]

Levando-se em consideração as informações mencionadas no parágrafo anterior e de posse da Figura 66 é possível constatar a presença de picos que caracterizam hidroxilas adsorvidas de moléculas de água ($3441,01$ e $3147,83\text{ cm}^{-1}$ para lama vermelha *in natura*; $3433,29$ e $3147,83$ para lama vermelha calcinada a 1000 °C). Além disso, também foi possível identificar nos dois tipos de lama, a presença de um pico com valor de $1404,18\text{ cm}^{-1}$ (igual para todas) que caracteriza o CaCO_3 .

ALP & GORAL[100] também associam às moléculas de água, com ênfase nas suas vibrações, aos valores de pico que ocorrem próximos de 1630 cm^{-1} , fato esse que pode ser observado nos picos de: $1635,64\text{ cm}^{-1}$ (LV) e $1635,48\text{ cm}^{-1}$ (LV calc. 1000 °C).

De acordo CASTALDI et al.[101] existem picos que caracterizam às ligações do tipo Si-O e Al-O. Por exemplo, na Figura 28, os picos que caracterizam as ligações do tipo Si-O são: 995,27 cm^{-1} (LV) e 987,55 cm^{-1} (LV calc. 1000 °C). Enquanto que, os picos característicos das ligações do tipo Al-O estão representados por: 617,22 cm^{-1} (LV) e 601,79 cm^{-1} (LV calc. 1000 °C).

Na região compreendida entre 550 e 440 cm^{-1} existem vibrações estiradas do tipo Fe-O. Fato esse que pode ser comprovado nos seguintes picos: 547,78 e 455,22 cm^{-1} (LV); 555,50 e 462,92 cm^{-1} (LV calc. 1000 °C). [101]

5.10.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do pó de Lama vermelha obtidas por MEV são apresentadas nas Figuras 67 e 68. Observa-se sendo o material constituído por partículas finas com formas arredondadas e aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 10 μm . Além disso, aglomerados porosos na forma de flocos maiores que 2,5 μm também estão presentes. É possível afirmar que as partículas sólidas pertencem ao grupo dos minerais de ferro e/ou a minerais presentes na bauxita que não sofreram alteração durante o processo de extração (hematita, quartzo), enquanto que as partículas muito finas de menor tamanho ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) em forma de flocos ou aglomerados porosos pertencem a aluminossilicatos. Essa variedade de tamanhos e formas pode refletir a composição diversificada do material, formado pela junção de diferentes minerais.

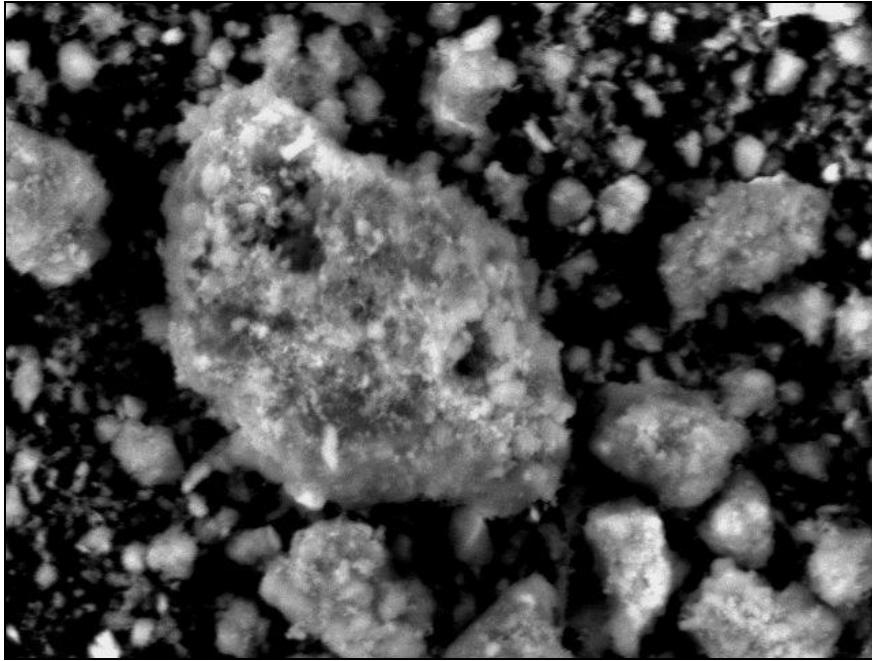


Figura 67 - Mev da Lama vermelha in natura.

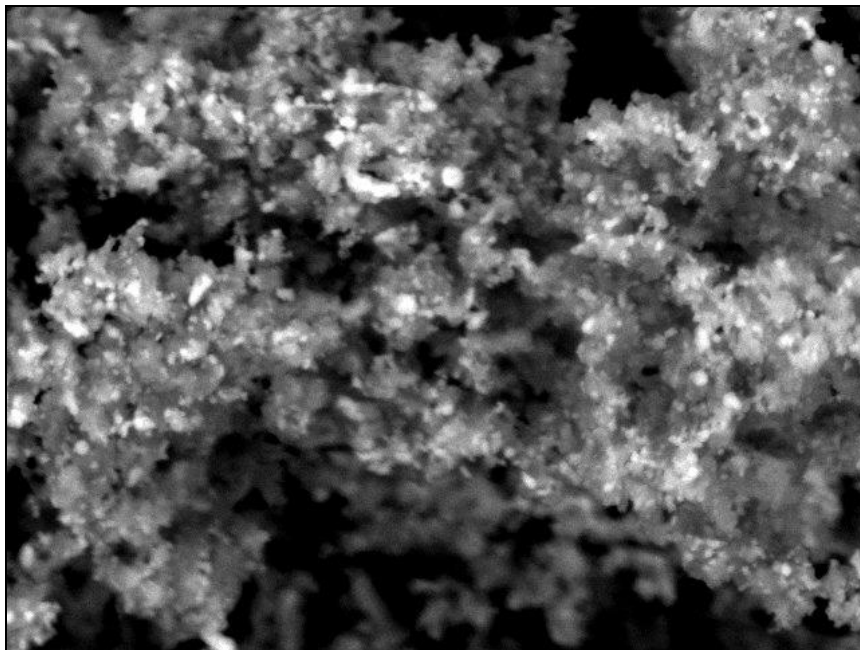


Figura 68- Mev da Lama vermelha (1000 °C).

5.10.5 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

Imagem obtida por MEV para lama vermelha, espectro EDS para análise química da área demarcada na Figura 69 obtida por MEV e Tabela 12 com a análise química dos elementos encontrados na lama vermelha “in natura”.

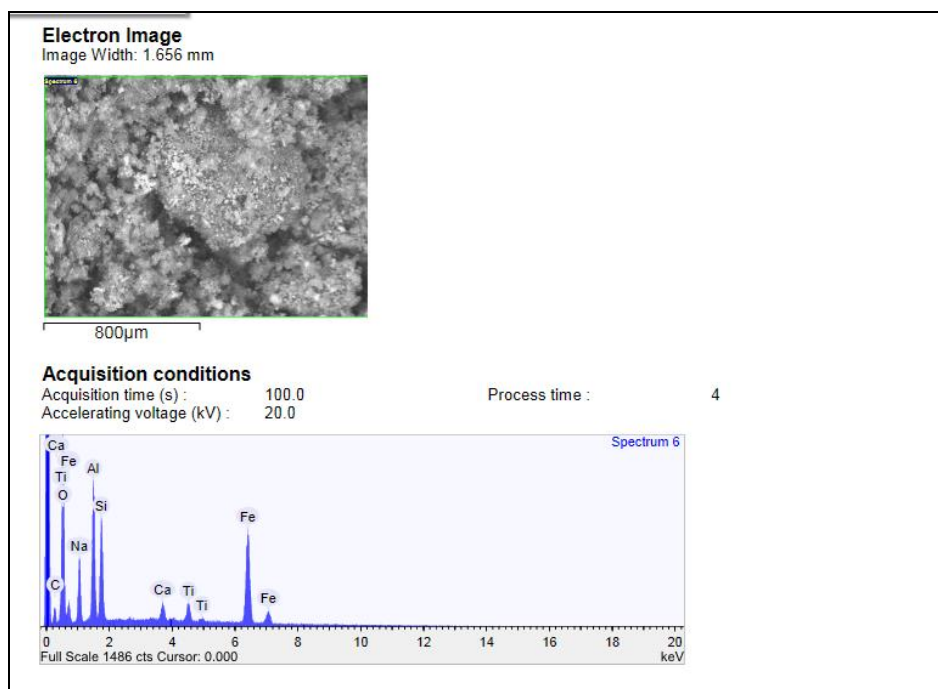


Figura 69- EDX do ponto selecionado no MEV

Tabela 12- Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem massa atômica (%)	Desvio padrão
Carbono	15,42	24,49	0,762
Oxigênio	44,79	53,30	0,634
Sódio	7,24	5,99	0,204
Alumínio	7,97	5,63	0,167
Silício	5,97	4,05	0,143
Cálcio	1,09	0,52	0,067
Titânio	1,67	0,66	0,089
Ferro	15,87	5,40	0,289

A análise por EDS providencia uma análise elementar semiquantitativa da superfície do mineral e o resultado é mostrado na tabela da acima. De acordo com a

análise por EDS, podem-se observar Fe, Al, Si, O, Na, Ti e Ca como constituintes da estrutura da lama vermelha in natura oxigênio, carbono, Fe e Al como os elementos majoritários.

Imagem obtida por MEV para lama vermelha, espectro EDS para análise química da área demarcada na Figura 70 obtida por MEV e Tabela 13 com a análise química dos elementos encontrados na lama vermelha (1000 °C).

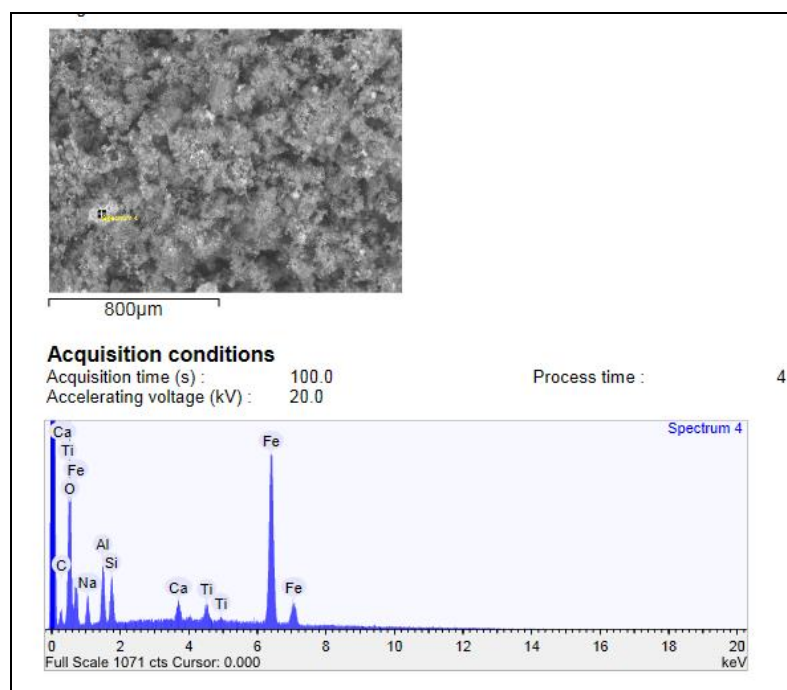


Figura 70- EDX do ponto selecionado no MEV da lama a 1000° C

Tabela 13- Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem massa atômica (%)	Desvio padrão
Carbono	13,87	23,62	0,792
Oxigênio	43,77	55,97	0,724
Sódio	4,029	3,59	0,221
Aluminio	3,95	2,99	0,147
Silício	2,75	2,00	0,122
Cálcio	1,15	0,59	0,089
Titânio	1,39	0,59	0,114
Ferro	29,07	10,65	0,497

Na comparação com os resultados obtidos para a lama *in natura*, constatou-se que o aumento da temperatura contribui na redução dos elementos sódio, alumínio e silício, no entanto o percentual de ferro aumentou com a modificação térmica da lama vermelha.

5.10.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x

A análise química do carbonato de sódio foi realizada para avaliar a pureza desses sais, tendo em vista que foram utilizadas nos testes de craqueamento, amostras oriundas de diversas fontes comerciais. A Tabela 14 mostra a composição elementar quantitativa do carbonato de sódio, após a secagem em mufla a 300°C por duas horas, obtido por FRX.

Tabela 14- Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio

Constituintes	Concentração (% massa)
Al ₂ O ₃	0,186
SiO ₂	0,746
P	0,113
CaO	0,098
Fe ₂ O ₃	0,105
Na	97,826
Cl	0,538
Ag	0,388

De acordo com os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x do catalisador carbonato de sódio de grau comercial, observa-se um resultado satisfatório para a composição deste material que apresenta 97,82% de sódio (Na₂CO₃), o que caracteriza este material como de pureza elevada. A presença de algumas impurezas, como por exemplo, o SiO₂, Fe₂O₃, CaO e a Ag foram encontrados, porém com composição não significativa.

No que se refere a lama vermelha *in natura* e calcinada a 1000 ° C, pode-se observar na tabela 15, as concentrações dos elementos constituintes.

Tabela 15- Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) da lama in natura e calcinada a 1000° C.

Constituintes	Concentração (% massa)	
	LV In natura	LV 1000° C
Al ₂ O ₃	3.186	3.054
SiO ₂	22.365	20.541
P	-	0.029
S	0,08	0.069
K ₂ O	0.097	0,209
CaO	2.135	2.381
TiO ₂	6.364	7.189
V	0.088	0.098
Cr	0.058	0.059
MnO	0.133	0.209
Fe ₂ O ₃	50.774	52.121
Na	13.453	12.342
Cl	0,253	0,122
Co	0.126	0.13
Ga	-	0.017
Sr	-	0.021
Y	-	0.02
Zr	0.623	1.117
Nb	0.026	0.028
Ag	0.238	0.226
Sn	-	0.017

De acordo com os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x das lammas in natura e calcinada a 1000 °C, observa-se presença de óxidos majoritários na forma de sílica, hematita, anatásio e alumina. Verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação não influenciou de forma significativa na variação da composição dos óxidos metálicos majoritários.

5.11 CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL, DESTILAÇÃO DOS PLO's E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

5.11.1 Caracterização da matéria prima

A Tabela 16 apresenta as análises físico químicas da gordura residual tratada. Verifica-se que o valor encontrado para o índice de saponificação condiz com valores encontrados por RATTON [21], que encontrou valor médio de 189 mgKOH/g. De acordo com a mesma autora, esses índices de saponificação indicam que a amostra apresenta uma grande quantidade de material graxo, com grande potencial para formação de sabão para serem utilizados no craqueamento térmico. O índice de acidez indicou, tal como o índice de saponificação, a presença de ácidos graxos livres.

