



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

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

MARCELO COSTA SANTOS

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

ORIENTADORES: Nélcio Teixeira Machado

Luiz Eduardo Pizarro Borges

BELÉM

Abril de 2015

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA
BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEL**

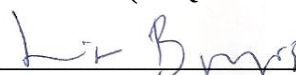
Marcelo Costa Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓSGRADUAÇÃO 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.

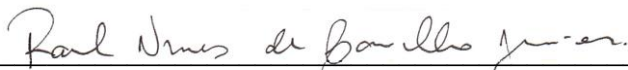
Aprovada por:



Prof. Nélio Teixeira Machado, Dr.Eng.
(FEQ/UFPA-Orientador)



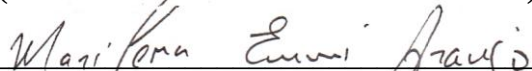
Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.
(Seção de Engenharia Química/IME – Co-orientador)



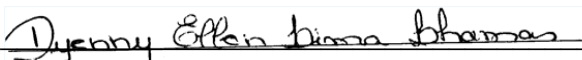
Prof. Raul Nunes de Carvalho Júnior, Dr.Eng.
(PPGCTA/UFPA-Membro Interno)



Prof. Sílvio Alex Pereira da Mota, Dr.Eng.
(FEMAT/UNIFESSPA-Membro Externo)



Profª. Marilena Emmi Araújo, Dr.Eng.
(FEQ/UFPA-Membro Externo)



Profª. Dyenny Ellen Lima Lhamas, Dr.Eng.
(FEMMA/UNIFESSPA - Membro Externo)

BELÉM, PA - BRASIL.

ABRIL DE 2015

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

Santos, Marcelo Costa, 1981-

Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de Neutralização do Óleo de Palma para Produção de biocombustível / Marcelo Costa Santos. - 2015.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado.

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.

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

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

CDD 22. ed. 660.2995.

Dedico este trabalho:

À DEUS que ilumina a minha vida.

Aos meus queridos pais Turíbio e Clarice, que dedicaram, cuidaram e doaram incondicionalmente seu sangue e suor em forma de amor e trabalho por mim, despertando na minha pessoa, a sede pelo conhecimento e a importância deste em minha vida.

A minha esposa Josiane, fonte inesgotável de incentivo e companheirismo.

Aos meus familiares pelos incentivos morais na batalha da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente á Deus por tudo o que sou e que tenho e pela saúde que tem me dado para enfrentar todos os desafios da vida.

A minha mãe Clarice, o meu pai Turíbio, o meu padrasto Antonio, aos meus irmãos pela compreensão, amor, por acreditarem em mim e apoiarem as minhas decisões.

A minha esposa Josiane pelo companheirismo dedicado integralmente a mim em todos os momentos difíceis.

Meus agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado, pelos conhecimentos e experiências que foram transmitidos a mim, assim como pela assistência na elaboração deste trabalho.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges pelos conhecimentos transmitidos, assim como na assistência na realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Dyenny Ellen Lima Lhamas e Dr. Sílvio Alex pereira da Mota pela assistência na realização deste trabalho.

A toda equipe do Laboratório THERMTEK, Ingrid, Marcos.

Aos meus colegas de Doutorado Deise, Marcilene Silva, Elinéia Castro, Alberto Takakura, Camila Batista, Prof. Hélio, e Andréia Mâncio pela amizade e pelo auxílio na realização dos experimentos, assim como nos momentos de descontração.

Aos colegas do mestrado em Engenharia Química Rafael Martins, Onésimo Correa, Janaina Guedes pela amizade e contribuição na realização dos experimentos.

Ao Doutorando Carlos Augusto pela amizade e contribuição na realização de algumas análises.

Aos colegas Mestres Douglas castro, Prof. Wenderson Gomes, Haroldo.

Aos meus orientados de IC: Elton Lima, João Vitor, Camila Dias, pela grande contribuição, na realização das análises químicas deste trabalho e na apresentação/publicações dos trabalhos em Congressos Técnicos Científicos.

A Equipe da Usina de Craqueamento: José Nanhum e Paulo pela colaboração.

Aos meus amigos Júlio Freitas, Paulo Rodrigo pelos auxilio na realização deste trabalho.

A FAPESPA pelo apoio financeiro.

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

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Marcelo Costa Santos

Abril/2015

Orientadores: Nélcio Teixeira Machado

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

As borras oriundas de refino de óleos vegetais são resíduos agroindustriais obtidos após a etapa de neutralização dos óleos vegetais, os quais constituem material de baixo valor agregado, além de ser um passivo ambiental para as agroindústrias, deste modo, vem se tornando cada vez mais atrativo o uso desses resíduos como matéria prima na geração de biocombustíveis. Este trabalho estuda o uso da borra de neutralização do óleo de palma como uma matéria prima alternativa, sob o ponto de vista, econômico e ambiental para o processo de craqueamento térmico-catalítico. Inicialmente foram realizados experimentos de craqueamento térmico e catalítico da borra de neutralização e do óleo de palma (em um único reator) e testes catalítico (no segundo reator de descarboxilação acoplado no primeiro), ambos em escala de bancada; posteriormente foram realizados experimentos de craqueamento térmico-catalítico e catalítico (somente na escala semipiloto) da borra de neutralização em escala semipiloto e piloto, utilizando diversos tipos de catalisadores (Na_2CO_3 , CaCO_3 , alumina ativada, Zeólita HY, HZSM-5 e FCC). O produto líquido orgânico (PLO) obtido e as frações obtidas da destilação em escala de bancada e piloto foram caracterizados e comparados com a norma vigente. Os resultados obtidos em escala de bancada mostraram que o catalisador alumina ativada providenciou o maior rendimento em base úmida (83,70%), tendo o óleo de palma como matéria prima, no entanto, o biocombustível obtido com Na_2CO_3 apresentou melhor qualidade quanto às características físico-químicas. Na escala semipiloto, o maior rendimento foi o experimento térmico da borra (78,36%), seguido pelo experimento com 5% de alumina ativada (71,47%), porém o uso do Na_2CO_3 apresentou melhor qualidade quanto às características físico-químicas. Os experimentos na escala piloto mostraram o maior rendimento (71%) obtido com 15% de Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C. Os resultados obtidos das análises cromatográficas dos PLOs obtidos nesta escala confirmaram que o aumento no percentual de catalisador possibilitou a formação de um PLO rico em hidrocarbonetos (91,22%) contendo alifáticos, olefínicos, naftênicos e aromáticos e baixos teores de compostos oxigenados (8,78%). Enquanto a destilação do PLO do Experimento 5 possibilitou a obtenção de frações ricas em hidrocarbonetos e ausentes de compostos oxigenados.

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

STUDY PROCESS OF CRACKING THERMOCATALYTIC OF THE NEUTRALIZATION SLUDGE OF PALM OIL FOR BIOFUELS PRODUCTION

Marcelo Costa Santos

April/2015

Advisors: Nélío Teixeira Machado
Luiz Eduardo Pizarro Borges

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources.

The Soap phase residue derived from refining vegetable oils are agro-industrial residues obtained after the neutralization stage of vegetable oils, which are aggregate low-value material, in addition to being an environmental liability for agribusiness thus is becoming increasingly attractive the use of these residues as raw material for generation bio-fuels. This work studies the neutralization sludge of palm oil as an alternative raw material, from the point of view, economic and environmental to the process of catalytic and Thermic-catalytic cracking. Initially were carried experiments of Thermic and catalytic cracking of the neutralization sludge and palm oil (in one reactor) and catalytic tests (the second reactor coupled in the first decarboxylation) both in bench scale; experiments were performed of the thermic-catalytic and catalytic (only in semi-pilot scale) of the neutralization sludge in the semi-pilot and pilot scale using different types of catalysts (Na_2CO_3 , CaCO_3 , activated alumina, zeolite HY, HZSM-5, and FCC). The organic liquid product (OLP) obtained and the fractions obtained from the distillation in bench and pilot scale were characterized and compared with the current standard. The results obtained in laboratory scale have shown that the activated alumina catalyst provided the highest yield in wet basis (83.70%), with palm oil as raw material, however, the bio-fuel obtained Na_2CO_3 had a better quality how much the physicochemical characteristics. . In the semi-pilot scale, the highest yield was the thermal experiment of the sludge (78.36%), followed by the experiment with 5% activated alumina (71.47%), but the use of Na_2CO_3 showed better quality in the how much the physicochemical characteristics. The experiments in the pilot scale showed the highest yield (71%) obtained with 15% Na_2CO_3 at a temperature of 440 ° C. The results of the chromatographic analysis of this OLP obtained in the pilot scale confirmed that the percentage increase in the catalyst enabled the formation of a OLP rich in hydrocarbonate (91.22%) containing aliphatic, olefinic, naphthenic, aromatic and low amounts of oxygenates (8 , 78%). While in the distillation of PLO of the Experiment 5 makes possible to get fractions rich in hydrocarbons and without oxygenates compounds.