Tabela 16- Características físico-químicas da gordura tratada

Análises	Gordura Residual
Densidade [g/cm ³]	0.98
Índice de Acidez [mg KOH/g]	72.73
Viscosidade Cinemática [cSt]	9.4
Índice de Saponificação [mg KOH/g]	120.19

5.11.1.1 Infravermelho da gordura residual tratada

O espectro de infravermelho da amostra de gordura residual tratada obtida do restaurante universitário da UFPA é mostrado na Figura 71. A banda de deformação axial em aproximadamente 1710 cm⁻¹ é característica de carbonila (C=O) de ácidos graxos livres. Outra banda característica de ácidos carboxílicos é a banda larga de deformação axial de O-H entre 3300 e 2500 cm⁻¹. Além das bandas citadas, a banda visualizada em aproximadamente 1744 cm⁻¹ também caracteriza a deformação axial de carbonila de triglicerídeos, a qual está associada ao óleo de soja, o que certamente é a base do resíduo de caixa de gordura utilizado nas cozinhas industriais. Nos espectros, também notou-se a presença de bandas de deformações axiais alifáticas da ligação C-H de CH₂ e CH₃, em torno 2918 cm⁻¹, 2926 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹. As bandas em aproximadamente 1096 cm⁻¹ e

1174 cm^{-1} caracterizam a deformação axial das ligações C-O de alcoóis. Nos espectros foram observadas as bandas da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) em torno de 1464 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} , respectivamente. As bandas de 943 cm^{-1} e 719 cm^{-1} indicam a deformação angular fora do plano da ligação C-H de compostos olefinicos, enquanto as bandas de 2365 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

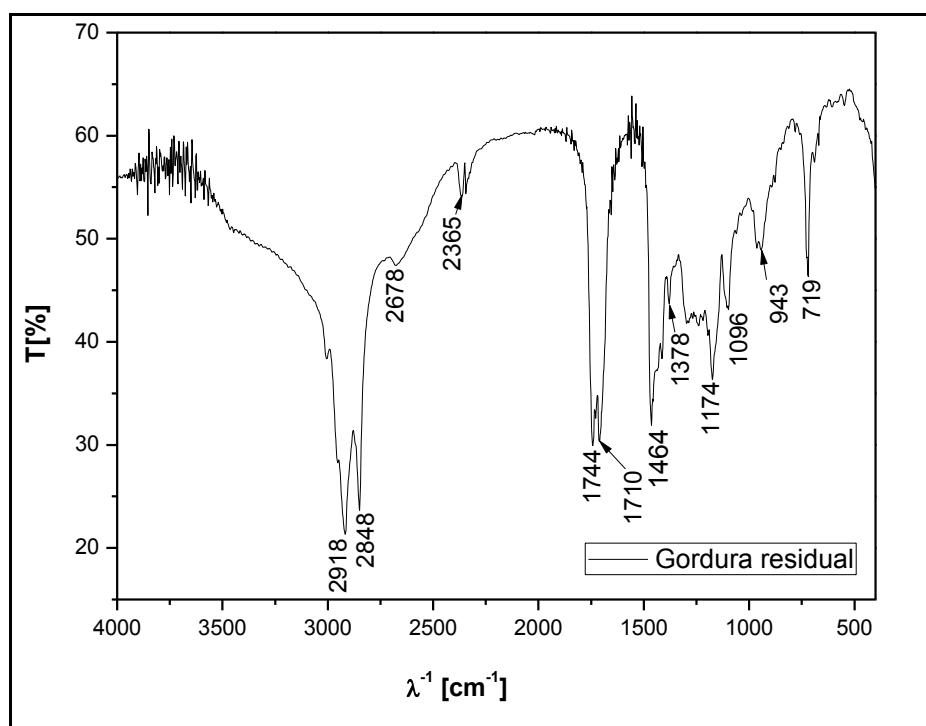


Figura 71- Espectros de Infravermelho da Gordura do RU

5.11.2 Processos de Craqueamento térmico-catalítico da gordura residual com Na₂CO₃ como catalisador

A Tabela 15 mostra os Rendimentos (Base Seca e Úmida) resultantes do craqueamento térmico-catalítico da gordura residual tratada com Na₂CO₃ como catalisador. O rendimento do Produto Líquido Orgânico, de cada experimento foi calculado em termos da sua massa em relação a massa inicial da gordura residual tratada. O resíduo oriundo do processo de craqueamento, foi retirado do reator e pesado para se obter o rendimento de coque. A massa do catalisador foi subtraída da massa do coque. O rendimento do biogás foi determinado por diferença considerando o rendimento total de 100%.

Tabela 15- Rendimentos em PLO, Gás e coque dos experimentos com Na₂CO₃ como catalisador

Parâmetros	Experimento 1 (10%)		Experimento 2 (5%)		Experimento 3 (15%)		Experimento 4 Sabão (10%)	
	h _{Base Seca}	h _{Base úmida}	h _{Base Seca}	h _{Base úmida}	h _{Base Seca}	h _{Base úmida}	h _{Base Seca}	h _{Base úmida}
	%	%	%	%	%	%	%	%
PLO	68.73	49.89	56.7	41.87	81.76	63.02	51.27	41.58
Gás	26.24	19.05	26.61	19.65	10.93	8.42	38.89	31.54
Água	-	27.41	-	26.14	-	22.91	-	18.89
Coque	5.03	3.65	16.69	12.33	7.31	5.63	9.84	7.98

Verificou-se que o experimento 3, no qual se utilizou 15% de carbonato de sódio, apresentou o maior rendimento em PLO, tendo-se observado que a quantidade de catalisador utilizada influenciou diretamente na produção desta variável. A maior produção de gás foi verificada no experimento 4, no qual craqueou-se o sabão produzido a partir da gordura residual tratada. A maior quantidade de coque foi obtida no experimento 2, com 5% de catalisador. Na figura 72, observa-se os rendimentos dos experimentos em termos de PLO, gás e coque.

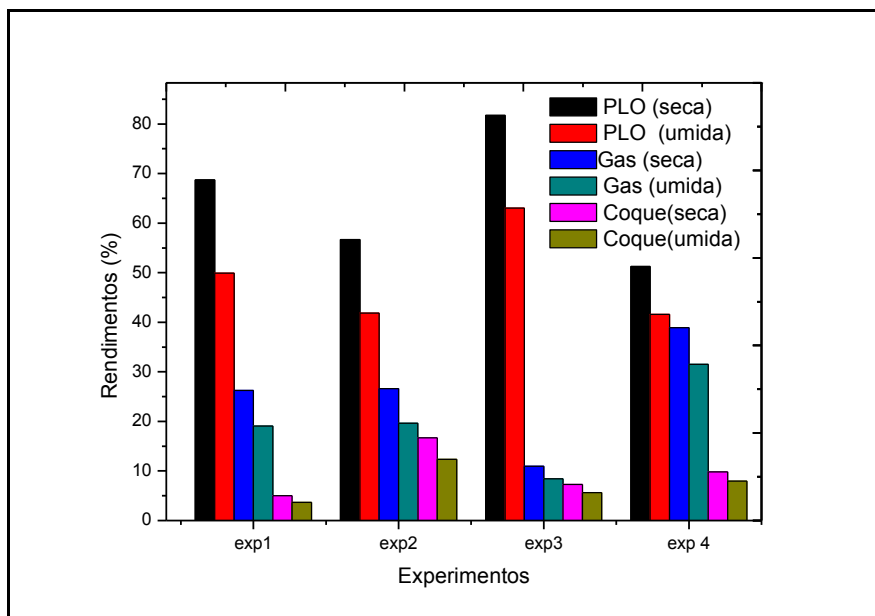


Figura 72- Rendimentos em PLO, gás e coque do experimentos com Na_2CO_3 como catalisador.

A tabela 16 apresenta os resultados dos Balanços de Matéria resultantes dos quatro experimentos de craqueamento térmico-catalítico da gordura residual tratada com Na_2CO_3 como catalisador.

Tabela 16- Balanço de Matéria dos experimentos com Na_2CO_3

Craqueamento	Gordura tratada (Kg)	Água(Kg)	Coque(Kg)	Gás (kg)	PLO(Kg)
Exp 1(10%)	37	10.14	1.35	7.05	18.46
Exp 2(5%)	45.9	12	5.66	9.02	19.22
Exp 3(15%)	40.84	9.36	2.3	3.44	25.74
Exp 4(10%)	29.7	5.61	2.37	9.37	12.35

5.11.2.1 Destilação Fracionada do PLO dos Experimentos com carbonato de sódio

Os resultados da Destilação em Escala Piloto, dos experimentos 1,2 e 3, podem ser visualizados na tabela 17. Não houve produção de frações de gasolina e a coluna de destilação piloto não permitia a elevação da temperatura nas faixas de obtenção do diesel

leve e pesado. O maior rendimento, em termos de querosene verde, de 15.07 % foi produzido com o PLO do experimento 1, seguido do experimento 3 e 2, com 8.66 e 6.70% nesta ordem.

Tabela 17- Balanço de Matéria e rendimentos da Destilação piloto do PLO dos Experimentos 1,2 e 3 com Na_2CO_3

Destilação	PLO(Kg)	Bioquerosene(Kg)	Rafinado(Kg)	Rendimento D'
Exp1(10%)	8.36	1.26	8.1	15.07
Exp2(5%)	9.550	0.640	8.56	6.70
Exp3(15%)	8.54	0.74	7.540	8.66

O PLO oriundo do experimento 4, foi destilado em escala de bancada, devido a pane ocorrida na coluna de destilação piloto. Neste experimento foi possível a obtenção das frações de gasolina verde, querosene verde, diesel leve e diesel pesado, conforme Tabela 18. Pode-se avaliar que o maior rendimento foi obtido na produção de diesel pesado.

Tabela 18- Balanço de Matéria e rendimentos do experimento 4 destilação em bancada

Destilação	PLO(g)	Qv(g)	G(g)	DL(g)	DP(g)	R(g)
Exp4(10%)	750.62	87.72	12.44	182.56	228.45	222.05
Rendimentos η %		11.68	1.65	24.32	30.43	29.58

Onde: Qv- querosene verde, G-gasolina, DL- diesel leve, DP-diesel pesado e R-Rafinado.

5.11.2.2 Análises Físico-Químicas do PLO e Biocombustíveis dos experimentos com Na_2CO_3

A caracterização físico-química dos PLO's e querosene verde dos experimentos 1, 2 e 3 com Na_2CO_3 estão apresentados na tabela 19 e foram comparados com as especificações da resolução N° 65 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP, para diesel derivado do petróleo S10. Os resultados do bioquerosene foram comparados com as especificações da resolução da ANP N° 37 para querosene derivado do petróleo. É importante ressaltar que no processo de destilação em escala piloto dos experimentos supramencionados, foram obtidas apenas a fração de querosene verde.

Tabela 19- Análises Físico-Químicas dos experimentos 1, 2 e 3 com Na₂CO₃

Análises	Exp1	Exp2	Exp3	ANP N° 65	Exp1	Exp2	Exp3	ANP N° 37
	PLO	PLO	PLO		Qv	Qv	Qv	
D [g/cm ³]	0.82	0.825	0,829	0.82-0.85	0.808	0.745	0.742	0.77-0.83
I.A [mg KOH/g]	14.97	39.263	13.40	-	4.75	23.611	14,72	Máx 0,015
I.R[-]	1.45	1.458	1.466	-	1.48	1.42	1.424	-
PF [°C]	65	-	-	≥ 38	42	-	38	≥ 38
V.C [cSt]	3.29	5.570	4.00	2.0-4.5	0,68	0.674	0.733	8
I.S[mg KOH/g]	24.22	60.964	33.158	-	7.46			-
C (1 A)	1	1	1	1	1	1	-	1
Aspecto	Np		Np	passa	passa			
S (mg/kg)	39		27	10	52		77	
Cor (ASTM)	5		5	4	1		0,5	

Onde: D-Densidade, I.A- Índice de acidez, I.R- Índice de refração, PF- Ponto de fulgor, V.C-Viscosidade Cinemática, I.S- Índice de Saponificação, C-corrosividade, Np-não passa, Qv- Querosene verde.

Pela Tabela 19, verifica-se que o índice de acidez do PLO do experimento 1 e 3 (14.97 e 13.40 mg KOH/g) apresentaram valores baixos e bastante satisfatórios quando comparados com os obtidos na literatura [17], pois geralmente encontra-se valores elevadíssimos (acima de 40 mg KOH/g), para os índices de acidez de PLO's obtidos através do craqueamento térmico catalítico de oleaginosas e até mesmo de materiais residuais. Percebe-se que o aumento no teor de catalisador, contribuiu no processo de desoxigenação (craqueamento secundário) dos produtos formados, diminuindo a acidez dos produtos líquidos orgânicos.

A densidade de todos os PLO's e o ponto de fulgor do PLO do experimento 1, estão de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP N° 65. Também foi verificada redução significativa nos valores correspondentes aos índices de saponificação, que decaíram de 120,19 mg KOH/g da gordura tratada, para 24.22, 60.964 e 33.15 mg KOH/g e viscosidades que variaram de 9.4 cSt para 3.29, 5.57 e 4.00 cSt, respectivamente, para os PLO's dos três experimentos.

No que se refere aos querosenes verdes obtidos, verifica-se a não conformidade do índice de acidez com a ANP N° 37, considerando-se querosene de origem fóssil. No entanto ao se comparar com os estudos de outros autores sobre craqueamento térmico-catalítico de óleos vegetais, seguidos de destilação do PLO, constata-se valores inferiores

aos encontrados por LHAMAS [42]. Todavia os querosenes obtidos estão em conformidade com o ponto de fulgor.

De acordo com a Tabela 20, do experimento 4, verificou-se que os valores de índice de acidez para todas as frações foram menores a 10 mg KOH/g de amostra, com exceção do diesel pesado (10.063 mg KOH/g). Esses resultados apresentaram valores inferiores quando comparados com valores encontrados por outros autores [21], [42]. Os valores de densidade obtidos estão de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP N° 65 para diesel S10, com exceção do diesel pesado. A densidade do querosene está de acordo com o especificado pela ANP N°37. As viscosidades cinemáticas do experimento 4 não foram realizadas devido ao mal funcionamento do aparelho. Os índices de saponificação do PLO e das frações destiladas apresentaram redução significativa em relação a matéria prima gordura residual tratada (120,19 mgKOH/g), o que confirma a quebra do material lipídico, em produtos na forma de hidrocarbonetos.

O resultado do ponto de fulgor do PLO para o experimento 4, também mostrou-se em conformidade com a norma da ANP para diesel S10.

Quanto ao teor de enxofre o valor encontrado para o PLO foi superior ao padrão estabelecido para o diesel S10, entretanto cabe salientar que o PLO não passou por nenhum processo de remoção de enxofre. A cor do PLO atendeu o padrão da norma.

Tabela 20- Análises Físico-Químicas do experimento 4 com Na₂CO₃

Análises	PLO	gasolina	Querosene	D.leve	D.pesado
D [g/cm ³]	0.823	0.826	0.747	0.815	0.898
I.A [mg KOH/g]	8.180	3.886	8.118	3.936	10.063
I.R[-]	1.459	1.493	1.422	1.455	1.455
PF [°C]	>71	64	-	-	-
I.S[mg KOH/g]	23.40	34.617	23.720	18.380	23.512
Aspecto	NP	Passa	-	-	-
S (mg/kg)	33	29	-	-	-
Cor(ASTM)	4	3	-	-	-

Onde: D-Densidade, I.A- Índice de acidez, I.R- Índice de refração, PF- Ponto de fulgor, V.C-Viscosidade Cinemática, I.S- Índice de Saponificação, S- enxofre,

D.leve-diesel leve, D.pesado-diesel pesado e Np-não passa.

5.11.3 Processos de Craqueamento térmico-catalítico da gordura residual com Lama Vermelha calcinada a 1000 ° C como catalisador

A Tabela 21 mostra os Rendimentos (Base Seca e Úmida) resultantes do craqueamento térmico-catalítico da gordura residual tratada com LV calcinada a 1000° C como catalisador.

Tabela 21- Rendimentos em PLO, Gás e coque dos experimentos com LV a 1000 °C como catalisador

Parâmetros	Experimento 5 10%		Experimento 6 15%		Experimento 7 5%	
	hBase Seca %	hBase úmida %	hBase Seca %	hBase úmida %	hBase Seca %	hBase úmida %
PLO	62.34	-	75.92	68.33	73.65	63.62
Gás	34.41	-	19.96	17.96	21.34	18.43
Água	-	-	-	10	-	13.62
Coque	12	-	20.77	18.7	10.76	9.3

Utilizando-se a LV calcinada a 1000° C como catalisador verificou-se que o maior rendimento em termos de PLO foi do experimento 6 (15% de LV), com 75.92 %, seguido dos experimentos 7 e 5, com 73.65 e 62.34 %, respectivamente. O experimento 5 (10%) foi o que originou a maior produção de gás com 34.41%. O experimento 6 também apresentou a maior quantidade de coque. Na figura 73 pode-se avaliar os rendimentos obtidos em termos de PLO, gás e coque.

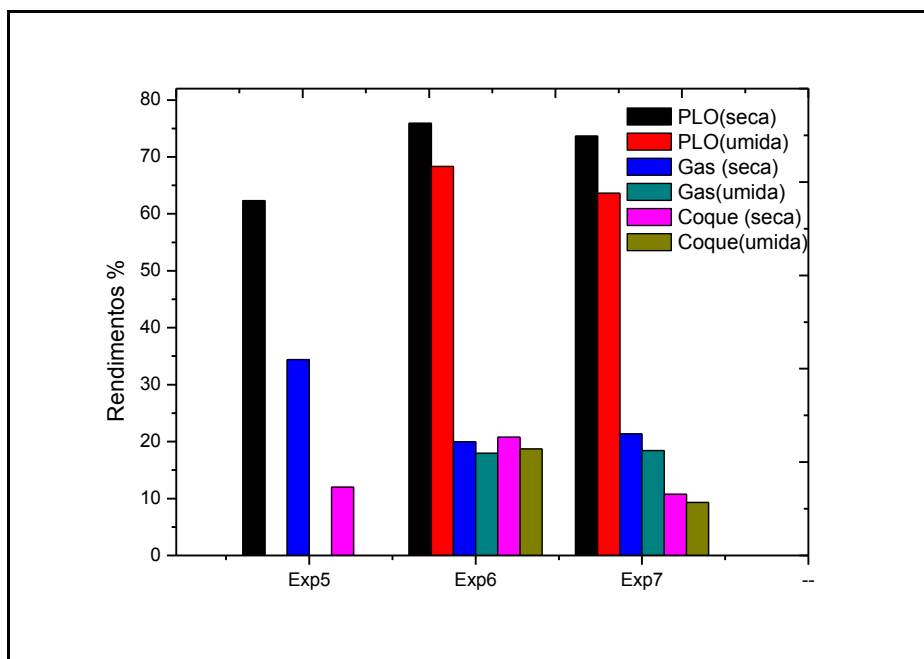


Figura 73- Rendimentos em PLO, gás e coque do experimentos com LV a 1000 ° C como catalisador.

A tabela 22 destaca os resultados dos Balanços de Matéria resultantes dos três experimentos de craqueamento térmico-catalítico da gordura residual tratada com LV a 1000 ° C como catalisador. Nota-se que o valores de água removida da gordura tratada resultaram menores que nos experimentos anteriores, em virtude do aperfeiçoamento do sistema de desidratação que não funcionou bem nos primeiros experimentos, resultando numa remoção de água mais eficaz da gordura.

Tabela 22- Balanço de Matéria dos experimentos com LV a 1000 °C

Craqueamento	Gordura tratada (Kg)	Água(Kg)	Coque(Kg)	Gás (kg)	PLO (kg)
Exp 5(10%)	22.84	0	2.739	7.861	14.24
Exp 6(15%)	30	3	5.61	5.39	20.5
Exp 7(5%)	30.1	4.1	2.8	5.55	19.15

5.11.3.1 Destilação Fracionada do PLO dos Experimentos com LV calcinada a 1000 ° C

Os resultados da Destilação em Escala Piloto, dos experimentos 5,6 e 7, estão dispostos na Tabela 23. Todo o processo de destilação foi desenvolvido em escala de bancada. Não houve obtenção de biocombustíveis nas faixas da biogasolina e querosene verde. Obteve-se

nos três experimentos supracitados frações do diesel leve verde e diesel pesado verde. Os melhores rendimentos foram obtidos na faixa de diesel pesado, sendo que a variação dos rendimentos, para os três experimentos, foi pequena em relação aos diferentes percentuais de catalisador utilizado no processo.

Tabela 23 Balanço de Matéria e rendimentos da Destilação em bancada do PLO dos Experimentos 5,6 e 7 com LV

Destilação	PLO(g)	D.Leve(g)	D.pesado(g)	Refinado(g)	Rendimento D%	
					D.leve	D.pesado
Exp 5(10%)	1916.23	37.08	695.44	880.87	1.93	36.29
Exp 6(15%)	1278.26	61.42	513.78	657.05	4.8	40.20
Exp 7(5%)	1270.93	81.25	525.34	622.08	6.39	41.33

5.11.3.2 Análises Físico-Químicas do PLO e Biocombustíveis dos experimentos com LV a 1000 °C

A caracterização físico-química dos PLO's, e das frações de diesel leve e pesado dos experimentos 5, 6 e 7 com LV calcinada a 1000° C, estão apresentados nas tabelas 24 e 25 e foram comparados com as especificações da resolução ANP-Nº 65, para diesel derivado do petróleo S10. Infere-se, na Tabela 24, que não houve concordância dos valores encontrados, com as especificações da ANP Nº 65, para as propriedades de densidade e viscosidade. Tal fato, possivelmente, está associado a presença de compostos de cadeias longas (mais pesados). Quanto ao índice de acidez, foram constatados valores elevados variando de 84.65 a 109.55 mg KOH/g, que no entanto foram inferiores aos encontrados por RATTON[21], no processo de craqueamento térmico de gordura residual tratada, em escala de bancada, a 480 °C.

Com relação ao índice de saponificação foi observado o aumento deste parâmetro em função do aumento no percentual do catalisador empregado no processo de craqueamento. No entanto a obtenção de valores elevados para este parâmetro indica que os produtos líquidos orgânicos ainda apresentam certa quantidade de materiais graxos.

Tabela 24 - Análises Físico-Químicas do PLO dos experimentos 5,6,e7 com LV

Análises	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7	ANP N° 65
	10%	15%	5%	
	PLO	PLO	PLO	
D [g/cm ³]	0.871	0.875	0.862	0.82-0.85
I.A [mg KOH/g]	84.890	109.55	84.656	-
I.R[-]	1.46	1.45	1.45	-
PF [°C]	-	-	-	≥ 38
V.C [cSt]	14.083	13.43	10.96	2.0-4.5
I.S[mg KOH/g]	122.637	132.527	104.931	-
C (1 A)	1	1	1	1

A partir dos resultados obtidos na tabela 25, pode-se inferir que a fração de diesel leve dos experimentos 6 e 7 não apresentaram resultados compatíveis com a ANP N° 65 para o diesel S10. Em contrapartida a fração de diesel pesado, dos três experimentos foi coerente com a referida norma.

Com relação a viscosidade, das amostras analisadas, verificou-se que apenas a fração de diesel pesado do experimento 7, com 5% de LV, esteve dentro do limite especificado pela ANP.

No que tange ao índice de acidez (Tabela 25) obteve-se valores altos para todas as frações de diesel pesado em comparação com os produtos líquidos orgânicos correspondentes, enquanto as frações de diesel leve dos experimentos 5 e 6 foram inferiores.

Tabela 25- Análises Físico-Químicas das frações de Diesel Leve e Pesado dos experimentos 5,6 e7 com LV

Análises	Experimento 5		Experimento 6		Experimento 7		ANP N° 65
	10%		15 %		5%		
	D.leve	D.pesado	D.leve	D.pesado	D.leve	D.pesado	
D [g/cm³]	-	0,837	0.776	0.851	0.774	0.835	0.82-0.85
I.A [mg KOH/g]	70.203	101.546	76.995	136.079	126.24	94.181	-
I.R[-]	1.424	1.445	1.415	1.445	1.415	1.443	-
PF [°C]	-	-	-	-	-	-	≥ 38
V.C [cSt]	-	4.953	-	5.873	-	4.117	2.0-4.5
I.S[mg KOH/g]	-	121.469	101.183	141.116	94.155	108.227	-
C (1 A)	-	-	-	-	-	-	1

5.12 INFRAVERMELHO

5.12.1 Influência do Teor de Catalisador carbonato de sódio no PLO do Processo de Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto

Na análise dos produtos obtidos com carbonato de sódio pode-se constatar a presença de bandas de vibração semelhantes em cada região dos espectros, porém algumas variando apenas na intensidade. A banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) entre $1630 - 1820\text{ cm}^{-1}$, foi visualizada nos três espectros, no qual o pico observado entre $1710-1720\text{ cm}^{-1}$ (experimentos com 10 e 15% de catalisador), assim como a ausência de uma banda de deformação axial larga entre $3200-2500\text{ cm}^{-1}$, indica a presença de carbonila de cetona nestas amostras. Nos três espectros obtidos foram visualizados a presença de bandas em torno de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , referentes as deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indica que os produtos obtidos apresentam hidrocarbonetos. As bandas próximas de 1375 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} (nos três espectros) são características da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3). Enquanto os modos vibracionais característicos da presença de olefina foram observados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 906 cm^{-1} e 721 cm^{-1} . As bandas próximas de 2368 cm^{-1} , são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente. (Figura 74)

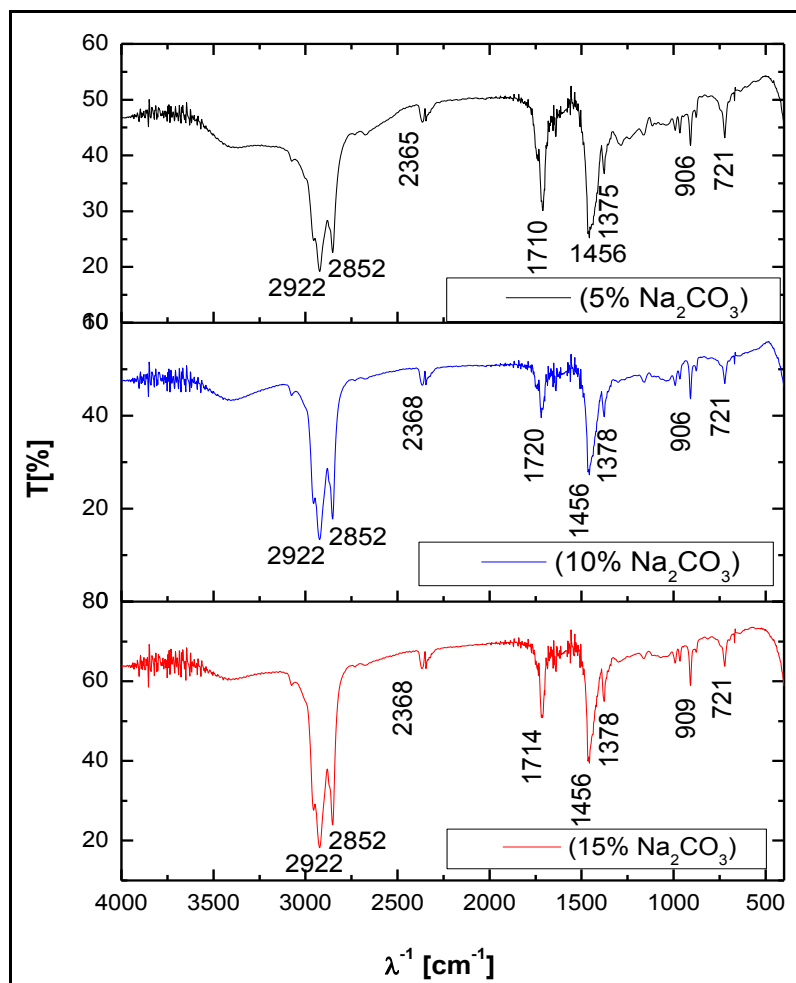


Figura 74- Influência do teor de catalisador Na_2CO_3 no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto

5.12.2 Influência do Teor de Catalisador Na_2CO_3 nas frações de querosene verde da Destilação em Escala Piloto

De acordo com os espectros obtidos da fração de querosene verde, na destilação em escala piloto, com diferentes teores do catalisador carbonato de sódio, nos experimentos 1, 2 e 3, pode-se constatar que as bandas obtidas foram semelhantes nos três espectros (Figura 75). Nestes espectros foi obtida uma banda de deformação axial de carbonila (C=O) na região entre 1630 - 1820 cm^{-1} , no qual o pico foi visualizado entre 1710-1720 cm^{-1} , indica a presença de compostos oxigenados nestas frações. Nos espectros, independente do teor de catalisador foi constatado a presença de bandas de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo CH_2 e CH_3 , visualizados nos picos de 2959 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} . Cabe mencionar que estas bandas indicam a presença hidrocarbonetos. Nos espectros foram observadas as bandas da deformação

simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) em torno de 1458 cm^{-1} e 1381 cm^{-1} , respectivamente. As bandas próximas de 909 cm^{-1} e entre $721\text{--}725\text{ cm}^{-1}$ são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, associada a presença de compostos olefinicos. As bandas próximas de $2366\text{--}2369\text{ cm}^{-1}$, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

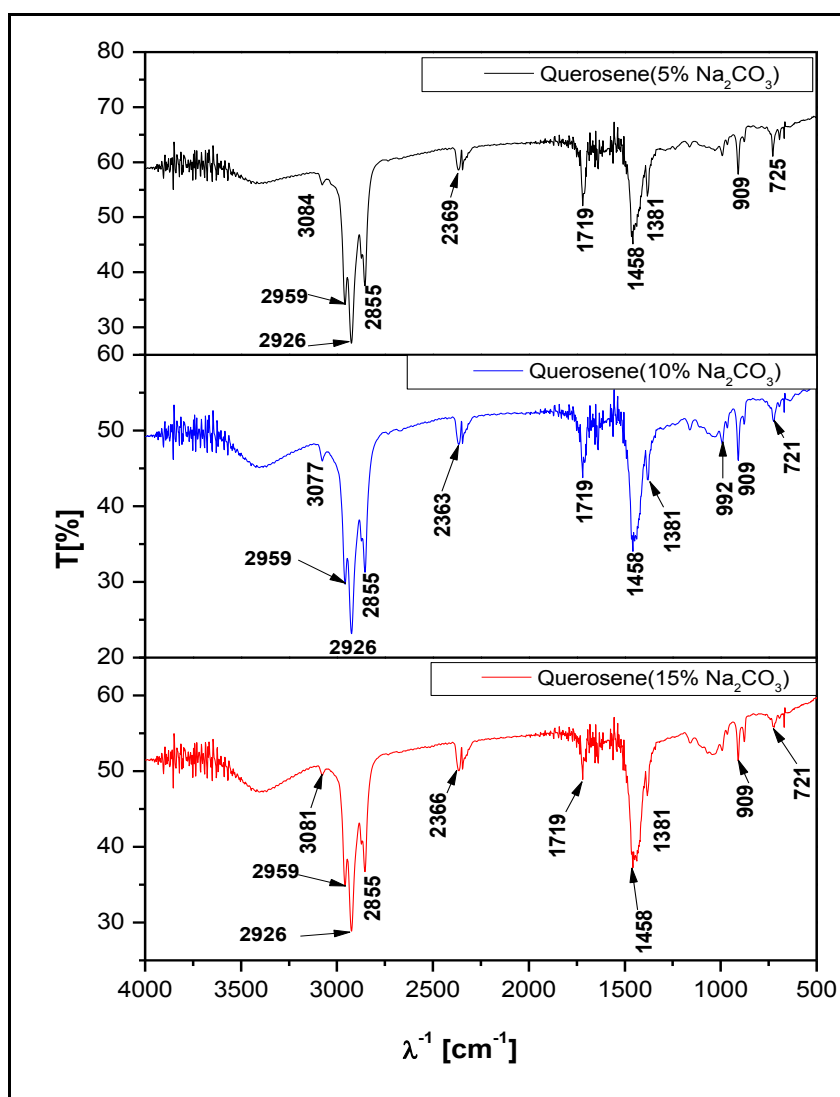


Figura 75- Influência do teor de catalisador Na_2CO_3 nos querosenes do processo de destilação em escala piloto

5.12.3 Destilação do produto líquido orgânico do sabão de sódio (10 % de carbonato de sódio).

A Figura 76, apresenta os espectros obtidos das frações da destilação em escala de bancada do PLO do Craqueamento Termocatalítico do sabão de sódio da gordura residual. Nestes espectros foram visualizadas bandas de deformação axial da ligação C=O entre 1716-1719 cm^{-1} , possivelmente associado à presença de cetona. Nas frações leves (gasolina e querosene) e nas frações pesadas (diesel leve e pesado) foram visualizados a presença da banda em torno de 2957 cm^{-1} , característica da deformação axial assimétrica da ligação C-H do grupo CH_3 , além das bandas compreendidas entre 2923-2925 cm^{-1} como características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo CH_2 , e das bandas entre 2853-2857 cm^{-1} como características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H dos grupos CH_3 . Nas frações de querosene e diesel leve foram constatadas bandas da deformação angular assimétrica e simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) em torno de 1457 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} . Enquanto nas frações de diesel pesado e gasolina foram constatadas as bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H dos grupos metileno (CH_2) e metila (CH_3) em torno de 1460 cm^{-1} e entre 1376-1386 cm^{-1} . As bandas entre 990-992 cm^{-1} , no intervalo de 907-909 cm^{-1} e próxima de 966 cm^{-1} são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação da ligação C-H, indicando a presença de alcenos nas amostras. Assim como os picos entre 722-729 cm^{-1} observadas nas frações são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, dos alcenos. Outro indicativo da presença de alcenos em todas as frações, refere-se a banda de intensidade fraca entre 3032-3077 cm^{-1} . As bandas compreendidas entre 2363-2367 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