SUMÁRIO

Conteúdo

SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.2 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
1.2 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TRABALHO	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. PETRÓLEO	5
2.1.1 Derivados do Petróleo	5
2.1.1.1. Gasolina.....	6
2.1.1.2. Querosene.....	7
2.1.1.3. Diesel.....	8
2.2 ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	8
2.2.1 Óleos Vegetais.....	10
2.2.1.1 Óleo de Palma	11
2.2.1.2 Refino dos óleos vegetais	13
2.2.2 Borra de neutralização do Óleo de Palma.....	14
2.2.3 Histórico dos Biocombustíveis.....	16
2.2.3.1 Biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais.....	17
2.2.3.2 Biocombustíveis produzidos a partir da borra de neutralização de óleos vegetais.	19
2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO (PIRÓLISE) DOS TRIÁCILGLICEROIS.....	22
2.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO	26
2.4.1 Craqueamento Térmico-catalítico dos óleos Vegetais.....	27
2.4.2 Craqueamento Térmico-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma	32
2.5 CATALISADORES	34
2.5.1 Catalisadores Ácidos	35
2.5.2 Catalisadores básicos	37
2.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	39
2.6.1 Índice de Acidez.....	39

2.6.2 Índice de Saponificação	40
2.6.3 Densidade	40
2.6.4 Índice de refração.....	40
2.6.5 Corrosividade à lâmina de cobre	42
2.6.6 Ponto de Fulgor	42
2.6.7 Resíduo de carbono	42
2.6.8 Viscosidade cinemática	42
2.6.9 Curva de Destilação – Método da Destilação Atmosférica	43
2.7 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA	44
2.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	44
2.7.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	45
2.7.3 Análise Cromatográfica.....	47
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	49
3.1.1 Matéria prima (Borra de Neutralização)	49
3.1.2 Catalisadores	49
3.1.2.1 Catalisadores básicos.....	49
3.1.2.2 Catalisadores ácidos	49
3.1.3 Reagentes químicos	50
3.1.4 Obtenção da Borra de Neutralização	50
3.1.4.1 Processo de neutralização do óleo de palma	50
3.1.4.2 Desidratação.....	51
3.1.5 Caracterização Físico-Química da Borra de Neutralização.....	52
3.1.5.1 Índice de acidez	52
3.1.5.2 Índice de saponificação	53
3.1.5.3 Densidade	54
3.2 PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES.....	55
3.2.1 Catalisadores Ácidos	55
3.2.2 Catalisadores Básicos.....	55
3.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA DA ALUMINA	56
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
3.4.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG).....	59
3.4.2 Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	59
3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	60
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.4.5 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	61

3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA	62
3.5.1 Craqueamento Térmico-catalítico em Escala de Bancada	63
3.5.1.1 Aparato experimental	63
3.5.1.2 Procedimento experimental.....	64
3.5.2 Craqueamento Catalítico no Reator de Leito Fixo	66
3.5.2.1 Aparato experimental	66
3.5.2.2 Procedimento experimental.....	68
3.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMIPILOTO	69
3.6.1 Craqueamento Térmico-catalítico	70
3.6.1.1 Aparato Experimental	70
3.6.1.2 Procedimento experimental.....	71
3.6.2 Craqueamento utilizando um segundo reator catalítico de leito fixo	72
3.6.2.1 Aparato Experimental	72
3.6.2.2 Procedimento experimental.....	73
3.8.1 Aparato experimental	75
3.8.2 Procedimento experimental.....	78
3.9 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	82
3.9.1 Decantação	82
3.9.2 Filtração	82
3.10. DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	83
3.10.1 Destilação em Escala de Bancada	83
3.10.2 Destilação em Escala Piloto	84
3.11 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS	85
3.11.1 Resíduo de carbono	85
3.11.2 Corrosividade à lâmina de cobre	85
3.11.3 Ponto de Fulgor	86
3.11.4 Índice de acidez.....	86
3.11.5 Índice de saponificação	86
3.11.6 Viscosidade cinemática	87
3.11.7 Densidade	88
3.11.8 Índice de refração.....	88
3.11.9 Teor de enxofre.....	88
3.11.9 Cor e Aspecto.....	89
3.11.10 Curva de Destilação – Método da Destilação Atmosférica	89
3.12 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS.....	90
3.12.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	90

3.12.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	90
3.12.3 Cromatografia Gasosa (GC-MS).	91
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA.	93
4.1.1 Infravermelho da Borra de neutralização do óleo de palma.	94
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.	95
4.2.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	95
4.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)	96
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	97
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
4.2.5 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	100
4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x	101
4.2.7 Análise textural	103
4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA	104
4.3.1 Processo de Craqueamento utilizando um segundo Reator Catalítico de Leito Fixo	112
4.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA SEMIPILOTO	119
4.4.1 Testes de Craqueamento utilizando um segundo Reator Catalítico em de Leito Fixo	129
4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	130
4.5.1 Influência da desidratação no Craqueamento Térmico-Catalítico em Escala Piloto.	137
4.5.2 Influência da temperatura no Craqueamento Térmico-catalítico em Escala Piloto.	139
4.5.3 Influência do teor do catalisador (Na₂CO₃) no Craqueamento Térmico-catalítico em Escala Piloto.	141
4.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.	149
4.6.1 Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C)	149
4.6.2 Experimento 2 (5% de Na₂CO₃ a 440 °C)	153
4.7 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	156
4.8. DESTILAÇÃO EM ESCALA PILOTO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	169
4.9. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	176

4.10. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS.....	184
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	196
REFERÊNCIAS	200
APÊNDICES.....	215
APÊNDICE A	215
APÊNDICE B	216

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Molécula do triglicerídeo.	10
Figura 2. 2. Fruto do dendezeiro.....	12
Figura 2. 3 Reação de neutralização	14
Figura 2. 4 Fluxograma de obtenção da borra de neutralização. Fonte: (Santos, 2012). 16	
Figura 2. 5 Rendimentos das reações de craqueamento térmico. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango (DOS SANTOS, 2007).....	20
Figura 2. 6 Espectros normalizados de FT-IR do diesel de petróleo e dos produtos da fração de diesel pesado. (SANTOS, 2007).....	21
Figura 2. 7 Quantidades relativas dos produtos formados na pirólise de óleo saponificado de palma, mamona, oliva e canola. (LAPPI e ALÉN, 2011).	22
Figura 2. 8 Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.	24
Figura 2. 9 Decomposição de triglicerídeos (Chang e Wang, 1947).....	26
Figura 2. 10 Espectros de infravermelho do combustível de óleo vegetal comercial	29
Figura 2. 11 Espectro FT-IR do produto utilizando o catalisador zeólita-Y.	29
Figura 2. 12 Reação da Pirólise do Sabão de Soja.(Fonte: SUAREZ <i>et al</i> 2007).....	33
Figura 2. 13 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) de uma amostra de gasolina: (A) região de deslocamento químico de prótons alifáticos (0,5-3,3 ppm); (B) prótons olefínicos (4,6-6,0 e (C) prótons aromáticos (6,7-8,0 ppm).	46
Figura 3 1 Borra proveniente da neutralização do óleo de palma (<i>Elaeis Guineensis</i>)..	52
Figura 3 2 Fluxograma do processo de Ativação da Alumina	57
Figura 3 3 (a) Alumina ativada com solução NaOH (20%), (b) Lavagem da Alumina ativada.....	58
Figura 3 4 Unidade em Escala de Bancada	64
Figura 3 5 Unidade de craqueamento catalítico utilizando reator de leito fixo (a) com aquecimento (b) sem aquecimento.	67
Figura 3 6 Unidade de Craqueamento em Escala semipiloto.....	71
Figura 3 7 Unidade de craqueamento catalítico utilizando reator de leito fixo (a) Vista lateral (b) Vista frontal.	73
Figura 3 8 Unidade de Craqueamento em Escala Piloto	77

Figura 3 9 Seção de pré-aquecimento da Unidade de Craqueamento Piloto.....	78
Figura 3 10 Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento (MOTA, 2013).	80
Figura 3 11 Pré-tratamento dos produtos líquidos: (a) Filtração e (b) Decantação.....	83
Figura 3 12 Unidade de destilação fracionada em escala de bancada.	84
Figura 4 1 Espectro de Infravermelho da borra de Palma	94
Figura 4 2 Termograma do carbonato de sódio	95
Figura 4 3 Difratoograma do carbonato de sódio de grau comercial	96
Figura 4 4 Difratoograma da Alumina ativada quimicamente.	97
Figura 4 5 Espectro de infravermelho do carbonato de sódio	98
Figura 4 6 Espectro de infravermelho da alumina ativada	99
Figura 4 7 Microscopia eletrônica de varredura da Alumina ativada.....	100
Figura 4 8 Micrografia eletrônica de varredura do ponto marcado na análise de EDX.	101
Figura 4 9 Resultados do índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos	107
Figura 4 10 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos em escala de bancada com o uso da borra e do Na ₂ CO ₃	108
Figura 4 11 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso da borra e do CaCO ₃	109
Figura 4 12 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos da borra e do óleo de palma com o uso da Al ₂ O ₃ ativada.	111
Figura 4 13 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso do catalisador FCC.....	115
Figura 4 14 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso do catalisador alumina ativada.....	117
Figura 4 15 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso dos catalisadores HY e HZSM-5.....	118
Figura 4 16 Rendimentos dos experimentos em Escala Semipiloto.....	121
Figura 4 17 Resultados do índice de acidez dos PLOs em escala Semipiloto	122
Figura 4 18 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos da borra: (A) térmico e 10% de Na ₂ CO ₃ (B) 5% de Na ₂ CO ₃	124
Figura 4 19 Espectros de RMN de ¹³ C do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na ₂ CO ₃ a 440 °C.....	125
Figura 4 20 Espectros de RMN de ¹ H do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na ₂ CO ₃ a 440 °C.....	126
Figura 4 21 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos orgânicos do Craqueamento em escala semipiloto com o catalisador Al ₂ O ₃ ativada.....	128
Figura 4 22 Rendimento dos produtos do Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto.....	136
Figura 4 23 Espectros de Infravermelho dos Produtos líquidos orgânicos do Experimento 1 e Experimento 2.	138

Figura 4 24 Espectros de Infravermelho do Produto Líquido Orgânico do Experimento 2 e Experimento 3.....	140
Figura 4 25 Espectros de FT-IR dos Produtos Líquidos Orgânicos do Experimento 2, Experimento 4 e Experimento 5.	143
Figura 4 26 Espectros de RMN de ^{13}C do PLO do Experimento 5.	145
Figura 4 27 Espectros de RMN de ^1H do PLO do Experimento 5.	145
Figura 4 28 Espectros de RMN de ^{13}C do PLO do Experimento 2.	147
Figura 4 29 Espectros de RMN de ^1H do PLO do Experimento 2.	147
Figura 4 30 Comportamento reacional dos valores do índice de acidez, Massa do PLO, Massa da água residual e temperatura de coleta, em relação ao tempo do Experimento 5.	151
Figura 4 31 Espectros de FT-IR das amostras coletadas durante o Experimento 5 (15% Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C).	152
Figura 4 32 Comportamento reacional dos valores de: Massa do PLO, Massa da água residual e temperatura de coleta, em relação ao tempo do Experimento 2.	155
Figura 4 33 Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 2 (5% Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C).	156
Figura 4 34 Frações destiladas em Escala de bancada do Experimento 5.....	157
Figura 4 35 Rendimentos das frações em cada faixa de destilação.....	157
Figura 4 36 Curvas de destilação do Diesel de petróleo; Diesel leve e Diesel pesado da destilação em bancada do Experimento 5.	161
Figura 4 37 Curvas de destilação do Diesel de petróleo; Diesel leve e Diesel pesado da destilação em bancada do Experimento 3.	163
Figura 4 38 Espectros de FT-IR da faixa da gasolina (40-175°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.	164
Figura 4 39 Espectros de FT-IR da faixa do querosene (175-235°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.	165
Figura 4 35 Espectros de FT-IR da faixa do óleo diesel de petróleo e das faixas do diesel leve (235-305°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.....	167
Figura 4 36 Espectros de FT-IR da faixa do óleo diesel de petróleo e das faixas do diesel pesado (305-400°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.	168
Figura 4 37 Curvas de destilação da fração de gasolina (40°C-175°C) proveniente da destilação piloto do Experimento 5.	171
Figura 4 37 Rendimentos das faixas de destilação em escala piloto	172
Figura 4 38 Espectros de FT-IR das frações destiladas do Experimento 5.	173
Figura 4 39 Espectros de RMN de ^{13}C da faixa da gasolina (40-175°C) do Experimento 5 obtido da destilação em escala piloto.	174
Figura 4 40 Espectros de RMN de ^1H da faixa da gasolina (40-175°C) do Experimento 5 obtido da destilação em escala piloto.	175
Figura 4 44 Cromatograma do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3) em escala piloto. ...	177
Figura 4 45 Cromatograma do PLO do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3) em escala piloto.....	180
Figura 4 46 Cromatograma da fração de querosene obtido em escala de bancada do PLO do Experimento 5.	184