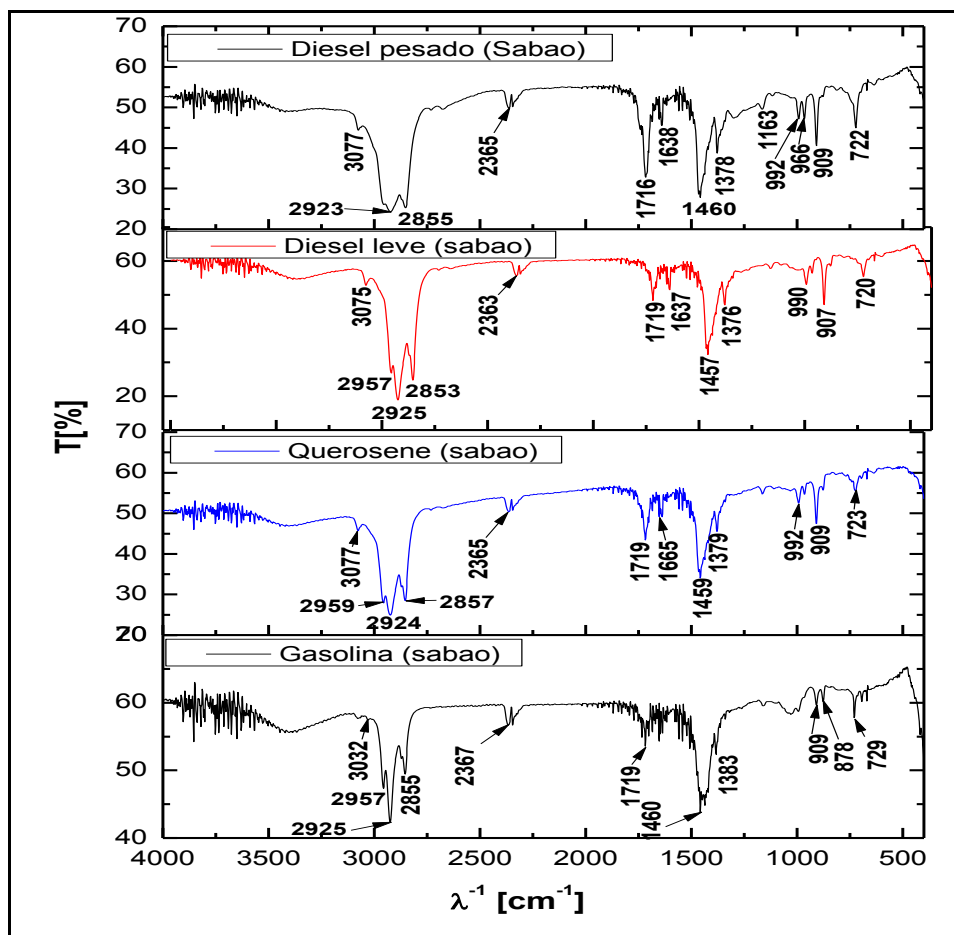


Figura 76- Espectros das frações do PLO do experimento 4.

5.12.4 Influência do teor de catalisador (carbonato de sódio) no refinado da destilação em escala piloto.

Os espectros obtidos, do refinado em escala piloto, com diferentes teores do catalisador carbonato de sódio nos experimentos, 1,2 e 3 apresentaram bandas próximas. Nestes espectros foram identificados picos referentes a presença de carbonila caracterizados por uma deformação axial entre 1715-1720 cm $^{-1}$ nos experimentos com 15 e 5% de catalisador. Nos três espectros foram observados a presença das bandas de 2922 cm $^{-1}$ e 2853 cm $^{-1}$ características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H dos grupos CH $_2$ e CH $_3$, bem como bandas da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH $_3$) em torno de 1458cm $^{-1}$ e 1382 cm $^{-1}$, respectivamente. As bandas próximas de 908 cm $^{-1}$ e entre 719-721 cm $^{-1}$ observadas nos experimentos com 5 e 15% de catalisador são referentes a uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, indicando a presença de compostos olefinicos, assim como, a banda em 666 cm $^{-1}$ no

experimento com 10% de catalisador também é referente a presença de alcenos cis-subsituídos. As bandas próximas de 2368 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 do ambiente. (Figura 77)

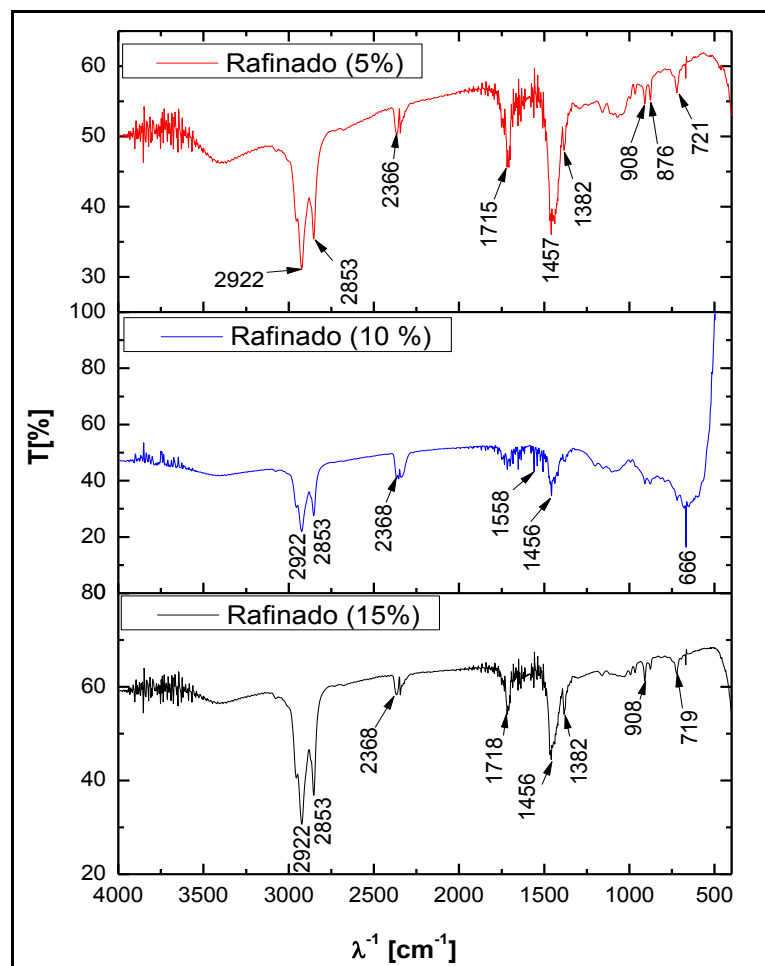


Figura 77- Influência do teor de catalisador Na_2CO_3 no refinado do processo de destilação em escala piloto

5.12.5 Influência do teor de catalisador lama vermelha no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto

Comparando os espectros obtidos na região do infravermelho, visualizados na Figura 78, dos PLO's dos experimentos 5, 6 e 7 notou-se que todos apresentam bandas de vibração semelhantes na mesma região de cada espectro, porém algumas variando apenas na intensidade. Nestes três espectros foi observado a presença de uma banda de deformação axial intensa de carbonila (C=O) compreendida entre 1630 - 1820 cm^{-1} . Para o PLO com 15% de lama vermelha notou-se essa banda de vibração em torno de 1714 cm^{-1} , e nos produtos líquidos orgânicos obtidos com 5 e 10% de lama vermelha foi visualizada próximo de 1710 cm^{-1} , assim como a presença de uma banda de deformação axial larga e intensa nestes dois espectros, compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , possivelmente indicando a presença de uma hidroxila (O-H) dos ácidos carboxílicos (compostos oxigenados). As bandas próximas de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indicam a presença de hidrocarbonetos. Nos três espectros também foi observada uma banda característica da deformação assimétrica C-H do grupo metila (CH_3) compreendida entre 1458-1466 cm^{-1} . Assim como bandas compreendidas entre 1350-1150 cm^{-1} , relacionadas à presença de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupo metileno (CH_2). Os modos vibracionais visualizados pelas bandas de deformação angular, fora do plano de C-H em torno de 960 cm^{-1} e 721 cm^{-1} , são devidos a presença de olefinas na amostra. As bandas próximas de 2360 cm^{-1} , visualizadas nos três espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente.

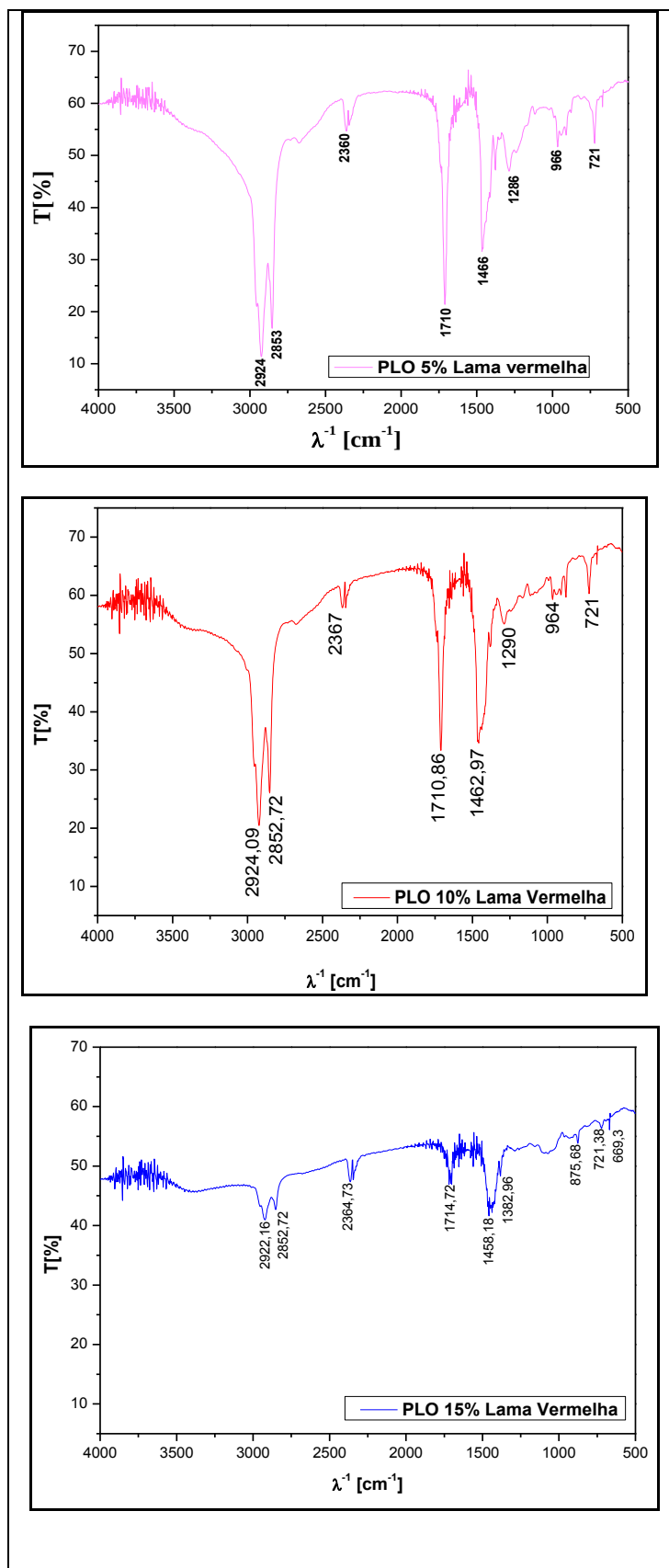


Figura 78- Influência do teor de catalisador LV no PLO do processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto

5.12.6 Influência do teor de catalisador lama vermelha na fração de diesel leve na destilação em escala de bancada

Para os espectros da fração de diesel leve da destilação em escala de bancada com diferentes teores do catalisador Lama Vermelha nos experimentos, 5, 6 e 7, (Figura 79), pode-se verificar a presença de uma banda de deformação axial de carbonila (C=O) na região entre $1630 - 1820\text{ cm}^{-1}$, no qual o pico foi observado em 1712 cm^{-1} para o diesel leve nos percentuais de 5 e 10% e em 1718 cm^{-1} nesta fração para o percentual de 15%. Estes picos estão associados à presença de cetona. Nas frações de diesel leve de todas as amostras foram visualizados a banda em torno de 2958 cm^{-1} , característica da deformação axial assimétrica da ligação C-H do grupo CH_3 ; além das bandas entre $2925-2927\text{ cm}^{-1}$, características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo CH_2 . A banda de 2855 cm^{-1} constatada nos três espectros é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H dos grupos CH_2 . Nas três amostras (5, 10 e 15%) foram constatadas bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) entre $1378-1382\text{ cm}^{-1}$. Além disso, as bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1457-1460\text{ cm}^{-1}$. As bandas entre $992-993\text{ cm}^{-1}$, no intervalo de $908-912\text{ cm}^{-1}$ e compreendida entre de $874-876\text{ cm}^{-1}$ indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, característica da presença de alcenos monosubstituídos nas amostras. As bandas entre $720-727\text{ cm}^{-1}$ observadas em todas as frações indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno. A presença de alcenos também foi constatada em todas as frações através da banda 3075 . As bandas compreendidas entre $2360-2365\text{ cm}^{-1}$ são características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

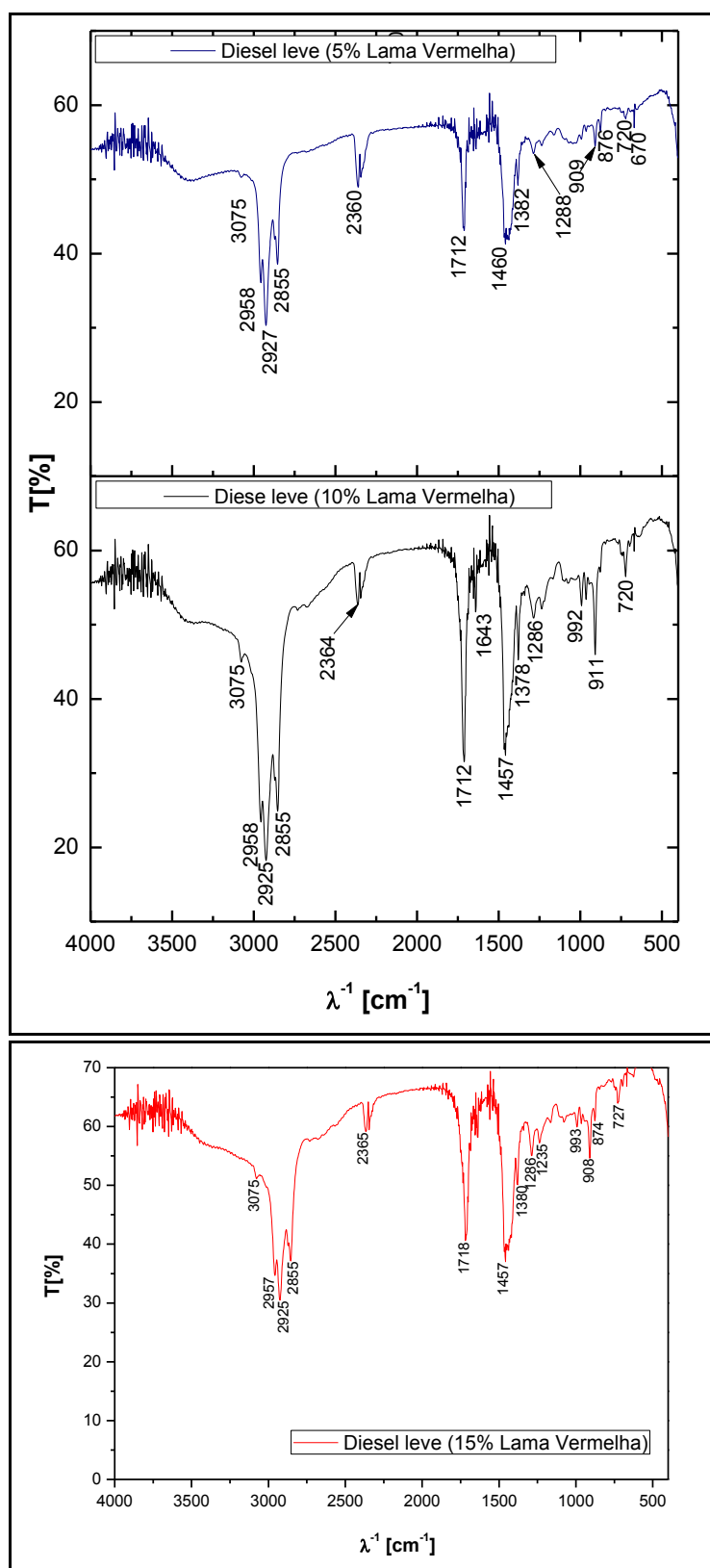


Figura 79- Influência do teor de catalisador LV no diesel leve do processo de destilação em escala de bancada