Figura 4 47 Cromatograma da fração de diesel leve obtido na destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.....	187
Figura 4 48 Cromatograma da fração de diesel pesado obtido na destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.....	190
Figura 4 49 Cromatograma da fração de gasolina obtido na destilação em escala Piloto do PLO do Experimento 5.....	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Frações típicas o petróleo.	6
Tabela 2. 2 Tipos de hidrocarbonetos no querosene.	7
Tabela 2. 3 Classificação dos biocombustíveis.	9
Tabela 2. 4 Distribuição dos ácidos graxos em alguns óleos vegetais.	11
Tabela 2. 5 Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos vegetais.	13
Tabela 2. 6 Resultados das análises dos produtos líquidos obtidos com catalisadores de molibdênio na transformação do óleo de soja em reator de leito fixo e fluxo contínuo.	31
Tabela 2. 7 Resultados das análises químicas dos produtos da reforma do óleo de soja em reator de leito fixo e fluxo contínuo com pentóxido de nióbio preparado a diferentes temperaturas.....	31
Tabela 2. 8 Resultados do Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico .	34
Tabela 2. 9 Craqueamento catalítico do óleo de palma sobre diferentes tipos de catalisadores.....	38
Tabela 2. 10. Índice de Refração á 20 °C	41
Tabela 2. 11 Faixas características das vibrações de deformação axial de compostos orgânicos no infravermelho.	45
Tabela 2. 12 Atribuições das regiões de espectros para componentes simples e grupos estruturais	47
 Tabela 3. 1 Experimentos na Unidade de Escala de Bancada	 66
Tabela 3. 2 Experimentos no Reator de leito fixo em escala de bancada.....	69
Tabela 3. 3 Experimentos na Unidade de Escala Semipiloto.	72
Tabela 3. 4 Experimentos no reator de leito fixo em escala de semipiloto	74
Tabela 3. 5Experimentos na Unidade de Escala Piloto.	81
 Tabela 4. 1 Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de palma.	93
Tabela 4. 2 Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.	101

Tabela 4. 3 Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio.....	102
Tabela 4. 4 Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) da alumina ativada.....	102
Tabela 4. 5 Resultados da análise da área superficial e distribuição da porosidade dos catalisadores.....	103
Tabela 4. 6 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em Escala de Bancada utilizando borra de neutralização e óleo de palma.....	105
Tabela 4. 7 Características físico-químicas dos Produtos líquidos orgânicos obtido em escala de bancada.....	106
Tabela 4. 8 Parâmetros operacionais do Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala de bancada.....	113
Tabela 4. 9 Características físico-químicas dos PLOs obtidos no Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala de bancada.	114
Tabela 4. 10 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em escala de semipiloto utilizando borra de neutralização.....	119
Tabela 4. 11 Características Físico-químicas dos Produtos líquidos orgânicos obtidos em escala Semipiloto.	121
Tabela 4. 12 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440 °C.	126
Tabela 4. 13 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440 °C.	127
Tabela 4. 14 Parâmetros operacionais e propriedades físico-químicas do Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala semipiloto	129
Tabela 4. 15. Condições operacionais do craqueamento da borra de neutralização do óleo de palma.....	131
Tabela 4. 16 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em escala Piloto.....	132
Tabela 4. 17 Características dos PLOs obtidos após o craqueamento termocatalítico.	133
Tabela 4. 18 Influencia da temperatura de craqueamento nos rendimentos dos experimentos.....	139
Tabela 4. 19 Influencia da porcentagem de catalisador nos rendimentos dos experimentos.....	142

Tabela 4. 20 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do Exp. 5.	146
Tabela 4. 21 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do Exp. 5.	146
Tabela 4. 22 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do Exp. 2.	148
Tabela 4. 23 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do Exp. 2.	149
Tabela 4. 24 Características das amostras coletadas no Experimento 5.....	150
Tabela 4. 25 Características das amostras coletadas no Experimento 2.....	153
Tabela 4. 26 Parâmetros físico-químicos após a destilação fracionada.	159
Tabela 4. 27 Parâmetros físico-químicos após a destilação em Escala Piloto.	169
Tabela 4. 28 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos da fração da gasolina.....	175
Tabela 4. 29 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos da fração da gasolina.....	176
Tabela 4. 30 Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3)	178
Tabela 4. 31 Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3).....	179
Tabela 4. 32 Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3) a 440 °C.....	181
Tabela 4. 33 Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3).....	183
Tabela 4. 34 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do querosene da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.	185
Tabela 4. 35 Composição dos compostos presentes na faixa do querosene da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.	186
Tabela 4. 36 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel leve da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.	188
Tabela 4. 37 Composição dos compostos presentes na faixa do diesel leve da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.	189
Tabela 4. 38 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel pesado da destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.	191

Tabela 4. 39 Composição dos compostos presentes na faixa do diesel pesado da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.....	192
Tabela 4. 40 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de gasolina da destilação em escala piloto do PLO do Experimento 5.....	194
Tabela 4. 41 Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina da destilação piloto do PLO do Experimento 5.....	195

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas na produção de energia no Brasil e no mundo (SUAREZ et al., 2009).

O estudo do uso de biomassa como fontes alternativas de energia tem-se intensificado em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. Esses fatores contribuem no incentivo das pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, do mesmo modo podem promover um possível desenvolvimento econômico social de regiões isoladas no Brasil.(SUAREZ, 2007).

Uma grande problemática do setor agroindustrial refere-se a grande quantidade de resíduos gerados, dentre os quais a borra de neutralização obtida na etapa de refino dos óleos vegetais. (SWERN, 1982). A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Os sabões de sódio são formados durante o primeiro refino do óleo bruto através da reação de neutralização para extração dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Esses sabões e a maioria dos materiais não oleosos são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra alcalina (DOWD, 1998).

A borra é uma emulsão aquosa alcalina de lipídeos que contém cerca de 50% de água, com ácidos graxos livres, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos não polares. A borra de refino é gerada a uma taxa aproximada de 6% do volume de refino do óleo cru. (HAAS, 2005).

Ao levar em consideração o baixo valor agregado da borra de neutralização, assim como o caráter ambiental na destinação final deste resíduo, pode-se viabilizar a borra com uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis através do processo de craqueamento, permitindo a transformação dos sabões de sódio da borra em misturas de hidrocarbonetos.

Os biocombustíveis são produzidos a partir de fontes de energia renováveis, entre os quais, destaca-se a cana-de-açúcar, milho, soja, mamona, palma, biomassa florestal; (RATTON, 2012). Os biocombustíveis produzem menos gases do efeito estufa do que os combustíveis fósseis (LAPPAS *et al.*, 2011), todos possuem níveis

insignificante de enxofre e muitos possuem baixo teor de nitrogênio (DEMIRBAS, 2008).

Dentre as várias rotas para a produção de biocombustíveis, tais como a obtenção de hidrocarbonetos a partir de óleos vegetais destaca-se o craqueamento térmico e termocatalítico. Essa rota apresenta ainda a vantagem de permitir o uso de insumos residuais de baixa pureza e baixo custo (SUAREZ et al., 2009).

O craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. (QUIRINO, 2006; SUAREZ *et al.*, 2007; WIGGERS, 2009). Ao atingir a temperatura próxima a 400 °C, a maioria dos óleos vegetais, resíduos orgânicos e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original da matéria em prima em questão (QUIRINO, 2006).

O craqueamento catalítico de triglicerídeos representa um método alternativo de produção de biocombustíveis. Esse método apresenta vantagens significativas em detrimento à transesterificação, incluindo baixos custos de processamento, produto compatível com motores atuais e flexibilidade nas matérias-primas. (JUNMING *et al.*, 2010). Neste sentido cabe também incluir a borra como um insumo residual de baixa pureza e baixo. Além disso, o uso de catalisadores no processo de craqueamento térmico visa melhorar o rendimento e a qualidade dos biocombustíveis produzidos (BRIDGWATER, 1996).