5.12.7 Influência do teor de catalisador (lama vermelha) na fração de diesel pesado na destilação em escala de bancada

Nos espectros obtidos da fração de diesel pesado da destilação em escala de bancada com diferentes teores do catalisador Lama Vermelha nos experimentos 5,6, e 7 pode-se observar picos referentes a presença de carbonila (C=O) caracterizado por uma deformação axial entre $1708-1712\text{ cm}^{-1}$ (Figura 80). Estes picos associados com a presença da banda de deformação axial larga entre $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de ácido carboxílico nestas amostras. Nos espectros de todas as amostras foram visualizados a banda entre $2922-2924\text{ cm}^{-1}$, características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo CH_2 . Além disso, as bandas visualizadas compreendidas entre $2852-2854\text{ cm}^{-1}$ é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo CH_2 . Nas três amostras de diesel pesado foram observadas bandas de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) entre $1377-1382\text{ cm}^{-1}$, assim como, bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1457-1465\text{ cm}^{-1}$. A banda de 964 cm^{-1} visualizada na fração de diesel pesado com o teor de 5% de lama vermelha indica uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, característica da presença de alcenos trans-dissubstituídos na amostra. As bandas entre $721-724\text{ cm}^{-1}$ observadas nas três frações de diesel pesado indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno. A banda próxima de 2362 cm^{-1} no espectro de diesel pesado (15% de lama vermelha) é características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

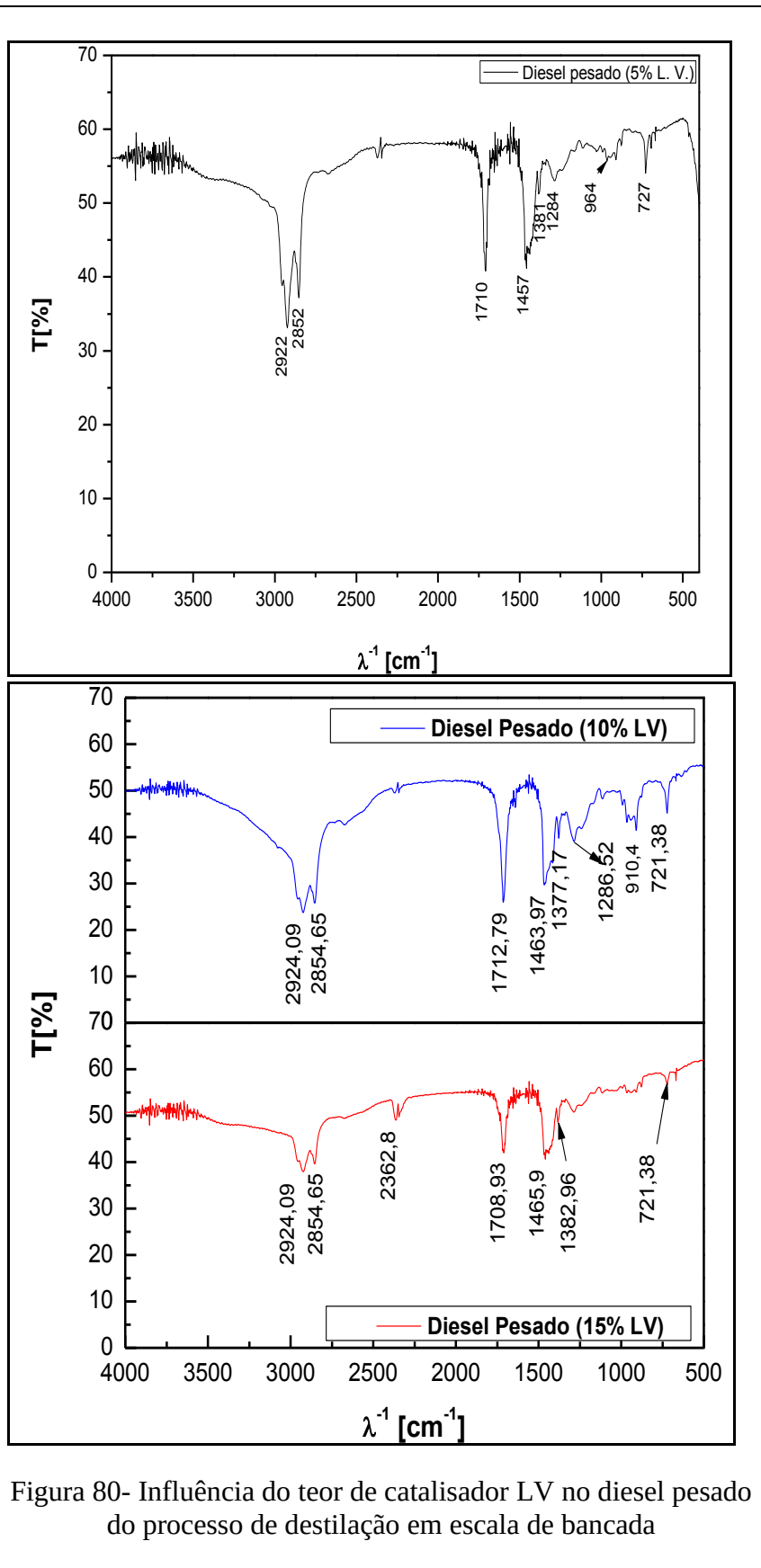


Figura 80- Influência do teor de catalisador LV no diesel pesado do processo de destilação em escala de bancada

5.12.8 Influência do teor de catalisador (lama vermelha) no refinado da destilação em escala piloto

De acordo com os espectros obtidos do resíduo da destilação em escala de bancada com diferentes teores do catalisador Lama vermelha nos experimentos, 5,6 e 7 pode-se observar nos três espectros picos referentes a presença de carbonila (C=O) caracterizado por uma deformação axial em torno de 1712 cm^{-1} . Este pico associado com a presença da banda de deformação axial larga entre $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de ácido carboxílico nestas amostras. Nos resíduos de todas as amostras foram visualizados a banda entre $2921\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$, características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo CH_2 . As bandas compreendidas entre $2852\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ constatada nos três espectros é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo CH_2 . Nas três amostras de resíduos (5, 10 e 15%) foram observadas bandas de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3) próximo de 1378 cm^{-1} , assim como, bandas da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1461\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$. As bandas de 965 cm^{-1} indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H, característica da presença de alcenos trans-dissubstituídos nas amostras. As bandas entre $721\text{-}724\text{ cm}^{-1}$ observadas em todos os resíduos indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno. As bandas próximas de 2368 cm^{-1} são características da deformação axial assimétrica do CO_2 do ambiente.

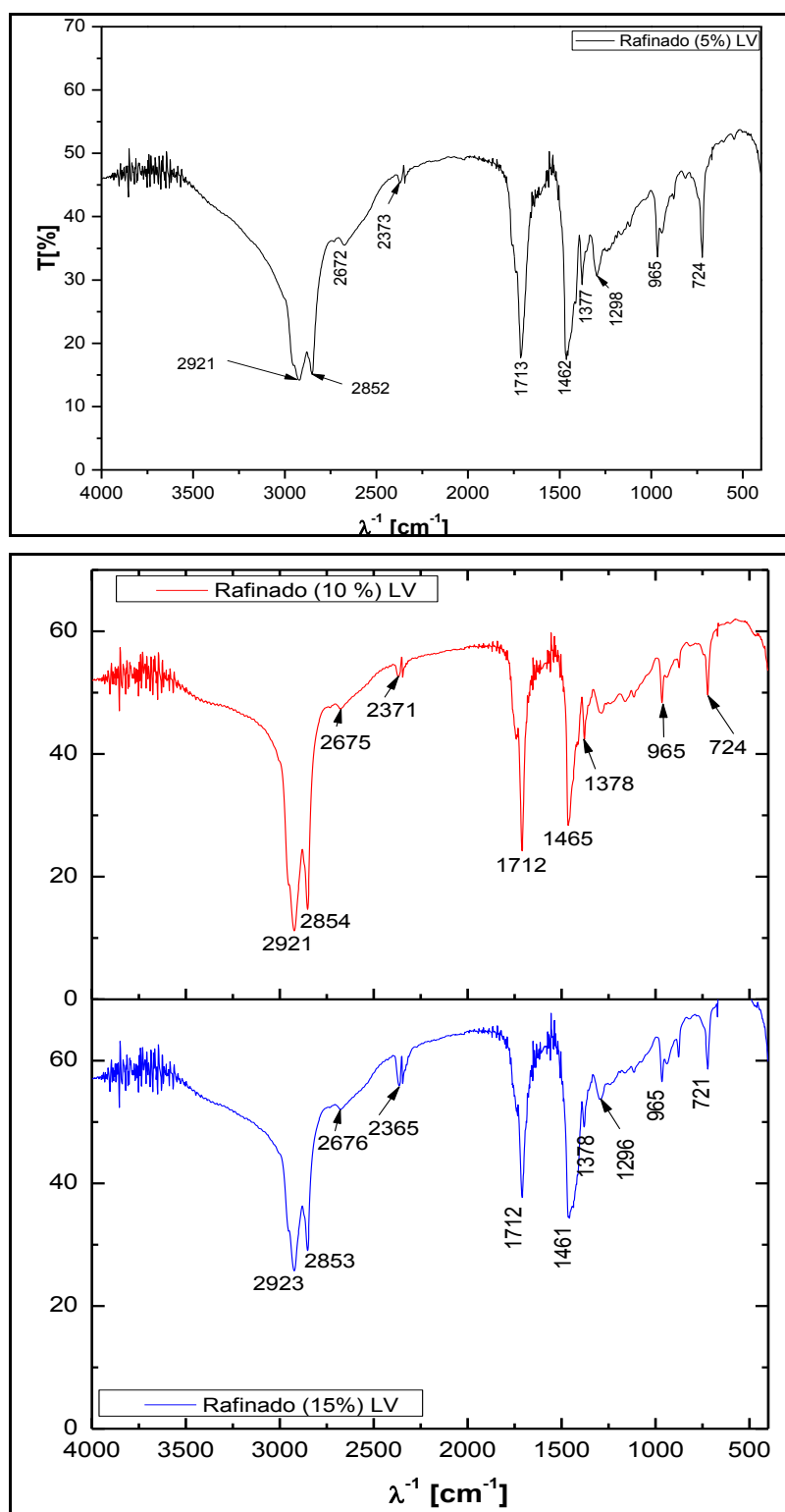


Figura 81- Influência do teor de catalisador LV no refinado do processo de destilação em escala de bancada

5.13 CROMATOGRAFIA

Nestes cromatogramas foi constatada a presença dos grupos de polidimetilsiloxano, como a fase líquida estacionária usada na cromatografia gás-líquido. Cabe mencionar que o tempo de retenção para um analito na coluna depende da sua constante de distribuição que, por sua vez, está relacionada com a natureza química da fase estacionária. Para separar os vários componentes de uma amostra, suas constantes de distribuição devem ser suficientemente diferentes para possibilitar uma separação bem definida.

5.13.1 PLO do experimento 1, 10% de Na_2CO_3

O cromatograma do produto líquido orgânico do Experimento 1 (10% de Na_2CO_3) em escala piloto está apresentado na Figura 82.

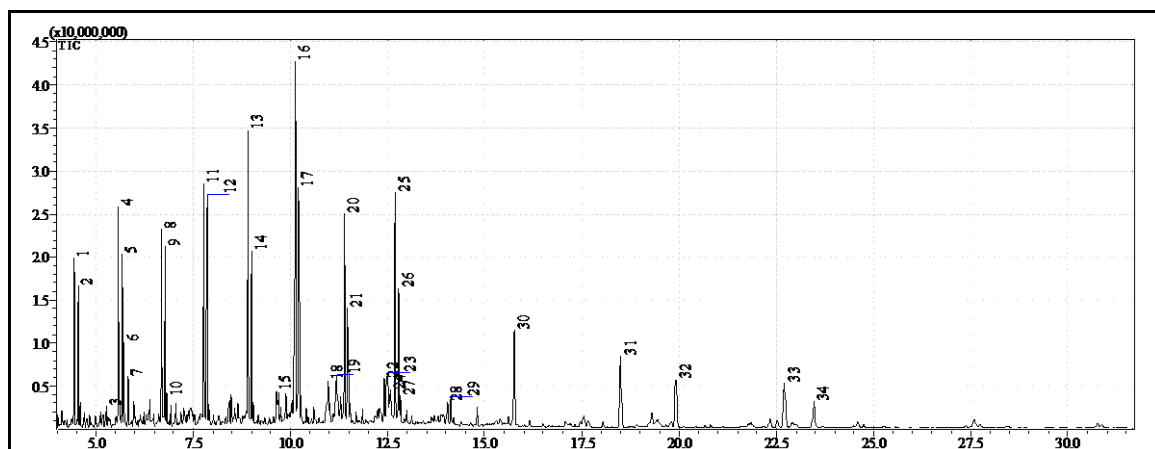


Figura 82 - Cromatograma do PLO do Experimento 1 (10% de Na_2CO_3) em escala piloto.

Na referida figura, observa-se a presença de vários picos indicativos de uma elevada quantidade de substâncias presentes nesta amostra analisada. A Tabela 24 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, com tempo de retenção variando de 4.442 a 23.465 minutos.

Tabela 24- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃) a 440 °C.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	4.442	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.05
2	4.540	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	2.35
3	5.267	1-Butilciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	0,56
4	5.583	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	3.79
5	5.675	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	3.00
6	5.727	1,2-Dibutylciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	1.48
7	5.828	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	0.85
8	6.688	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	4.16
9	6.773	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.52
10	6.825	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	0.58
11	7.767	Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	4.14
12	7.853	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	4.74
13	8.908	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	7.15
14	8.996	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	3.90
15	9.646	Nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	1.24
16	10.124	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	9.08
17	10.213	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	5.93
18	10.966	1,3-Diciclohexilpropano	C ₁₅ H ₂₈	0.55
19	11.193	1-Heptil-1-ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₈	0.94
20	11.390	9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	5.14
21	11.477	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	2.98

22	12.411	Cis-9-octadeceno-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	1.21
23	12.491	1,19-Icosadieno	C ₂₀ H ₃₈	2.01
24	12.569	3-Heptadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1.69
25	12.694	Ácido dicloroacético	C ₁₅ H ₃₂ O	6.84
26	12.778	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	3.76
27	12.830	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0.69
28	14.025	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	0.66
29	14.131	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	0.73
30	15.755	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	3.51
31	18.494	Palmitato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	3.08
32	19.910	2-Pentadecanona	C ₁₅ H ₃₀ O	2.16
33	22.708	9-Octadecenoato de Trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	2.22
34	23.465	Nonadecanona	C ₁₉ H ₃₈ O	1.31

O resultado do cromatograma representado na Tabela acima evidencia que o PLO, obtido no processo de Craqueamento Termocatalítico na escala piloto com o percentual de 10% de Na₂CO₃, apresenta em sua composição hidrocarbonetos contendo carbonos na faixa de C₁₀-C₂₂, na forma de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, conforme também reportado por LHAMAS [42]. Estes resultados obtidos também evidenciaram a transformação da matéria prima em compostos oxigenados contendo carbonos na faixa de C₁₅-C₁₉ na forma de ácidos, alcoóis e cetonas.

A Tabela 25 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO obtido do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 24.