Neste contexto este trabalho, propõe-se a investigar o processo de craqueamento termico-catalítico da borra de neutralização. Inicialmente foram realizados experimentos com a borra de neutralização e com óleo de palma na escala de Bancada e, posteriormente foram realizados experimentos com a borra de neutralização na escala Semipiloto, utilizando como catalisadores (carbonato de sódio e alumina ativada quimicamente), enquanto na escala Piloto foram realizados experimentos térmico-catalítico da borra de neutralização com carbonato de sódio. Além disso, foi realizada a destilação do produto líquido orgânico (PLO) obtido em escala Piloto, visando separá-los em diferentes frações do processo de fracionamento do petróleo. Todos os produtos obtidos foram submetidos às caracterizações físico-químicas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.2 Objetivo Geral

Investigar o processo de Craqueamento Térmico-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em diferentes escalas de produção.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química do óleo de palma e da Borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*);
- Investigar o processo de Craqueamento Térmico-catalítico nas escalas de Bancada, Semipiloto e Piloto;
- Testar o processo de Craqueamento Catalítico em um segundo reator de leito fixo nas escalas de Bancada e Semipiloto;
- Investigar a influência das variáveis do processo: Temperatura, Desidratação da matéria-prima e teor de catalisador na eficiência dos processos;
- Investigar a influência das variáveis: tipo e teor de catalisador no processo de Craqueamento Catalítico em um segundo reator de leito fixo nas escalas de Bancada e Semipiloto.
- Realizar a caracterização Físico-química dos produtos líquidos obtidos nos processos de Craqueamento Térmico-catalítico;
- Investigar o comportamento reacional do processo reacional na escala Piloto;
- Realizar o processo de destilação em escala de Bancada e Piloto do Produto Líquido Orgânico do Craqueamento realizado na unidade piloto;
- Realizar a caracterização das frações destiladas nas diferentes escalas;
- Comparar a qualidade do biocombustível obtido, assim como das frações obtidas com os padrões especificados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

1.2 ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TRABALHO

Esse trabalho é composto pelos seguintes capítulos:

Capítulo 1 – Introdução: apresentação, objetivos e organização estrutural do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: apresenta uma revisão que aborda as energias renováveis, energias não renováveis, biocombustíveis e o processo de Craqueamento Térmico-catalítico.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos: contemplam a descrição dos equipamentos utilizados e os procedimentos experimentais para as três unidades (Bancada, Semipiloto e piloto) nos processos de craqueamento Térmico-catalítico. Neste capítulo também é descrito o processo de destilação do produto líquido orgânico, assim a descrição dos métodos empregados nas caracterizações da matéria primas e dos produtos líquidos obtidos.

Capítulo 4 - Resultados e as Discussões: aborda os resultados e discussões sobre os experimentos de Craqueamento Térmico-catalítico e a caracterização dos produtos obtidos.

Capítulo 5 – Conclusões: apresenta as conclusões referentes ao presente trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PETRÓLEO

O petróleo é uma matéria prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6000 produtos. Gasolina, querosene de avião (QAV), gás de cozinha (GLP), diesel, solventes, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, e até mesmo energia elétrica são exemplos de produto oriundo do petróleo (PASSOS et al., 1999).

Os petróleos são líquidos naturais oleosos, com coloração variando desde amarelo até negro, sendo ainda constituídos essencialmente de hidrocarbonetos das séries parafínicas, aromáticos, naftênicos e derivados oxigenados, sulfurados ou nitrogenados. As impurezas encontradas no petróleo são água e materiais inorgânicos (HILSDORF et al., 2010).

O petróleo (também chamado óleo cru) é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (substâncias compostas somente por átomos de carbono e de hidrogênio), contaminantes orgânicos e impurezas (água, sais e sedimentos) (PASSOS et al., 1999).

2.1.1 Derivados do Petróleo

Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades, contudo a quantidade relativa de cada hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas (SZKLO e ULLER, 2008). O petróleo pode ainda ser caracterizado como uma emulsão constituída por componentes no estado líquido, no qual estão dispersos os componentes gasosos e sólidos. Os outros constituintes do petróleo ocorrem, normalmente, na forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos (N, O, S). Há ainda metais e sais de ácidos orgânicos (SZKLO e ULLER, 2008).

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados são também denominados de alcanos ou parafinas. Os hidrocarbonetos parafínicos que apresentam ramificações são denominados de isoparafinas ou isoalcanos. Os hidrocarbonetos insaturados são também denominados

de olefinas (THOMAS et al., 2004). Os compostos olefínicos são encontrados em muita pequena quantidade devido a sua alta reatividade (PASSOS et al., 1999). Na indústria do petróleo, os aromáticos são conhecidos como naftênicos.

Outra forma de caracterizar o petróleo é quantificar os compostos de acordo com a faixa de temperatura em que esses entram em ebulição. Utilizando-se um processo físico (destilação), podem-se separar os componentes do petróleo (PASSOS et al., 1999). A Tabela 2.1 apresenta as frações típicas obtidas do petróleo.

Tabela 2. 1 Frações típicas o petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás liquefeito de Petróleo - GLP	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível engarrafado de uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos.
Gásleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizante.

Fonte: SZKLO e ULLER, 2008.

2.1.1.1. Gasolina.

Gasolina é uma mistura complexa de centena de hidrocarbonetos que variam por classe: parafínicos, olefínicos, naftênicos, compostos cíclicos e aromáticos e, em cada classe por tamanho. Esta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor. A gasolina é também produzida para atender os limites das especificações e da regulação local, e não exatamente para alcançar uma composição específica de hidrocarbonetos. (SZKLO e ULLER, 2012).

A composição básica de uma de suas frações mais importantes, a gasolina, está descrita a seguir (ZHU et al., 1999):

- a) alcanos: são os hidrocarbonetos saturados, também conhecidos como parafinas (cadeia linear) e isoparafinas (cadeia ramificada);
- b) ciclanos: são os hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica, também conhecida como naftênicos;
- c) aromáticos: hidrocarbonetos ligados em anel aromático ou benzênico;
- d) alcenos: são os hidrocarbonetos insaturados (de dupla ligação), também denominados olefinas;
- e) oxigenados: compostos contendo o heteroátomo oxigênio.

2.1.1.2. Querosene

O querosene de aviação é o combustível constituído de hidrocarbonetos, sendo os principais as parafinas, os naftênicos, os aromáticos, e as olefinas, e em concentrações muito baixas os compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Cada molécula de hidrocarboneto tem entre 9 e 16 átomos de carbono, e possui faixa de destilação de 130 a 300 °C (ASTM D-86). As faixas típicas de participação dos hidrocarbonetos no querosene estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 Tipos de hidrocarbonetos no querosene.

Tipos de hidrocarbonetos	Volume (%)
Parafinas (alcanos)	33-61
Naftênicos	33-45
Aromáticos	12-25
Olefinas (alcenos)	0,5-5

Fonte: (CAMOLESI, 2009).

A concentração de compostos de enxofre e de nitrogênio depende do tipo de petróleo dos processos de tratamento utilizados. O querosene de aviação é obtido através do fracionamento do petróleo em uma unidade de destilação atmosférica. De forma simplificada, o equipamento principal desta unidade é uma torre de destilação. Também neste processo de destilação são feitas retificações e ajustes para adequar o produto às características do ponto de fulgor e ponto de congelamento (DIVYA e MISHRA, 2007).

2.1.1.3. Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo amplamente utilizado em veículos de elevada potência (BRAUN et al., 2003). Ele é constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos) e aromáticos, que destilam na faixa de temperatura de 130 a 380 °C (MENEZES et al., 2006). A distribuição relativa dos hidrocarbonetos neste combustível depende do processo de estocagem e do esquema de processamento do combustível, visto que nas refinarias, para suprir a demanda no mercado, há uma variação na composição de hidrocarbonetos em função da estação do ano. Assim, quando o clima está mais frio, as refinarias incluem um teor maior de componentes com baixa faixa de temperatura de ebulição e um teor maior de componentes com elevada faixa de temperatura de ebulição para estações mais quentes (SPEIGHT, 2006).

Dentre os constituintes do óleo diesel, os hidrocarbonetos saturados de cadeias longas de alcanos de C₁₀ a C₂₀ são os majoritários, com faixas de temperatura de ebulição variando de 174 a 344 °C (SPEIGHT, 2006).

Os teores de componentes naftênicos dependem da natureza do óleo cru e das misturas estocadas, bem como dos parâmetros de processamento. Os compostos aromáticos presentes no óleo diesel incluem os alquilbenzenos, indanos, naftalenos, tetralenos, bifenís, acenaftenos, fenantrenos, crisenos e pirenos (SPEIGHT, 2006), sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno. Além destes três tipos de hidrocarbonetos, que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogênio, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

2.2 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Atualmente o setor de transporte é quase totalmente dependente de fonte fóssil, em particular os combustíveis à base do petróleo, tais como gasolina, diesel, gás liquefeito de petróleo e gás natural comprimido. No entanto, as preocupações especiais são os combustíveis líquidos para utilização em automóveis. Por isso, há um grande interesse recente em aprender mais sobre a obtenção de combustíveis líquidos a partir de fontes não fósseis (DERMIBAS, 2011).

Nesse contexto que outras formas de energia, principalmente renováveis, estão sendo estudadas e desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os impactos ambientais causados durante as etapas da produção energética, desde a matéria-prima até o consumidor final (ARBAIN e SALIMON, 2011).

Biocombustível é uma fonte renovável de energia produzida a partir matéria prima naturais (DERMIBAS, 2011). Esses biocombustíveis têm sido comparados aos combustíveis fósseis e os resultados mostram concordância parcial com as especificações de combustíveis fósseis (GÓMEZ et al., 2013).

A utilização de uma fonte renovável de energia contribui na redução da emissão dos gases do efeito estufa, como o CO₂. Esses gases são essenciais para a manutenção da estabilidade do clima e dos ecossistemas terrestres, sendo responsáveis por terem a capacidade de reter o calor na atmosfera. Deste modo o uso de biocombustíveis permite que o ciclo curto do carbono seja completo, no qual o CO₂ é absorvido no processo de crescimento das plantas e liberado na combustão do biocombustível no motor (BARRETO, 2009).

Os Biocombustíveis podem ser classificados com base em suas tecnologias de produção: Primeira geração de biocombustíveis; segunda geração de biocombustíveis; terceira geração de biocombustíveis, e quarta geração de biocombustíveis. A classificação dos biocombustíveis com base nas suas tecnologias de geração são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3 Classificação dos biocombustíveis.

Geração	Matéria prima	Exemplos
Primeira geração de biocombustíveis	Açúcar, amido, óleos vegetais ou gorduras animais.	Bioálcool, óleo vegetal, biodiesel, bio-syngás, biogás
Segunda geração de biocombustíveis	Culturas não alimentares, palha de trigo, milho, madeira, resíduos sólidos,	Bioálcoois, bio-óleo, bio-DMF, biohidrogênio.
Terceira geração de biocombustíveis	Algas	Diesel Fischer-Tropch, óleo vegetal, biodiesel
Quarta geração de biocombustíveis	Óleo vegetal, biodiesel.	Biogasolina

Fonte: (DERMIBAS, 2011)

2.2.1 Óleos Vegetais

Quimicamente, óleos e gorduras são uma combinação de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, possuindo mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas em menor quantidade (GUNSTONE, 2004).

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e a molécula de triacilglicerol. Qualquer ácido graxo não ligado a uma molécula de Glicerol é dito ácido graxo livre (LAWSON, 1985). A Figura 2.1 ilustra a formação de um triglicerídeo a partir dos ácidos carboxílicos e glicerol.