Tabela 25- Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Compostos	Composição (%) do PLO (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	31,91
Olefinas	41,45
Aromáticos	1,5
Naftênicos	4,12
Total de hidrocarbonetos	78,98
Alcoóis	1,9
Cetonas	6,98
Ácidos	6,84
Outros	5,3
Total de compostos oxigenados	21,02

Analisando os resultados apresentados na Tabela acima, constatou-se uma efetiva desoxigenação dos produtos líquidos orgânicos resultantes da reação de craqueamento termocatalítico com o uso do catalisador carbonado de sódio, indicada pela elevada porcentagem de hidrocarbonetos com o percentual de 78,98%, assim como pela porcentagem menor dos compostos oxigenados (21,02 %). Segundo THOMAS, [87] os principais hidrocarbonetos presentes no diesel de petróleo são alcanos, olefinicos, naftênicos e aromáticos. Deste modo, a obtenção deste resultado confirma a semelhança dos compostos no PLO com os compostos do diesel derivado de petróleo, o que de certa maneira, contribui para que o PLO obtido seja um substituto ou aditivo misturado no diesel comercial. Dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar que os maiores percentuais foram para as Cetonas com o valor de 6,98% e o ácido dicloroacético com o valor de 6,84%.

5.13.2 Querosene verde do experimento 1, 10% de Na_2CO_3

O cromatograma do querosene verde (175-235 °C) do Experimento 1 (10% de Na_2CO_3) obtido por destilação em escala piloto está apresentado na Figura 83. Na referida Figura identificam-se 13 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

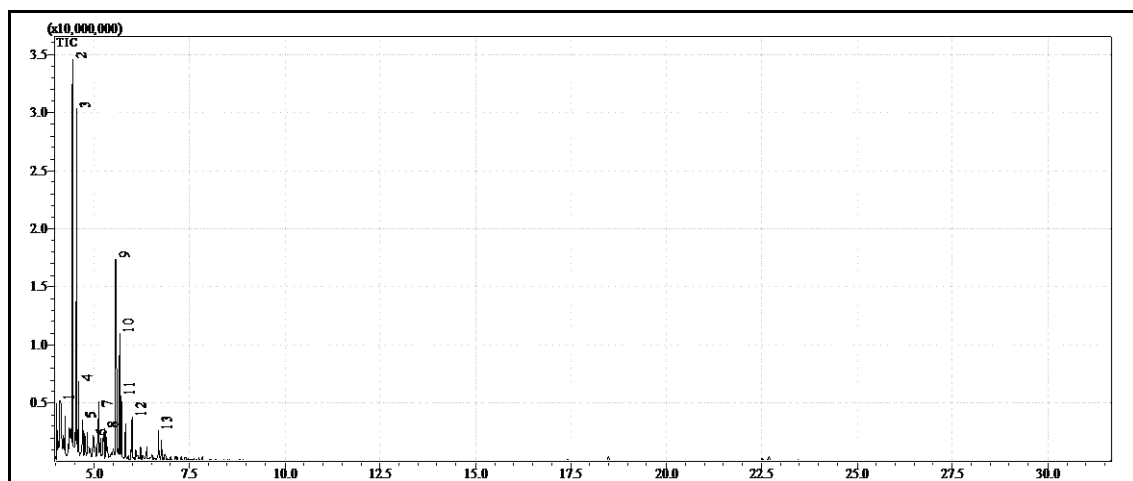


Figura 83 - Cromatograma do querosene verde do Experimento 1 (10% de Na_2CO_3) em escala piloto.

A Tabela 26 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa, com tempo de retenção variando de 4.120 a 6.683 minutos. Na Tabela em tela, foram identificados hidrocarbonetos com números de carbonos variando de C_9 - C_{12} . Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafina (C_{10} - C_{11}), olefinas (C_{10} - C_{12}), naftênicos e aromáticos. Essa composição da fração de querosene verde do PLO do experimento 1 obtida na destilação em escala piloto, foi muito similar ao tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes no querosene derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C_9 - C_{13} , conforme reportado na literatura [87].

Constatou-se ainda, a ausência de compostos oxigenados, em comparação ao resultado do cromatograma do produto líquido orgânico do Experimento 1 (10% de Na_2CO_3 a 440 °C), o que confirma a viabilidade da destilação no processo de melhoramento do produto do craqueamento.

Tabela 26 -Tempos de retenção e identificação dos picos no querosene verde do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	4.120	1-Propil-1-ciclohexeno	C ₉ H ₁₆	4.70
2	4.447	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	28.88
3	4.541	n-Decano	C ₁₀ H ₁₈	21.94
4	4.599	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.73
5	4.692	1-Hexil-2-propilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	2.74
6	4.992	Ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	2.51
7	5.125	Trimetilsiloxsilano	C ₉ H ₁₄ OSi	5.38
8	5.266	1-Butilciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	2.88
9	5.582	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	12.38
10	5.674	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	7.67
11	5.726	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.41
12	5.998	Trimetilsiloxi-1-metilbenzeno	C ₁₀ H ₁₆ OSi	1.98
13	6.683	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	1.80

A Tabela 27 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de querosene verde obtido do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 26.

Tabela 27- Composição dos compostos presentes no querosene verde do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Compostos	Composição (%) do bioquerosene (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	29,61
Olefinas	44,99
Aromáticos	7,58
Naftênicos	10,46
Total de hidrocarbonetos	92,64
Outros	7,36
Total de Outros	7,36

Conforme os resultados mostrados da Tabela 27, nota-se que todos os compostos obtidos na faixa de bioquerosene (175°C-235°C) foram de hidrocarbonetos, no qual os maiores percentuais obtidos foram de hidrocarbonetos olefinicos (44,99%) e parafinicos (29,61%). Além disso, esta fração de querosene verde obtida da destilação em escala piloto do PLO do Experimento 1 não apresentou os ácidos carboxílicos (compostos oxigenados), que são responsáveis por uma instabilidade química e outras características físicas indesejáveis dos bio-óleos. Estes resultados também foram próximos aos resultados obtidos por LHAMAS [42], no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos e olefinicos, assim como baixos percentuais de naftenicos e aromáticos para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (175°C-235°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma.

5.13.3 Diesel leve do experimento 1, 10% de Na₂CO₃

Não houve a possibilidade da obtenção das faixas de diesel leve e pesado na destilação em escala piloto, em virtude das limitações operacionais do equipamento, entretanto foram efetuados experimentos em escala de bancada, onde foi possível tal obtenção. A Figura 84 se refere ao cromatograma do diesel leve do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃) obtido por destilação em escala de bancada.

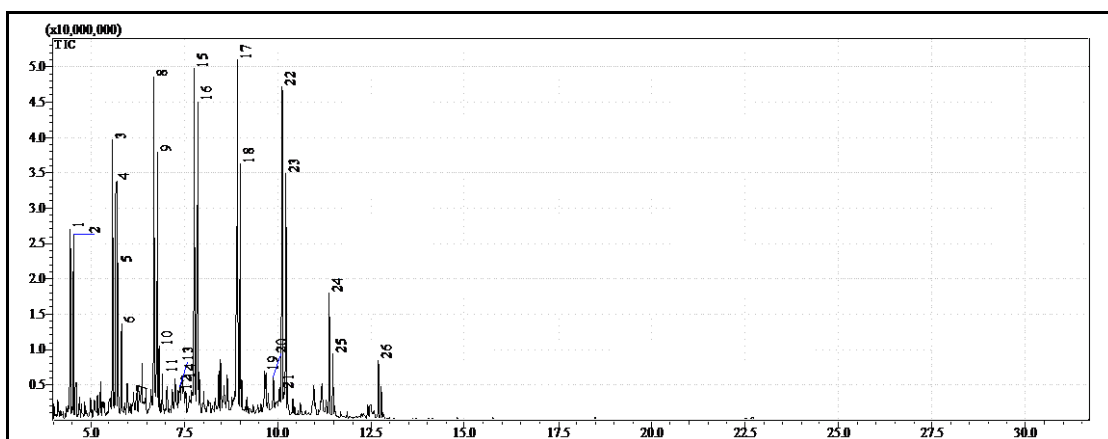


Figura 84- Cromatograma do diesel leve do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃) em escala de bancada.

Na Figura supramencionada é possível identificar 26 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

A Tabela 29 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de diesel leve (235-305 °C) obtido do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃ a 450 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 28

Tabela 28- Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel leve do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	4.444	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.68
2	4.540	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	3.06

3	5.587	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	5.94
4	5.680	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	4.65
5	5.731	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	2.61
6	5.830	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	1.75
7	6.142	n-Amilciclohexano	C ₁₁ H ₂₂	1.25
8	6.692	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	8.05
9	6.778	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	5.60
10	6.822	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	1.25
11	6.922	Ciclododecano	C ₁₂ H ₂₄	1.02
12	7.335	Ciclopenteno	C ₁₂ H ₂₂	1.58
13	7.367	2-Undeceno	C ₁₂ H ₂₄	1.12
14	7.436	Ciclo pentano	C ₂₆ H ₅₂	1.26
15	7.773	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	8.52
16	7.860	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	7.25
17	8.915	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	9.28
18	9.000	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	5.40
19	9.646	Ciclotetradecano	C ₁₄ H ₂₈	1.63
20	9.884	Ciclohexeno	C ₁₂ H ₂₂	1.40
21	10.050	9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1.67
22	10.128	n-Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	9.79
23	10.215	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	6.47
24	11.385	9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	2.94
25	11.474	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	1.34
26	12.685	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.49

Os resultados da Tabela 28 evidenciaram a presença de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de tamanho variando entre C₁₀ a C₂₀. Estes hidrocarbonetos foram

constituídos por parafinas com números de carbonos variando de C₁₁-C₁₆, olefinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₀, naftênicos com números de carbonos variando de C₁₄-C₂₆ e aromáticos com C₁₂. Essa composição da fração de diesel leve do PLO do experimento 1 obtido da destilação em escala piloto, apresenta a variação no tamanho da cadeia carbônica muito próximo ao tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes no diesel leve derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₁₃-C₁₇, conforme mencionado por THOMAS *et al.* [102] no processo de fracionamento do petróleo. No entanto ainda foi obtido a presença de um único composto oxigenado na forma de álcool (n-Tetradecanol).

Tabela 29- Composição dos compostos presentes no diesel leve do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Compostos	Composição (%) do diesel leve (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	33,92
Olefinas	47,12
Aromáticos	1,40
Naftênicos	7,77
Total de hidrocarbonetos	90,21
Alcoóis	9,79
Total de compostos oxigenados	9,79

De acordo com a Tabela 29, constata-se que todos os compostos obtidos na faixa de diesel leve (235°C-305°C) foram constituídos principalmente por hidrocarbonetos contendo as classes parafínicos, olefinicos, aromáticos e naftênicos. Estes resultados mostraram que os maiores percentuais de hidrocarbonetos obtidos foram de olefinas (47,12%) e parafínicos (33,92%). Além disso, esta fração de diesel obtida da destilação em escala piloto do PLO do Experimento 1 não produziu compostos oxigenados na forma de ácidos carboxílicos, apenas compostos na forma de álcool com o percentual de 9,79%. Estes resultados também foram próximos aos resultados obtidos por MOTA [18], no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos (31,27%) e olefinicos (54,44%), assim como baixos percentuais de naftenicos para a fração destilada com a

mesma faixa de temperatura (235°C-305°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto.

5.13.4 Diesel pesado do experimento 1, 10% de Na₂CO₃

O cromatograma do diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃) obtido por destilação em escala de bancada está apresentado na Figura 85.

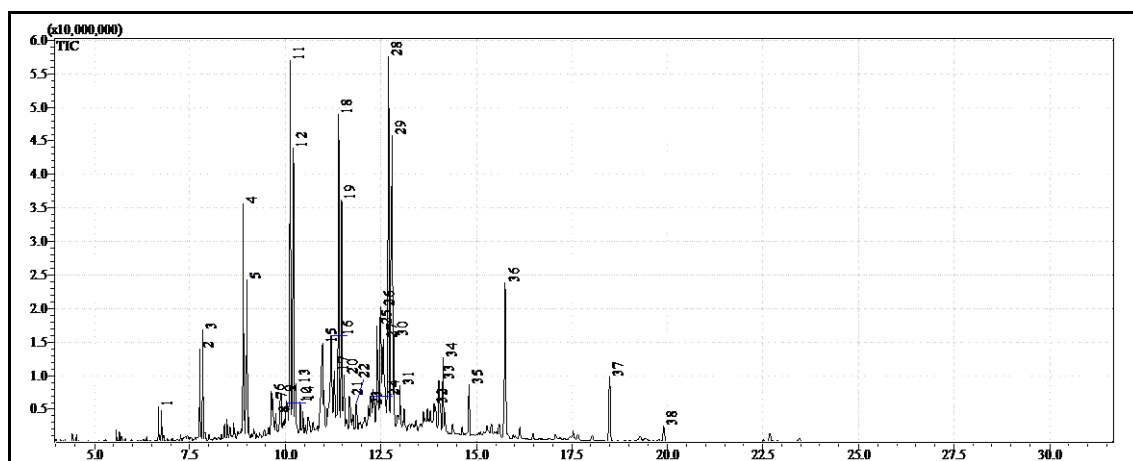


Figura 85- Cromatograma do diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃) em escala de bancada.

Na figura 85 foi possível a determinação de 38 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

De acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 30, a Tabela 31 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de diesel pesado (305-400 °C) obtido do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃ a 450 °C).

Tabela 30- Tempos de retenção e identificação dos picos no diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	6.681	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.47
2	7.761	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.56
3	7.849	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1.58
4	8.908	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	4.48
5	8.994	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	2.78
6	9.644	Ciclotetradecano	C ₁₄ H ₂₈	1.35
7	9.692	1-Heptil-1-ciclopenteno	C ₁₂ H ₂₂	0.57
8	9.750	2-Bromo dodecano	C ₁₂ H ₂₅ Br	0.42
9	9.883	Ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₄	1.35
10	10.050	9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1.77
11	10.133	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	9.61
12	10.222	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	6.95
13	10.265	Ciclopentadecano	C ₁₅ H ₃₀	0.93
14	10.405	5-Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0.78
15	10.968	1,3-Diciclohexilpropano	C ₁₅ H ₂₈	0.98
16	11.196	1-Octil-1-ciclohexeno	C ₁₄ H ₂₆	3.36
17	11.293	Ácido Dicloroacético	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ O ₂	1.36
18	11.400	n-Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	7.60
19	11.486	n-Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	5.16
20	11.535	Ciclohexadecano	C ₁₆ H ₃₂	0.92
21	11.690	9-Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0.67
22	11.863	12-Heptadecin-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O	1.05

23	12.183	Naphthaleno	C ₁₂ H ₂₂	0.47
24	12.247	9-Hexadeceno-1-ol	C ₁₆ H ₃₂ O	0.60
25	12.416	Álcool oleílico	C ₁₈ H ₃₆ O	2.29
26	12.497	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	4.05
27	12.576	1-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	3.76
28	12.713	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	10.80
29	12.792	Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	7.12
30	12.839	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	1.73
31	13.001	Cicloicosano	C ₂₀ H ₄₀	0.62
32	13.883	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	0.98
33	14.037	1-Tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	1.39
34	14.133	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	1.61
35	14.807	Ácido Tetradecanóico	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	1.17
36	15.760	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	4.85
37	18.493	Ácido Hexadecanóico	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	2.27
38	19.905	Nonilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.59

Os resultados da Tabela 30 mostraram a presença de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de tamanho variando entre C₁₂ a C₂₃. Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafinas com números de carbonos variando de C₁₃-C₂₂, olefinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₃, naftênicos com números de carbonos variando de C₁₂-C₂₀ e aromáticos com C₁₃-C₁₄. Essa composição da fração de diesel pesado do PLO do experimento 1, apresenta a variação no tamanho da cadeia carbônica próximo ao tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes no diesel leve derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₁₈-C₂₅, conforme mencionado por THOMAS *et al* [102] no processo de fracionamento do petróleo. Ainda de acordo com o resultado da Tabela 30 acima foi constatado a presença de compostos oxigenados como alcoóis e cetonas.

Tabela 31 Composição dos compostos presentes no diesel pesado do Experimento 1 (10% de Na₂CO₃)

Compostos	Composição (%) do diesel pesado (10% de Na₂CO₃)
Parafinas	25,2
Olefinas	32,61
Aromáticos	5,18
Naftênicos	5,86
Total de hidrocarbonetos	68,85
Alcoóis	21,08
Cetonas	4,85
Total de compostos oxigenados	25,83
Outros	5,22

Na Tabela 31 verifica-se que a maioria dos compostos obtidos na faixa de diesel pesado leve foram principalmente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, olefinicos, aromáticos e naftênicos. Estes resultados indicaram percentuais elevados de hidrocarbonetos na classe de olefinas (32,61%) e parafinas (25,2%). Os hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos apresentaram baixos percentuais em torno de 5%. Além disso, esta fração de diesel obtida da destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 1 produziu um elevado percentual de compostos oxigenados, especialmente na forma de alcoóis com o valor de 21,08 %. Os resultados para os hidrocarbonetos foram próximos aos resultados obtidos por MOTA [18], no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos (34,69%) e olefinicos (35,84%), assim como baixos percentuais de naftenicos para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (305°C-400°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto. No entanto os percentuais de compostos oxigenados foram inferiores aos oxigenados obtidos para a literatura mencionada (29,22%).