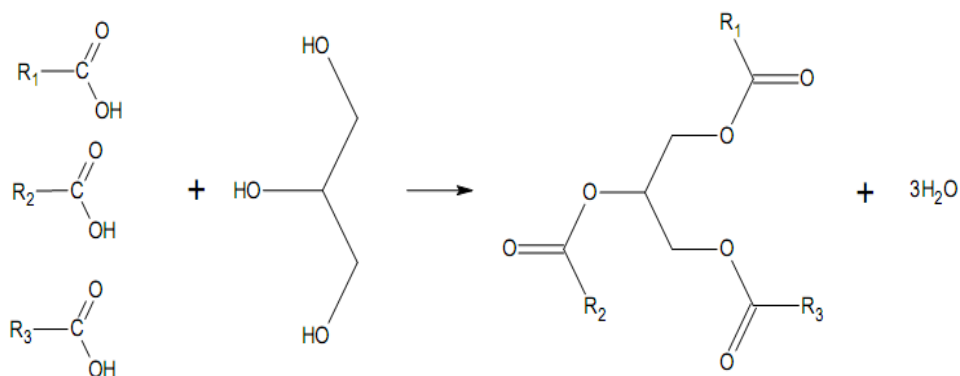


Figura 2. 1 Molécula do triglicerídeo.

Os óleos encontram-se no estado líquido. As propriedades dos óleos são, em sua maioria, determinadas pela composição em ácidos graxos e pela extensão da saturação ou insaturação presente. Estes aspectos são identificados pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações (O'BRIEN, 1998).

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 (MORETO e FETT, 1998). Os ácidos graxos mais encontrados na composição química dos óleos vegetais são o ácido palmítico, oleico e linoléico. A Tabela 2.4 apresenta a composição química dos principais ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais.

Tabela 2. 4 Distribuição dos ácidos graxos em alguns óleos vegetais.

Óleo vegetal	Composição em ácidos graxos (% em massa)							
	Láurico 12:00	Mirístico 14:00	Palmítico 16:00	Estearico 18:00	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Linolênico 18:3	Outros Ácidos graxos
Babaçu	44 – 45	15– 16,5	5,8 – 8,5	2,5–5,5	12–16	1,4 – 2,8	-	4,1–4,8
Mamona	-	-	0,8-1,1 0	0,7-1,0	2,0–3,3	4,1 – 4,7	0,5 – 0,7	(89)
Coco	44 – 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1-3	5 – 8,2	1,0 – 2,6	-	7,8 – 9,5
Milho	-	-	7	3	43	39	-	-
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-	-
Linhaça	-		6	4	13 – 37	5 – 23	26 – 58	-
Oliva	-	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	-	-
Palma	-	0,6 – 2,4	32 – 45	4,0–6,3	38 – 53	6 – 12	-	2,7 – 4,3
Amendoin	-	0,5	6 – 11,4	3 – 6	42,3-61	13 – 33,5	-	3 – 3,5
Colza	-	1,5	1 – 4,7	1,0 – 3,5	13–38	9,5 – 22	1– 10	40 – 60
Soja	-	-	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5– 31	49 – 51,5	2 – 10,5	-
Girassol	-	-	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14–43	44 – 68	-	-

Fonte: GUNSTONE et al., 1994.

Assim como o seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam características que os diferenciam como combustíveis sustentáveis, tais como: a ausência de enxofre na sua composição química; a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002).

2.2.1.1 Óleo de Palma

O dendê (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira de origem africana que chegou ao Brasil no século XVI e se adaptou no litoral do sul da Bahia. Na região Norte, o primeiro plantio comercial verificou-se no município de Benevides, no estado do Pará, em 1968. É uma cultura permanente com produção contínua ao longo do ano, sem problemas de sazonalidade. O tempo de vida útil, do ponto de vista econômico, é de 25 anos. Dentre as oleaginosas cultivadas, o dendê é a que apresenta maior produtividade em todo mundo, com rendimento entre 4 a 6 t de óleo por hectare correspondendo a 1,5

vezes a produtividade do óleo de coco, a 2 vezes a do óleo de oliva e mais do que 10 vezes a do óleo de soja. Dos seus frutos são extraídos dois tipos de óleo: Óleo de palma (retirado da polpa ou mesocarpo) e Óleo de palmiste, (obtido da amêndoa ou endosperma) (SUFRAMA, 2003).



Figura 2. 2. Fruto do dendezeiro

O óleo de palma contém proporções quase iguais de ácidos graxos saturados, palmítico com teor de 44% e o esteárico com teor de 4%, e ácidos graxos insaturados, contendo ácido oleico com teor de 39% e 10% de linoleico (GUNSTONE, 2004).

O óleo de palma com uma faixa de fusão de 21-27 °C pode ser cristalizada para a obtenção do sólido (estearina de palma correspondendo a 25-35% e fusão entre 48-50 °C) e frações líquidas (oleína de palma correspondendo a 65-70 % e fusão entre 18-20°C), desse modo, estendendo a utilidade deste óleo (GUNSTONE, 2004). A Tabela 2.5 apresenta as propriedades físicas do óleo de palma.

Tabela 2. 5 Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos vegetais.

Índices	Unidades	Óleo de palma
		Valores de Referência
Peso específico (50 °C/20 °C)	g/cm ³	0,891 - 0,899
Índice de refração	-	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	g I ₂ /100 g	50 - 60
Índice de saponificação	mg KOH/g	190 - 209
Matéria insaponificável	%	< 1,2
Acidez, óleo bruto	g ác. oleico/100 g	< 5,0
Índice de peróxido	meq/kg	< 10
Ponto de fusão	°C	33 - 40

Fonte: ANVISA, 1999.

2.2.1.2 Refino dos óleos vegetais

Alguns óleos brutos apresentam teores de AGL mais elevados, devido à hidrólise enzimática ou más condições durante transporte e/ou armazenamento dos grãos (RESENDE, 2009). Os AGL podem ser eliminados tanto quimicamente, quanto fisicamente (DENISE, 1996).

Os óleos brutos ou não refinados extraídos de oleaginosas genericamente consiste de ácidos graxos livres (AGL), mono-, di-, e triglicerídeos, fosfatídeos, pigmentos, tocoferóis, esteróis, glicerol, hidrocarbonetos, vitaminas fragmentos de proteínas, vestígios de metais, glicolipídios, pesticidas e materiais resinosos e mucilaginosos entre outros (DUMONT e NARINE, 2007).

Refino é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos. Tem como objetivo remover as impurezas presentes nos óleos, tais como: ácidos graxos livres (AGL), fosfatídeos, pigmentos e traços de metais (TRUJILLO-QUIJANO, 1997).

O processo de refino de óleos vegetais brutos envolve, de maneira geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos AGL (desacidificação) é uma das etapas mais importante do processo de refino, pois nessa operação pode ocorrer o arraste de óleo neutro, resultando em um efeito significativo no custo do processo (HAMM, 1983).

Além da remoção dos ácidos graxos livres, os processos de refino visam a remoção de fosfolipídeos, pigmentos, ceras e traços de metais. Entretanto a permanência no óleo refinado de algumas substâncias tais como esteróis, tocoferóis e tocotrienóis é

altamente desejável devido a suas características antioxidantes e com valor de vitamina (KIM et al.1985). O mais conhecido e largamente utilizado no processo de refino químico é o processo da soda cáustica (DUMONT e NARINE, 2007).

O refino químico consiste na utilização de hidróxido de sódio para neutralização durante a etapa de desacidificação do óleo, ocasionando a conversão de AGL em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. A perda de óleo neutro (principalmente em óleos com alto teor de AGL) devido à saponificação e ao arraste mecânico do mesmo na emulsão é uma das desvantagens encontradas no refino químico (RESENDE, 2009). A borra pode conter quase 50% do seu peso em óleo neutro (DUMONT e NARINE, 2007). Apesar de ter várias desvantagens, o refino químico ainda é usado em muitas indústrias devido à redução bem sucedida do teor de ácidos graxos livres (AGL) para o nível desejado (DUMONT e NARINE, 2007).

Os sabões são insolúveis no óleo na temperatura de operação. A temperatura de operação pode variar de 50 a 90 °C dependendo da composição do óleo e do álcali utilizado (ANTONIASSI et al., 1998).

A reação da solução alcalina com ácidos graxos leva à formação de sabões (Figura 2.3). A borra produzida é então separada continuamente do óleo neutralizado por centrifugação (DUMONT e NARINE, 2007).

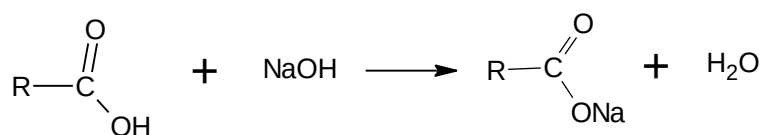


Figura 2. 3 Reação de neutralização

Uma quantidade significativa de subprodutos, tais como: borra, destilados desodorizado e água ácida são produzidos a partir dos processos de refino de óleo bruto e, ainda estes subprodutos são potencialmente prejudiciais para o ambiente (DUMONT e NARINE, 2007).

2.2.2 Borra de neutralização do Óleo de Palma

A borra é constituída por sais de sódio, de ácidos graxos e outras substâncias como água, triacilgliceróis, fosfolipídeos, matéria insaponificável, produtos de degradação e outros materiais não oleosos incorporados ao sabão (PARK et al. 2008;

SANTOS, 2012) como proteínas e carboidratos (JOHANSEN et al., 1996). É um material complexo e heterogêneo, difícil de manusear e analisar. Na temperatura ambiente apresenta uma consistência que varia de aquoso ou oleoso para pastoso ou firme. Quando exposta ao ar, a borra perde umidade rapidamente e pode ser instável a temperaturas elevadas devido a presença de resíduos alcalinos, portanto deve ser armazenada congelada para limitar as alterações (DOWD, 1998). As propriedades físico-químicas da borra tendem a mudar com o tipo da fonte do óleo vegetal, o processamento das sementes, e as condições de manuseio e armazenagem (DUMONT e NARINE, 2007). A borra apresenta geralmente de 5 a 10% da massa de óleo bruto, porém maiores valores são obtidos se o óleo possuir alta concentração de ácidos graxos livres (DOWD, 1996).

A indústria de biodiesel é uma fonte de obtenção deste subproduto devido à necessidade de remoção dos ácidos graxos livres durante a preparação da matéria prima (PARENTE, 2003). A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Os sabões de sódio são formados durante o primeiro refino do óleo bruto através da reação de neutralização para extração dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Esses sabões e a maioria dos materiais não oleosos são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra alcalina (DOWD, 1998). As borras neutralizadas podem ser empregadas diretamente na fabricação de sabões (SANTOS, 2012).

A Figura 2.4 apresenta o fluxograma para a obtenção da borra de neutralização de óleo vegetal.

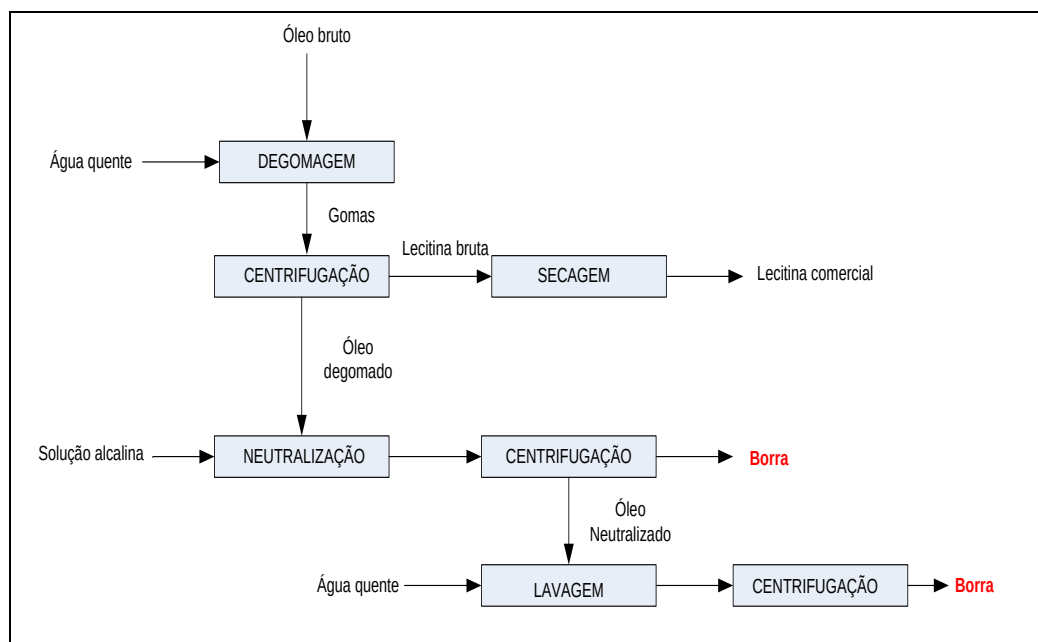


Figura 2. 4 Fluxograma de obtenção da borra de neutralização. Fonte: (Santos, 2012).

Pesquisas na área de bioenergia cada vez mais têm alta relevância para o País, pois se estima que cerca de 440 milhões de toneladas de resíduos e subprodutos agroindustriais, agrícolas e animais são gerados anualmente. No entanto, apenas uma pequena fração destes, em torno de 5 a 8%, é bem aproveitada no Brasil, enquanto esse aproveitamento chega a 36% em outros países (FERNANDES et al., 2012).

2.2.3 Histórico dos Biocombustíveis

A crise do petróleo nos anos setenta, esgotamento das reservas, questão de escassez nacional, incerteza de preço, e crescimento da preocupação ambiental sobre a combustão de combustíveis fósseis ressaltam um assunto principal associado com o uso frequente de petróleo em nossa sociedade (MAHER e BRESSLER, 2007). Desde a primeira crise do petróleo em 1974-1975, muitos estudos sobre a conversão termo-química de materiais triglicéridos têm sido relatados e os seus resultados indicam a viabilidade técnica para produzir combustíveis líquidos comparáveis aos combustíveis fósseis (XU et al. 2013).

O aumento dos preços mundiais do petróleo levou a um aumento acentuado na produção de biocombustíveis em todo o mundo. Algumas commodities, como milho,

cana-de-açúcar, e óleo vegetal podem ser usados tanto como alimentos, rações ou para produzir biocombustíveis. Além disso, as questões de instabilidade climática e a poluição, e o agravamento da pobreza em áreas rurais e agrícolas, tem impulsionando os governos a estabelecer incentivos poderosos para o uso desses combustíveis (DERMIBAS, 2011).

No cenário mundial de biocombustíveis o Brasil tem papel de destaque devido ao Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, implementado no país na década de 1970 com a finalidade de abastecer com etanol veículos movido normalmente à gasolina. Já as pesquisas com o biodiesel, no Brasil, vêm desde o ano de 1980 com a primeira patente brasileira para produção de biodiesel por transesterificação (HOLANDA, 2004). Contudo, no Brasil, como nos outros países, ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna na década de 40 (SUAREZ *et al.*, 2007). Além disso, o grupo de catálise do Instituto Militar de Engenharia IME/RJ desenvolve pesquisas de fontes renováveis de combustível desde 1979, estas pesquisas sobre produção de biocombustíveis via rota de craqueamento de óleos vegetais foram iniciadas com óleo de soja, em um reator designado de contato a vapor. Nestas pesquisas também foi utilizado catalisadores ácidos como alumina e sílica-alumina e básicos como o MgO (GONZALES *et al.* 2003).

2.2.3.1 Biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais.

A utilização de óleos vegetais como combustível remonta ao final do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou nos seus ensaios petróleo e óleo de amendoim como combustível. Entre as décadas de 30 e 40 do século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores com ciclo diesel, mas as suas aplicações ficaram reduzidas a situações de emergência, como as de guerra (Ma *et al.*, 1999).

A primeira constatação experimental da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triglicerídeos) foi feita em 1888 com as pesquisas desenvolvidas por Engler e Seidner sobre o craqueamento térmico de óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm (GONZALES *et al.* 2003). Em 1921, Mailhe e Kobayashi publicaram os primeiros trabalhos empregando catalisadores para auxiliar na transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos.

Estes catalisadores usados por ambos os pesquisadores são essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregadas argilas naturais, alumina, cloretos de zinco e de alumínio (GONZALES *et al.* 2003).

O desenvolvimento global de soluções em energia renovável está cada vez mais acelerado, sendo ainda conduzido por uma variedade de razões sócio-econômico e ambiental. Plataformas de tecnologia para a conversão de biomassa em energia, combustíveis, produtos químicos e uma série de outros bioprodutos tem sido desenvolvidos com focus em demonstrar novas rotas químicas e termoquímicas (ASOMANING *et al.*, 2014).

Fatores políticos e econômicos durante as últimas três décadas resultaram em um interesse renovado em pirólises de óleos vegetais para produção de combustível. (MAHER e BRESSLER, 2007).

Combustível a partir da biomassa compreende a maior energia renovável explorada globalmente. De baixo custo, processos de alta capacidade para a conversão de biomassa abundantemente disponível em biocombustíveis líquidos são essenciais para reduzir a dependência de fontes de petróleo, ampliando a utilização de processos neutros em carbono, e aumentando a renda rural. Os custos de produção dos biocombustíveis podem variar amplamente pela matéria-prima, processo de conversão, escala de produção e região (DERMIBAS, 2011).

Dentre os diversos produtos naturais, os triglicerídeos (óleos vegetais) constituem a fonte renovável promissora para a obtenção de combustíveis líquidos similares ao óleo diesel (ASOMANING *et al.*, 2014), Além do elevado poder calorífico, os óleos vegetais detêm qualidades interessantes do ponto de vista ambiental, como a biodegradabilidade e a baixa quantidade de enxofre em sua composição, além do que sua produção industrial não gera substâncias potencialmente danosas ao meio ambiente.

Os óleos vegetais são uma fonte de energia renovável e potencialmente inesgotável com potencial energético próximo do combustível diesel (DERMIBAS, 2011).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos mostram que a combustão direta desses óleos conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas (RINALDI *et al.*, 2007).

O uso dos óleos vegetais puros ou em misturas com o óleo diesel, geram uma variedade de problemas resultantes de sua combustão incompleta, a qual está relacionada a seus números de cetanos geralmente mais baixos que o óleo diesel, suas altas massas moleculares e viscosidades (BRUNETTI, 2013).

Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta, ainda reduz a lubrificação devido à polimerização, provoca obstrução dos filtros de óleo e do sistema de injeção, emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI et al., 2007).

Problemas associados com as características mais polares do óleo vegetal e biodiesel, em comparação com o diesel convencional tem dado origem a estudos para o craqueamento de lípidos (óleo vegetal/gordura animal) em hidrocarbonetos apolares para serem utilizados como uma base para commodities de combustíveis ou produtos químicos (NAG, 2008). Neste contexto dois processos foram desenvolvidos para a obtenção de biocombustível a partir de óleos vegetais: A Transesterificação e o Craqueamento Térmico e/ou Catalítico (SUAREZ et al., 2007).

Diante das diversas fontes de óleos e gorduras com potencial para produzir um combustível que venha a substituir parcial ou totalmente o diesel fóssil, deve-se ter clareza que três aspectos possam ser atendidos: viabilidade técnica e econômica para a produção e obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender à demanda pelo biocombustível; viabilidade técnica e econômica para transformá-lo em biocombustível; e, garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários (SUAREZ, 2009).

2.2.3.2 Biocombustíveis produzidos a partir da borra de neutralização de óleos vegetais.

Alguns estudos foram conduzidos sobre o craqueamento térmico de sais de ácidos graxos ou sabões de vários óleos (CHANG e WAN, 1947; DERMIDAS, 2002). Em 1947, o craqueamento térmico em grande escala de sabão de cálcio do óleo de tungue foi relatado por Chang e Wan (1947), no qual o óleo de tungue foi saponificado com óxido de cálcio, e o sabão de cálcio produzido foi craqueado termicamente obtendo uma fração de combustível diesel e pequenas quantidades de gasolina e querosene.

Fortes e Baugh (1994) também desenvolveram um método para analisar sabão de cálcio pirolisado para frações de hidrocarbonetos, cetona e frações de aldeídos. Eles

encontraram isso aparte da presença de alguma cetona, a fase orgânica do pirolisado teve composição semelhante a combustível do diesel.