5.13.5 PLO do experimento 7 (5% de LV como catalisador)

O cromatograma do PLO do Experimento 7 (5% de Lama vermelha) obtido na destilação em escala de bancada está apresentado na Figura 86.

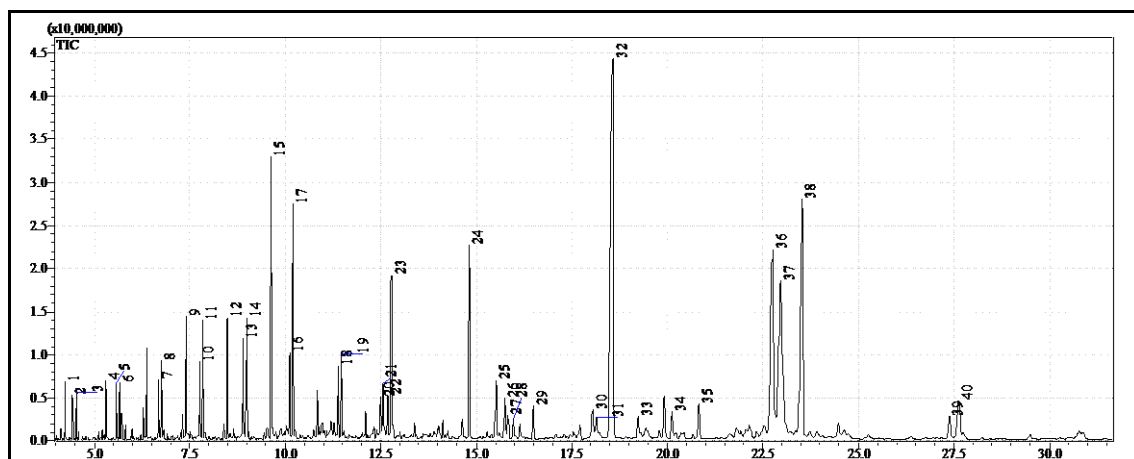


Figura 86- Cromatograma do PLO do Experimento 7 (5% de Lama vermelha)

A Figura 86 permite a identificação de 40 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

A Tabela 33 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO obtido do Experimento 8 (5% de Lama vermelha 450 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 32.

Tabela 32- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 7 (5% de LV)

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	4.250	Pentanoato de trimetilsilano	$C_8H_{18}O_2Si$	0.61
2	4.441	1-Deceno	$C_{10}H_{20}$	0.52
3	4.536	Decano	$C_{10}H_{20}$	0.62
4	5.316	Hexanoato de trimetilsilano	$C_9H_{20}O_2Si$	0.64
5	5.580	1-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	0.73

6	5.673	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	0.72
7	6.683	1-Nonil-ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0.77
8	6.768	1-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	1.02
9	7.406	Octanoato de trimetilsilano	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Si	1.68
10	7.761	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	1.21
11	7.849	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1.54
12	8.480	Nonanoato de trimetilsilano	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ Si	1.88
13	8.901	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.45
14	8.991	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	1.80
15	9.633	Decanoato de trimetilsilano	C ₁₃ H ₂₈ O ₂ Si	4.89
16	10.114	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	1.37
17	10.210	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	3.86
18	11.384	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.17
19	11.475	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	1.42
20	12.497	(9E)-9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.86
21	12.569	3-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.18
22	12.686	(9E)-9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.78
23	12.780	n-Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	3.18
24	14.815	Tetradecanoato trimetilsilano	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	4.68
25	15.518	Ester ditrimetilsilano	C ₁₆ H ₃₄ O ₄ Si ₂	1.33
26	15.752	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	1.14
27	15.834	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.53
28	15.977	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.48
29	16.495	Pentadecanoato de trimetilsilano	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	0.85

30	18.046	(9E)-9-hexadecenoato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	0.67
31	18.155	(9E)-9-hexadecenoato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	0.46
32	18.567	Palmitato de trimetilsilano	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	19.70
33	19.241	n-decanoato de prop -2-enila	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.55
34	20.125	Heptadecanoato de trimetilsilano	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.83
35	20.827	Heptadecanoato de trimetilsilano	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si	1.16
36	22.756	(9Z)-9-octadecenoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	8.91
37	22.963	(6E)-6-octadecenoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	10.72
38	23.529	Ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	11.73
39	27.391	Octadecanoato de trimetilsilano	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	0.80
40	27.627	cis-9-Tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	1.56

O resultado da análise cromatográfica do PLO obtido no processo de Craqueamento Termocatalítico na escala piloto com o percentual de 5% de lama vermelha, conforme mostrado na Tabela 32, evidencia uma composição de hidrocarbonetos contendo carbonos na faixa de C₁₀-C₂₃, na forma de parafinas (C₁₀-C₁₈), olefinas (C₁₀-C₂₃), naftênicos e aromáticos. Este resultado também foi relatado por LHAMAS (2013). Estes resultados obtidos também evidenciaram a transformação da matéria prima em compostos oxigenados contendo carbonos na faixa de C₈-C₂₁.

Tabela 33- Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 8 (5% de Lama vermelha)

Compostos	Composição (%) do PLO (5% de LV)
Parafinas	14,16
Olefinas	10,83
Aromáticos	0
Naftênicos	12,5
Total de hidrocarbonetos	37,49
Cetonas	1,14
Éster	0,55
Outros	60,82
Total de compostos oxigenados	62,51

Analisando os resultados apresentados na Tabela 33, constata-se uma não efetiva desoxigenação dos produtos líquidos orgânicos resultantes da reação de craqueamento termocatalítico com o uso do catalisador lama vermelha, em virtude do percentual inferior de hidrocarbonetos produzidos (37,49 %) em comparação ao elevado percentual de compostos oxigenados formados neste PLO com o percentual de **62,51%**. Estes resultados são corroborados pelo índice de acidez.

Os resultados dos hidrocarbonetos mostraram os maiores percentuais para a classe de parafinas (14,16%), além de naftênicos (12,5%) e olefinas (10,83%). Dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar a presença de baixos percentuais para cetonas (1,14%), no entanto constata-se o maior percentual para compostos na forma de éster contendo silício na estrutura.

5.13.6 Diesel Leve do experimento 7, com 5% de LV

O cromatograma da fração do diesel leve (235°C-305°C) do PLO do Experimento 7 (5% de lama vermelha) apresenta a identificação de 14 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

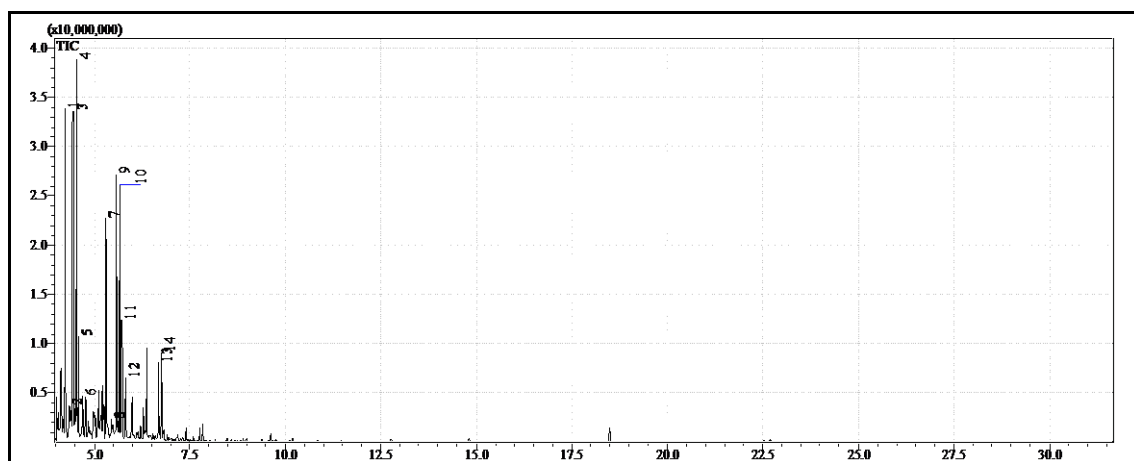


Figura 87- Cromatograma do diesel leve , 5% de LV experimento 7

Os resultados da Tabela 34 denotam a presença de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de tamanho variando entre C₉ a C₁₂. Estes hidrocarbonetos foram constituídos por parafinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₁₂, olefinas com números de carbonos variando de C₁₀-C₁₁, naftênicos com números de carbonos de C₁₂ e aromáticos com C₉. Essa composição da fração de diesel leve do PLO do experimento 7 obtido da destilação em escala de bancada, apresenta a faixa de variação no tamanho da cadeia carbônica inferior a faixa de tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos presentes no diesel leve derivado de petróleo com número de carbonos variando nesta faixa de C₁₃-C₁₇, conforme mencionado por THOMAS *et al.* [102] no processo de fracionamento do petróleo. Nesta tabela ainda foi constatado a presença de compostos oxigenados na forma de éster (outros) e na forma de cetonas.

Tabela 34- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO da fração de diesel leve (235-305 °C) obtido do Experimento 7 (5% de lama vermelha a 450 °C).

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição %
1	4.253	Pentanoato de trimetilsilano	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	14.08
2	4.350	1-Etil-3-metil Benzeno	C ₉ H ₁₂	2.78
3	4.446	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	15.14
4	4.542	n-Decano	C ₁₀ H ₂₀	16.11
5	4.599	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.77
6	4.692	1-Hexil-2-propilciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	1.78
7	5.317	Hexanoato de trimetilsilano	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	9.40
8	5.458	3-metil-Biciclo [3.3.0] oct-2-en-8-ona.	C ₉ H ₁₂ O	2.66
9	5.583	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	10.47
10	5.676	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	10.40
11	5.727	1-Pentil-2-propilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	4.62
12	5.827	1,2-Dibutylciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	2.36
13	6.683	1-Nonil-ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	2.99
14	6.769	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.44

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 35 acima, notou-se que os compostos obtidos na faixa de diesel leve (235°C-305°C) do Experimento 8 (5% de Lama vermelha) foram constituídos principalmente por hidrocarbonetos contendo as classes parafínicos, olefinicos, naftênicos e aromáticos. Os maiores percentuais de hidrocarbonetos obtidos nesta faixa foram de parafinas (29,98%), olefinas (29,38%), e naftênicos (11,75%). Estes resultados também foram próximos aos resultados obtidos por Mota (2014), no qual foram obtidos percentuais elevados de hidrocarbonetos parafínicos (31,27%) e olefinicos (54,44%), assim como baixos percentuais de naftenicos para a

fração destilada com a mesma faixa de temperatura (235°C-305°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto.

Esta fração de diesel obtida da destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 8 (5% de Lama vermelha) também produziu compostos oxigenados na forma de cetonas (2,66%) e outros (23,48%).

Tabela 35 Composição dos compostos presentes no diesel leve do Experimento 7 (5% de Lama vermelha)

Compostos	Composição (%) do diesel leve (5% de LV)
Parafinas	29,98
Olefinas	29,38
Aromáticos	2,78
Naftênicos	11,75
Total de hidrocarbonetos	73,86
Cetonas	2,66
Outros	23,48
Total de compostos oxigenados	26,14

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no desenvolvimento desse trabalho e considerando os resultados obtidos, é possível concluir que:

Sobre a caracterização do esgoto do RU e medições de vazão:

- As vazões de água e efluente apresentaram vazões relativamente pequenas se comparadas com os referenciais bibliográficos, aonde se chegou a valores de per capita de água de 18 L/s contra valores de 30 à 50 L/s apresentados pela literatura e valores per capita de esgoto de 14,7 L/s contra valores de 25 L/s estabelecidos em normas técnicas. O que se apresentou como um ponto positivo do funcionamento do RU;
- O coeficiente de retorno encontrado foi de 79%.
- O valor *per capita* do efluente apresentou um valor 40% menor que o referenciado em norma;
- A caracterização demonstrou que o efluente gerado pelo RU apresenta valores das variáveis físico-químicas acima dos valores típicos para esgotos sanitários. Mas quando comparado com o efluente de outros restaurantes apresentou valores baixos e dentro das faixas típicas.
- O efluente do RU apresentou grandes concentrações de nutrientes como nitrogênio e fósforo, fato que deve ser mais bem estudado devido aos impactos ambientais que podem ser ocasionados pelas altas concentrações desses elementos;
- O equivalente populacional de alguns parâmetros foi superior a 5.000 habitantes, demonstrando que mesmo com um tempo de funcionamento e vazões relativamente pequenas ainda sim tem uma carga poluidora comparável a uma cidade pequena.

Sobre o craqueamento térmico-catalítico da gordura residual tratada:

- Os experimentos realizados com carbonato de sódio apresentaram melhores resultados em termos da qualidade físico-química dos PLO's e frações de biocombustível obtidas, uma vez que o índice de acidez do PLO do experimento 1 e 3 apresentaram valores baixos. O aumento no teor de catalisador, aparentemente, contribuiu para o processo de desoxigenação (craqueamento secundário) dos produtos formados, diminuindo a acidez dos produtos líquidos orgânicos. O maior rendimento em PLO, de todos os experimentos, foi obtido no experimento 3, com 15% e Na_2CO_3 .
- A densidade dos PLO's dos três primeiros experimentos com carbonato de sódio e o ponto de fulgor do PLO do experimento 1, obedeceram as especificações estabelecidas pela ANP N° 65. Também se verificou redução significativa nos valores correspondentes aos índices de saponificação, que decaíram de 120,19 mg KOH/g da gordura tratada, para 24,22, 60,964 e 33,15 mg KOH/g e viscosidades que diminuíram de 9,4 cSt para 3,29, 5,57 e 4,00 cSt, respectivamente, para os PLO's.
- Os querosenes verdes obtidos, nos experimentos de 1 a 3, apresentaram índice de acidez em desconformidade com a ANP N° 37. Todavia os querosenes obtidos estão em conformidade com o ponto de fulgor.
- No experimento 4, verificou-se que os valores de índice de acidez para todas as frações foram menores a 10 mg KOH/g de amostra, com exceção do diesel pesado (10,063 mg KOH/g), valores estes considerados baixos quando comparados com outros autores. Os valores de densidade obtidos estão de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP N° 65 para diesel S10, com exceção do diesel pesado. A densidade do querosene está de acordo com o especificado pela ANP N°37. Os índices de saponificação do PLO e das frações destiladas apresentaram redução significativa em relação a matéria prima gordura residual tratada (120,19 mgKOH/g), o que confirma a quebra do material lipídico, em produtos na forma de hidrocarbonetos.
- O resultado do ponto de fulgor do PLO para o experimento 4, também mostrou-se em conformidade com a norma da ANP para diesel S10. Quanto ao teor de enxofre o valor encontrado para o PLO foi superior ao padrão estabelecido para

o diesel S10, entretanto cabe salientar que o PLO não passou por nenhum processo de remoção de enxofre. A cor do PLO atendeu o padrão da norma.

- Os experimentos com lama vermelha revelaram discordância dos valores encontrados, com as especificações da ANP N° 65 para as propriedades de densidade e viscosidade dos PLO's. Tal fato, possivelmente, está associado a presença de compostos de cadeias longas. Quanto ao índice de acidez, foram constatados valores elevados variando de 84.65 a 109.55 mg KOH/g, no entanto foram inferiores aos encontrados na literatura. Com relação ao índice de saponificação foi observado o aumento deste parâmetro em função do aumento no percentual do catalisador empregado no processo de craqueamento. No entanto a obtenção de valores elevados para este parâmetro indica que os produtos líquidos orgânicos ainda apresentam certa quantidade de materiais graxos.
- As análises de cromatografia, dos PLO's e frações de biocombustíveis, que foram possíveis de serem realizadas, revelaram concordância com os resultados de infravermelho e análises físico-químicas. Os melhores resultados foram obtidos para o PLO (78,98% de hidrocarbonetos), querosene verde (92,64% de hidrocarbonetos) e diesel leve (90,21% de hidrocarbonetos) do experimento 1, com 10 % de Na_2CO_3 .
- A utilização da gordura residual proveniente de caixas de gorduras domésticas e industriais apresenta potencial para produção de biocombustíveis. É importante destacar que a utilização deste material residual para fins energéticos contribui imensamente para preservação do meio ambiente e da saúde humana.
- A partir de um material sem valor comercial agregado, e com processos e operações relativamente simples foi possível a obtenção de biocombustíveis de qualidade satisfatória que podem ser misturados aos derivados de petróleo.

Com base no trabalho realizado recomenda-se que:

- Sejam efetuados estudos da análise de custo da produção do biocombustível, pela relação energia renovável/energia fóssil, um valor maior que 1 indica que o combustível é renovável, quanto maior for esse

valor maior será a sustentabilidade do combustível. Comparações devem ser feitas, por balanço de massa em função da vazão, da quantidade de gordura aproximadamente gerada nas caixas para um restaurante do porte do RU e a quantidade de bares, boates e restaurantes na cidade de Belém (dados da vigilância sanitária), comparar também os custos informados pela prefeitura do campus na limpeza das caixas a cada 15 dias do RU.

- Pesquisas para utilização da luz solar como forma de energia alternativa para diminuir o gasto energético com GLP no processo de craqueamento, melhorando assim o rendimento e minimizando o gasto de energia;
- Testes em motores pelo laboratório de mecânica da UFPA por exemplo para avaliar o comportamento dos combustíveis;
- Que o carvão resultante dos craqueamentos sejam caracterizados e estudados visando tratamento de efluentes ou resíduos;
- A parte gasosa tem pontecial calorífico que pode ser utilizado para produção de energia e diminuição dos gastos com GLP, ou aproveitamento para outra finalidade se for utilizado um compressor para armazenar este gás.
- Que novos testes sejam realizados em escalas maiores e que a utilização de novos catalisadores seja estudada e aplicada.

7. REFERÊNCIAS

- [1] RAMYA,G; SUDHAKAR, R; JOICE, J.A.I; RAMAKRISHNAN,R; T. SIVAKUMAR, T. *Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts*. Applied Catalysis A: General. Volumes 433–434, 8 August 2012, 170–178.
- [2] KATIKANENI, S. P. R; ADJAYE, R. J. D.; O. IDEM; BAKHSHI, N. *Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1998, Vol. 75, Issue 3, 381–391.
- [3] FENGWEN, Y; GAO, L; WANG, W; ZHANG, G; JI, J. *Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 104, November 2013, 325–329.
- [4] BISWAS,S; SHARMA, D.K. *Studies on cracking of Jatropha oil*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 99, January 2013, 122–129
- [5] BUZETZKI,E; SIDOROVÁ,K; CVENGROŠOVÁ,Z; CVENGROŠ, J. *Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats*. Fuel Processing Technology, Vol. 92, Nº 10, 2011, 2041–2047
- [6] BOEY, P.L; SALEH, M.I; SAPAWE, N; GANESAN, S; MANIAM,G.P; ALI, D.M.H. *Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC–MS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 91, Nº 1, 2011, 199–204
- [7] DANDIK, L H; AKSOY, A; “*Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor*”. Fuel Processing Technology, Vol. 57, Nº 2, 1998, 81-92

- [8] TWAIQ, FAROUQ, A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA, S. “*Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals*”. Fuel Processing Technology, Vol. 85, N° 11, 2004, 1283-1300
- [9] LI, H; SHEN, B; KABALU, J.C; NCHARE, M. “*Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking*”. Renewable Energy Vol. 34, N° 3, 2009, 1033–1039
- [10] CORRÊA, O.A; ALMEIDA, H.S; SANTOS, M.C; EID, J.G S; MOTA, A.P; SANTOS, J.H.M; SANTOS, M.L; MACHADO, N.T. “*Estudo da Produção de Bioquerosene via Craqueamento Térmico Catalítico de Material Lipídico de Caixas de Gordura do RU-UFPA*”. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014
- [11] SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. *Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo-química*. Química Nova, Vol. 30, N° 3, 2007, 667-676
- [12] SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. *Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking*. Bioresource Technology, p 6157–6162, 2010.
- [13] TAMUNAIDU, P. E; BHATIA, S. *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*. Bioresource Technology, n. 98, p. 3593 – 3601, 2007.
- [14] ONG, Y. K. e BHATIA, S., 2009. *The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils*. Energy n.35 p 111 – 119, 2009.
- [15] FRÉTY, R; DA ROCHA, M.G.C; BRANDÃO, S.T; PONTES, L.A.M; PADILHA, J.F; BORGES, L.E.P; GONZALEZC, W.A “*Cracking and Hydrocracking of Triglycerides for Renewable Liquid Fuels: Alternative Processes to Transesterification*”. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, N°. 7, 2011, 1206-1220

- [16] SANTOS, C.D; BOFIM, L.M; MOTTA, J.A.S; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A.R.; ARAUJO, A.S. PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B, 2009. *Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas*. Scientia Plena, Vol. 5, Nº 11, 2009
- [17] PRADO, C.M.R; FILHO, N.R.A; *Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils*. J. Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 86, Nº 2, 2009, 338–347
- [18] MOTA, S. A. P.; *Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção*. 2013. 332.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.
- [19] BARROS, A.A.C., WUST, E., MEIER, H.F., *Estudo da viabilidade de técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*, Engenharia ambiental 2008; 13: 255 –262.
- [20] SILVA FILHO, S. C. *Aproveitamento dos óleos de frituras do Município de Campinas para obtenção de biodiesel*. 2012.130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, SP, 2012;
- [21] RATTON, A. R. *Produção de Hidrocarbonetos a partir do Craqueamento de Resíduos provenientes de Caixa de Gordura*. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IME, RJ, 2012
- [22] MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. *Posible methods for biodiesel production*. Renewable & Sustainable Energy Reviews. v. 11, p. 731-736, 2005.
- [23] PONTES, A.F. (2009) *Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves*. 127p. Dissertação(mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

- [24] SOUZA, C.L.(2006) *Estudo quantitativo e qualitativo de espuma acumulada em reatores uasb tratando esgotos domésticos*.105p. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte.
- [25] GASPERI, R. P. de *Caracterização de resíduos de caixas de gordura e avaliação da flotação como alternativa para o pré-tratamento*. Dissertação de mestrado. EESC-USP, São Carlos, 2012.
- [26] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY-IEA. *Key world energy statistic*. Disponível:<<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>>. Acesso dia 25/11/14, às 20:00h.
- [27] LORA, E.E.S et al (2012) *Biocombustíveis*. vol 1 e 2, Rio de janeiro, Interciencia.
- [28] TESKE, S. e SCHÄFER,O. *Energy revolution:a sustainable world energy outlook*. Disponível:<<http://www.renewableenergyworld.com/topics/search?q=teske>.> Acessado em 25/11/2014, às 20:35 h.
- [29] CAMUS, JM; LABORDA, J.A. *Biocombustível líquido: Biodiesel y bioetanol*. Informe de vigilância tecnológica. Disponível em: <<http://www.madrimasd.org/>> Acessado em 24/11/2014, às 20:45 h.
- [30] PUPPÁN, D. *Environmental evaluation of biofuels*. Periodica Polytechnica Ser.Soc.Man.SCI, vol.10, nº 1, p.95-116,2001.
- [31] WWF.WWF-Position on Biofuels in the EU. Disponível em www.wwf.org.
- [32] FARREL, A.E.R.J et al. *Ethanol can contribute to energy and environmental goals*. Science, vol. 33, nº 5760, p. 506-508, 2006b.
- [33] NATIONAL BIODIESEL BOARD. What is biodiesel: Disponível em : <www.nbb.org.> Acesso em : 06 de maio de 2007.

- [34] RAMALHO, H.F; SUAREZ, P.A.Z., *A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino*. Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 2-15. Data de publicação na Web: 9 de novembro de 2012;
- [35] SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. *Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los*. Química nova, v. 32, n. 3, 768, 2009
- [36] DA SILVA, R.M., *Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras*, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- [37] DEMIRBAS, A., e KARA, H., *New Options for Conversion of Vegetable Oils to Alternative Fuels*, Energy Sources 2006; part A 28 :619-626.
- [38] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY-IEA. *Key world energy statistic*. Disponível:<<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>>. Acesso dia 25/11/14, às 20:00h.
- [39] NEXANT. *Prospectus liquid biofuels: substituing for petroleum-A global Techno economic and Market evaluation*. Disponível em www.chemsystems.com.
- [40] MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel production*. A review. *Bioresource Tecnology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [41] MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2351-2368.
- [42] LHAMAS, D. E. L. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (Elaeis guineensis) e do óleo de buriti (Mauritia flexuosa l.) para produção de biocombustível*. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais)-Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

- [43] SANTOS, M.C et al. *Biocombustível produzido via craqueamento termocatalítico em escala de bancada*. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.
- [44] PEDROZA, M.R. *Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo*. 2013. 307 f. Tese (Doutorado) em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2011.
- [45] 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*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [Volume 71, Issue 2](#), June 2004, pp. 987-996.
- [46] ONAY , O; KOCKAR, O.M; *Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.)*. [Biomass and Bioenergy, Volume 26, Issue 3](#), March 2004, pp. 289-299
- [47] C. ACIKGOZ,C; ONAY, O; and KOCKAR, O.M. *Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions*. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 71, Issue 2](#), June 2004, pp. 417-429.
- [48] UZUN,B.B ; PÜTÜN, A.E ; PÜTÜN,E . *Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions*. [Bioresource Technology, Volume 97, Issue 4](#), March 2006, pp. 569-576.
- [49] ŞENSÖZ, S and ANGIN, D. *Pyrolysis of safflower (Charthamus tinctorius L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields*. [bioresource technology, volume 99, issue 13](#), september 2008, pp. 5492-5497.
- [50] UZUN,B.B ; PÜTÜN, A.E ; PÜTÜN,E *Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature*. [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 79, Issues 1-2](#), May 2007, pp. 147-15.

- [51] MILNE, T.A; EVANS,R.J; NAGLE, N. *Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites.* [*Biomass*, Volume 21, Issue 3](#), 1990, pp. 219-232.
- [52] FILHO, G.N; D. BRODZKI and MARIADASSOU, G.D. *Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils.* [*Fuel*, Volume 72, Issue 4](#), April 1993, pp. 543-549
- [53] TIAN, H; LI, C; YANG, SHAN. H. *Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins.* [*Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 16, Issue 3](#), June 2008, pp. 394-400
- [54] TWAIQ,A.F; ZABIDI. N.A.M; and BHATIA, S. *Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38 (9), pp 3230–3237
- [55] OOI,Y,S; ZAKARIA, R; MOHAMED,A.R; BHATIA, S. *Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel.* [*Biomass and Bioenergy*, Volume 27, Issue 5](#), November 2004, Pages 477-484
- [56] KATIKANENI,S.P.R; ADJAYE,J.D; BAKHSHI,N.N. *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts.* *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 73, Issue 4, pages 484–497, August 1995
- [57] KATIKANENI,S.P.R; ADJAYE,J.D; BAKHSHI,N.N. *Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalysts and Steam.* *Energy Fuels*, 1995, 9 (4), pp 599–609
- [58] CHARUSIRI, W.; VITIDSANT.T. *Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia.* *Energy Fuels*, **2005**, 19 (5), pp 1783–1789

- [59] LAPPI, H; ALÉN, R. *Pyrolysis of vegetable oil soaps-Palm, olive, rapeseed and castor oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 91, (2011), pp. 154-158.
- [60] FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. *Study of calcium soap pyrolysates derived from Macauba fruit (Acrocomias clerocarpa M.). Derivatization and analysis by GC/MS and CI-MS*. Journal Analytical and Applied Pyrolysis. 29 (2), (1994), p.p.153–167.
- [61] DEMIRBAS, A. *Diesel Fuel from Vegetable Oil via Transesterification and Soap Pyrolysis* Energy Sources.24, (2002), p.p. 835–841.
- [62] FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das reações Químicas*. LTC, 4 ed: , 2009.
- [63] SANTOS, W. G. *Análise E Interpretação de Dados no Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo De Buriti(Mauritia flexuosa L.)*. 2011. 62 f.TCC. Faculdade de Engenharia Química). Universidade federal do Pará. Belém, 2011.
- [64] BRAGA, R.M.Q.L (2010) *A utilização de uma camada de solo compactado como revestimento impermeabilizante de fundo de bacias de disposição de lama vermelha produzida em barcarena-pa*.156p.Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará.
- [65] D. Donaire, “Gestão ambiental na empresa”, Atlas, S.Paulo, SP (1995)
- [66] Disponível em <http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Sobre-o-aluminio/Ciclo-de-vida-do-aluminio/Refino-da-alumina/> acessado em 26/11/2014 as 20:45 h.
- [67] M. G. Sujana, R. S. Thakur, B. C. Acharya, S. N. Das,S. B. Rao, *Effect of calcination and physico-chemical properties of red mud*, Light Metals (1996) 93-98.
- [68] NUNN, R. F. *Advances in red mud dewatering and disposal technologies*. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998.

- [69] BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. *Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility*. Journal of hazardous materials, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.
- [70] SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. *Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas*. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10888>>. Acesso em: 5 jun. 2012.
- [71] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10396: *Medidores de vazão de fluidos*. Rio de Janeiro, 1988.
- [72] GOMES, A. S. *Guias práticos: técnicas de operação em sistemas de abastecimento de água*. Brasília: Ministério das Cidades, v. I - Macromedição, 2007.
- [73] TSUTIYA, M. T. *Abastecimento de água*. 4º. ed. São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da universidade de São Paulo, 2006.
- [74] CETESB. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidade aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB, 2011.
- [75] PORTO, R.M.(1998) *Hidráulica Básica*.1ª ed. EESC-USP. São Carlos.
- [76] AZEVEDO NETTO, J. M. D. et al. *Manual de hidráulica*. 8º. ed. São Paulo: Blücher, 1998.
- [77] FLEXIM. Folheto: Soluções não-intrusivas de medição para o Sector de Águas e Esgoto.
- [78] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13403: *Medição de vazão em efluentes líquidos e corpos receptores - Escoamento Livre*. Rio de Janeiro, 1995.
- [79] CAVALCANTI, J. E. W. D. A. *Manual de tratamento de efluentes industriais*. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

- [80] VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3º. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, v. I -, 2005.
- [81] CETESB. *Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem*. São Paulo, 2008.
- [82] MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. *Nutrientes de esgoto sanitários: utilização e remoção*. 1º. ed. Rio de Janeiro: ABES, v. II, 2009.
- [83] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12218: *Projeto de rede de distribuição de água para abastecimento público*. Rio de Janeiro, 1994.
- [84] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13402: *Caracterização de cargas poluidoras em efluentes líquidos industriais e domésticos*. Rio de Janeiro, 1995.
- [85] FELLEBERG, G. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. São Paulo: E.P.U., 1980.
- [86] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8160: *Sistemas prediais de esgoto. Projeto e execução*. Rio de Janeiro, 1995.
- [87] Memorando nº 056/13- Restaurante Universitário da UFPA.
- [88] User's Manual Spire Metering Technology (2012)
- [89] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7229: *Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos*. Rio de Janeiro, 1993.
- [90] American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21º. ed. Washington, 2005.

- [91] HACH. *Procedure: Reactive Phosphorus (Orthophosphate)* - Method 8048. 8°. ed. Hach Company, 2013.
- [92] SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 Edição Revisada. Volume 1. São Paulo: Editora EDGARD BLÜCHER LTDA, 1989.
- [93] KAHN, H. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química*. São Paulo: PMI / EPUSP, 2004. Notas de aula da disciplina PMI 2201.
- [94] NEYVA, A. C. *Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração*. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841.
- [95] RATTI, G. *Curso de Fluorescência de Raios X*, 13. São Paulo: EPUSP/LCT, 2008
- [96] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9648: *Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário*. Rio de Janeiro, 1986.
- [97] MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. *Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo ELLIGHAN*. Química Nova, Vol. 26, No. 4, 595-601, 2003.
- [98] KAUFHOLD, S., EMMERICH, K., DOHRMANN, R., STEUDEL, A., UFER, K., *Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites*. *Applied. Clay Sci.* 86, 23–37, 2013.
- [99] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (4th ed.). New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [100] ALP, A., GORAL, M.S., “*The influence of soda additive on the thermal properties of red mud*”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, pp. 201-207.

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

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