Dos Santos (2007) investigou o craqueamento térmico no reator de escala de bancada, utilizando três tipos de matéria prima (borra de soja, sebo de boi e gordura de frango) até a temperatura máxima de 350°C. Todas as amostras apresentaram rendimentos de até 56 % em combustíveis líquidos como mostra a Figura 2.5.

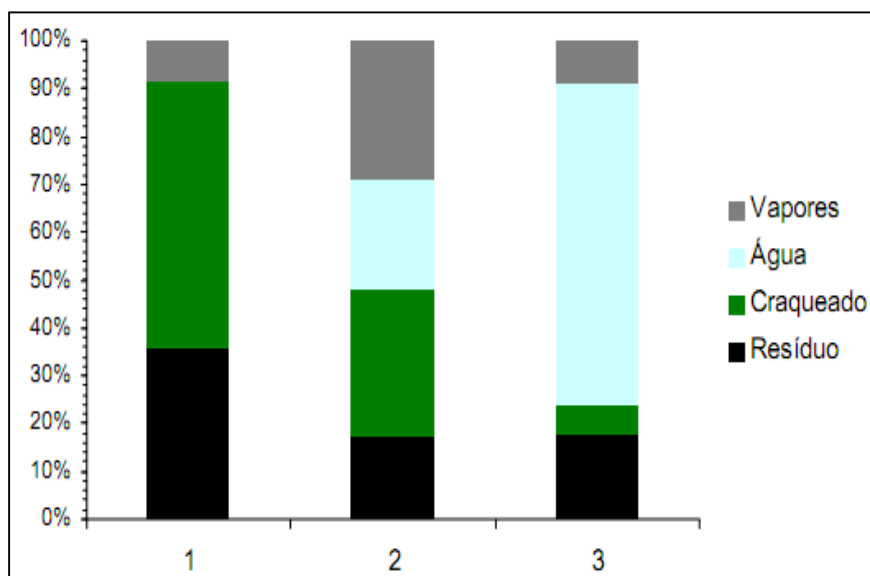


Figura 2. 5 Rendimentos das reações de craqueamento térmico. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango (DOS SANTOS, 2007).

Na análise da destilação dos produtos líquidos dos experimentos citados acima foram coletadas quatro diferentes frações nas seguintes faixas de temperatura de destilação: $DT < 80^{\circ}\text{C}$; $80^{\circ}\text{C} \leq DT < 140^{\circ}\text{C}$; $140^{\circ}\text{C} \leq DT < 200^{\circ}\text{C}$ e acima de 200°C (fração de diesel pesado), onde o rendimento na fração semelhante ao diesel para o produto obtido do craqueamento da borra de soja foi de 56%. As frações correspondentes à temperatura acima de 200°C (fração de diesel pesado) foram analisadas via espectros de infravermelho (Figura 2.6), sendo visualizados picos indicativos da presença de alifáticos, de alcenos e de ácidos graxos livres para os produtos obtidos a partir do sebo e da gordura de frango, enquanto o espectro da fração acima de 200°C da borra de soja praticamente não apresenta a banda característica de compostos ácidos (1711 cm^{-1}). Resultados de cromatografia confirmam a presença de grande quantidade de hidrocarbonetos com estruturas com cadeias variando de 12 a 20 átomos de carbono e inexistência de ácidos carboxílicos nas frações de diesel para a borra de soja.

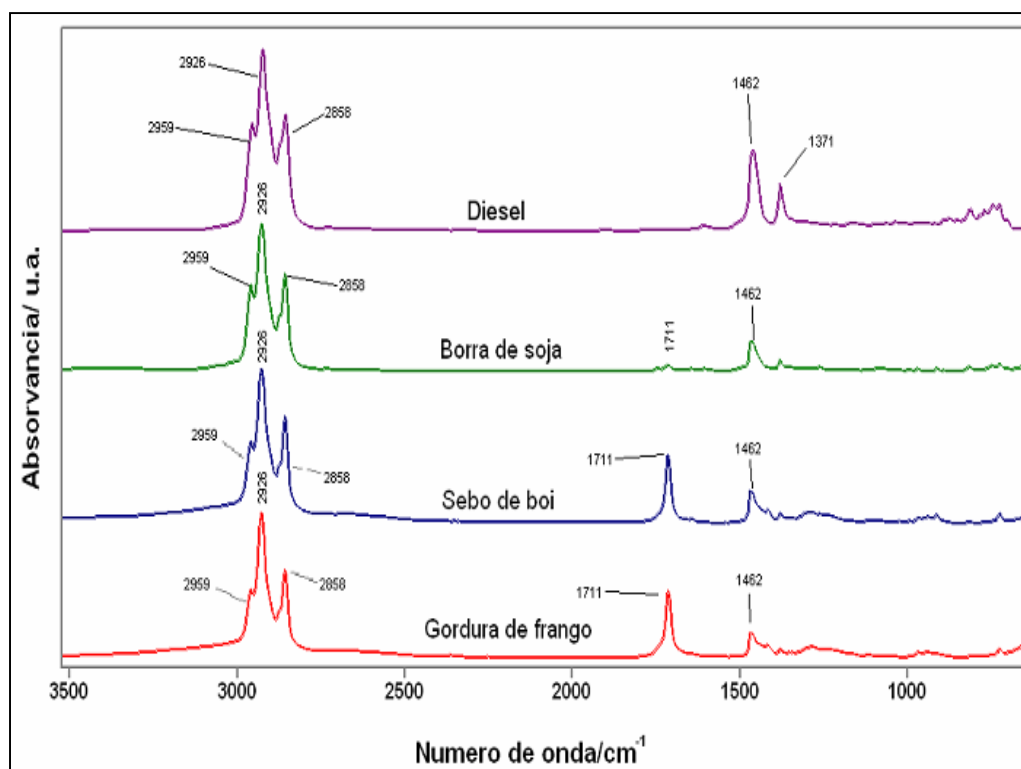


Figura 2. 6 Espectros normalizados de FT-IR do diesel de petróleo e dos produtos da fração de diesel pesado. (SANTOS, 2007).

Lappi e Alén (2011) estudaram o comportamento de sais de sódio derivados dos óleos de palma, canola, oliva e mamona na pirólise rápida a 750°C e tempo de residência de 20 s. Os produtos foram analisados por cromatográfica gasosa com detecção de ionização de massa seletiva e chama (Py-GC/MSD e FID). Os produtos líquidos da pirólise de óleos saponificados de palma, oliva e canola obtidos pelos autores (Figura 2.7) foram principalmente alcanos (até C₁₇) e alcenos lineares (até C₁₉). Estes hidrocarbonetos são semelhantes às frações derivadas do petróleo com intervalo de ebulição como a gasolina (C₄-C₁₀) e gasóleo (C₁₁-C₂₂). No entanto, o óleo saponificado de mamona obteve uma quantidade significativa de produtos oxigenados indesejados (por exemplo, cetonas e fenóis), indicando que o óleo de mamona, provavelmente por apresentar grandes quantidades do ácido ricinoléico, não é uma boa escolha de matéria-prima para o craqueamento.

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

estavam presentes em menor quantidade. No entanto, devido à sua saturação (devida a uma quantidade significativa de ácido palmítico saturado - C₁₆), o pirolisado de sabão de óleo de palma teve um menor teor relativo de compostos aromáticos e alcadienos. Esses resultados mostram que a formação destes produtos depende do grau de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos.

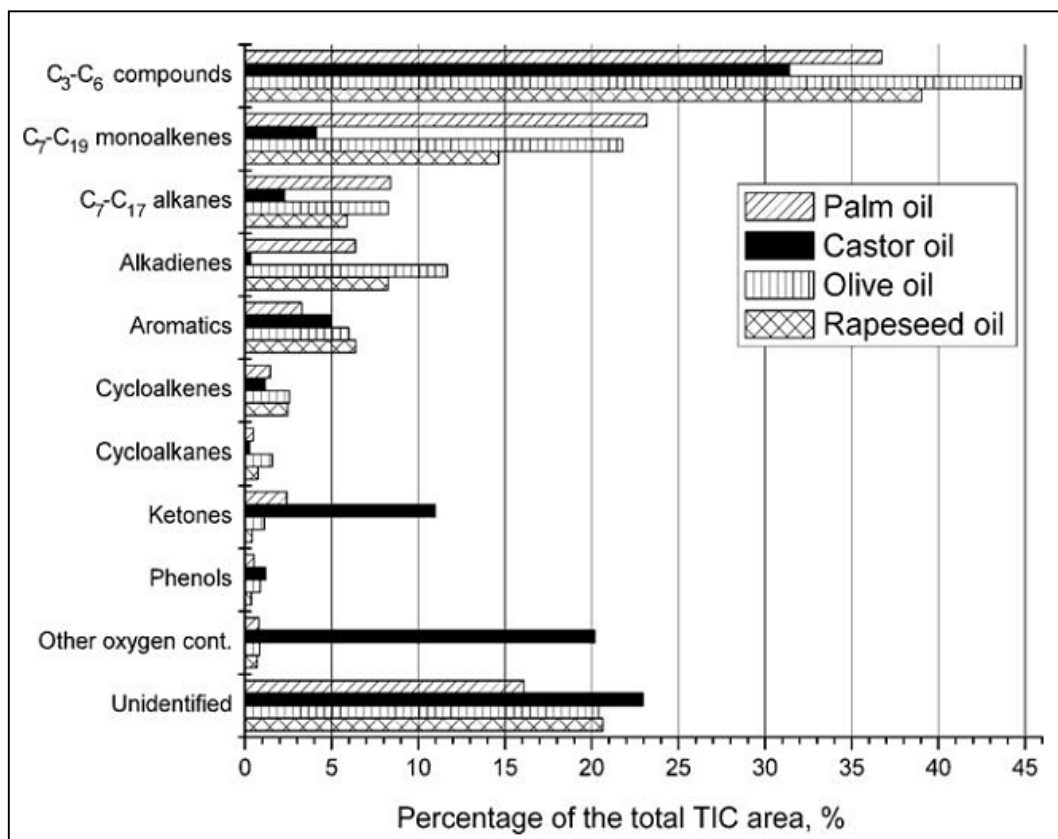


Figura 2. 7 Quantidades relativas dos produtos formados na pirólise de óleo saponificado de palma, mamona, oliva e canola. (LAPPI e ALÉN, 2011).

2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO (PIRÓLISE) DOS TRIÁCILGLICEROIS.

Óleos vegetais, quando sujeito a temperaturas elevadas, na ausência de oxigênio converte-se em gás, carvão sólido e produtos líquidos. O produto líquido denominado de bio-óleo ou óleo de pirólise geralmente é castanho, vermelho escuro, ou de cor preta com uma densidade aproximada de 1,2 kg/L. o Bio-óleo geralmente apresenta teor de água de 14-33% em peso. O valor mais elevado do poder calorífico do bio-óleo é normalmente de 15-22 MJ/kg, que é mais baixo do que para o óleo combustível convencional (43-46 MJ/kg), principalmente devido à presença de compostos oxigenados no bio-óleo (DERMIBAS, 2011).

Várias pesquisas têm sido relatadas sobre a produção de biocombustíveis via craqueamento termoquímico de materiais triglicérides. O método é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500 °C no reator, baixo tempo de residência, alta taxa de aquecimento (XU et al. 2013).

O mecanismo de pirólise de óleos vegetais tem sido discutida por diversos autores (NAG, 2008). Segundo Speight (2008) o craqueamento ou pirólise refere-se à decomposição de matéria orgânica pelo aquecimento na ausência de ar.

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras consiste na quebra das moléculas de triacilglicérides, resultando numa mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados com propriedades muito semelhantes ao diesel de petróleo, sendo possível sua utilização direta em motores diesel (combustão interna com ignição por compressão) (OLIVEIRA, 2006).

Apesar da reação de craqueamento utilizar apenas altas temperaturas para realizar o rompimento das ligações, a desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final que o tornam com características ácidas (SUAREZ, 2007). A maior diferença entre os biocombustíveis e matérias-primas de petróleo é o teor de oxigênio (DERMIBAS, 2011).

O teor elevado de água (15-30% m./m.) do bio-óleo pode ser facilmente removido através de métodos convencionais, tais como a destilação. Além disso, o elevado teor de água é responsável pela baixa densidade de energia, a baixa temperatura de ignição (chama), e as dificuldades de ignição (DERMIBAS, 2007).

Os produtos do processo de craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e acroleína (MAHER e BRESSLER, 2007). No entanto o tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triglicérido utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento, o que dificulta a caracterização do mecanismo reacional (MA e HANNA, 1999 apud BARRETO, 2009). É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicérides e de reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ et al., 2007).

No entanto a literatura relata que alguns estudos mostram detalhadamente que a reação de craqueamento dos triacilglicérides ocorre em duas etapas distintas e consecutivas (CHANG e WANG, 1947). Na primeira etapa, ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C–O entre a parte glicéridica e o restante da cadeia do óleo ou gordura, sendo chamada de craqueamento primário.

Enquanto a segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário (QUIRINO, 2006).

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação. A Figura 2.8 mostra as duas rotas de desoxigenação. Esses dois mecanismos resultam em produtos diferentes: a descarboxilação fornece alcanos e dióxidos de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono (SUAREZ et al., 2007). Além disso, há também evidências de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido à ciclizações seguidas de desidrogenações (ALENCAR et. al, 1983).

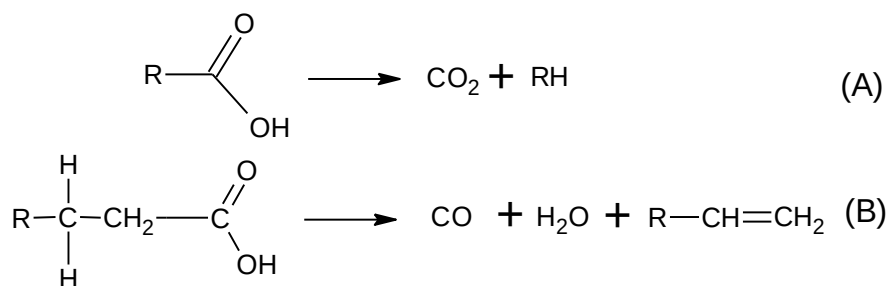
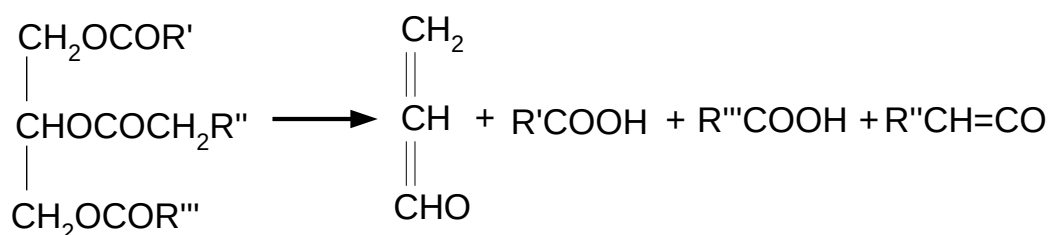


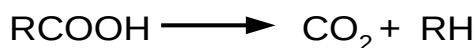
Figura 2. 8 Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.

O mecanismo envolvendo craqueamento térmico de triglicerídeos saturados têm sido estudados. Chang e Wan (1947) formularam um mecanismo para a reação de pirólise de triglicerídeos saturados, este mecanismo inclui 16 tipos de reações sendo mostrado na Figura 2.5. Acredita-se que a maior parte dos ácidos, acroleína, cetenos formados na Eq. (1) são rapidamente decompostos de acordo com as Eqs. (2) e (3) e que as Eqs. (6) e (11) são essencialmente responsáveis pela formação de hidrocarbonetos que constituem os combustíveis líquidos, especialmente na fração da gasolina.

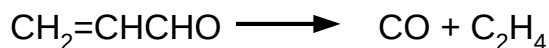
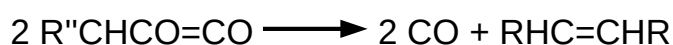
(1) Decomposição do triacilglicerídeo



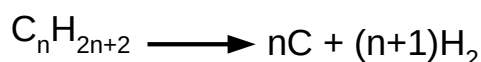
Decomposição dos ácidos graxos



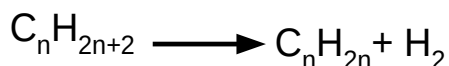
(2) Decomposição de cetenos e acroleína



(3) Decomposição em elementos



(4) Desidrogenação de parafinas

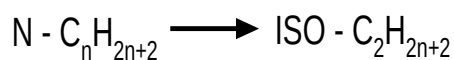


(5) Decomposição de parafinas

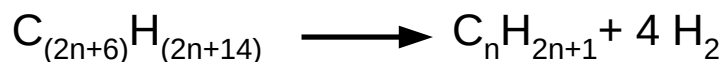


(6) Alquilação de parafinas, o reverso de (6)

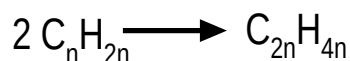
(7) Isomerização de parafinas



(8) Ciclização aromática de parafinas



(9) Polimerização de olefinas;



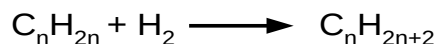
(10) Despolimerização de olefinas, reverso de (10);

(11) Decomposição de olefinas em di-olefinas;

(12) Decomposição de olefinas em hidrocarbonetos acetilênicos;

(13) Aromatização ou ciclização de olefinas;

(14) Hidrogenização de olefinas;



(15) Isomerização de olefinas;

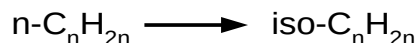


Figura 2. 9 Decomposição de triglicerídeos (Chang e Wang, 1947).

De um modo geral, a dificuldade para formular um mecanismo reacional para o craqueamento térmico, ocorre devido os óleos vegetais apresentarem uma mistura complexa de triglicerídeos saturados e insaturados.

O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de biomassa tem elevado teor de oxigênio. Cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres, álcoois alifáticos e aromáticos e, éteres têm sido detectados em quantidades significativas. Devido à reatividade dos grupos oxigenados, os principais problemas do óleo são a instabilidade. Portanto torna-se necessário o estudo sobre a desoxigenação do bio-óleo (DERMIBAS, 2011).

2.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO

Diferentes técnicas de melhoramento do bio-óleo foram desenvolvidas, incluindo Hidrodesoxigenação, Craqueamento Catalítico, Esterificação, Emulsificação, e Reforma a vapor (WANG et al., 2014). Muitos dos triglicerídeos naturais tais como óleos vegetais (óleo de palma, óleo de soja), gordura animal (sebo bovino, sebo de porco) podem ser usados para produzir biocombustíveis que são adequados para motores a gasolina por processo de craqueamento catalítico (XU et al. 2013).

Vários pesquisas relatam a possibilidade de serem obtidos altas conversões e rendimentos razoáveis de combustíveis com fração do diesel a partir do craqueamento térmico direto de triglicerídeos de óleo vegetais. Porém compostos indesejáveis (compostos oxigenados) são formados nos produtos. Nesse sentido vários estudos com foco no craqueamento catalítico foram investigados com o intuito de aumentar a conversão e o rendimento do produto líquido e, ainda melhorar as propriedades deste produto. O processo de desoxigenação melhora a qualidade do biocombustível, através do aumento de propriedades como poder calorífico, a estabilidade química e térmica, assim como redução da viscosidade e corrosividade (GÓMEZ et al., 2013).

Para outras biomassas, íons de metal podem ser adicionados externamente para alterar ou adaptar os produtos a partir da pirólise da biomassa. Por exemplo, sabe-se que a presença de cátions alcalinos pode afetar o mecanismo da decomposição térmica. Estes cátions causam fragmentação dos monômeros a partir de cadeias de polímeros naturais, em vez da despolimerização predominante que ocorre na sua ausência. Devido à natureza complexa e heterogênea do sistema, estes catalisadores não são normalmente reciclados para serem re-utilizados como no caso dos catalisadores convencionais (DERMIBAS, 2011).

O uso do catalisador durante a pirólise pode melhorar significativamente a composição do bio-óleo. A acidez do catalisador e o tamanho do poro afeta a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. As reações de transferência de hidrogênio, essenciais para a formação de hidrocarbonetos são conhecidas por aumentar a acidez do catalisador (DERMIBAS, 2011). No entanto, a mistura de produtos e a qualidade dos produtos são influenciadas por diversos fatores, tais como pré-tratamento de alimentação, taxa de aquecimento e temperatura (NAG, 2008).

O bio-óleo difere significativamente dos combustíveis derivados do petróleo devido à sua viscosidade muito alta, teor de umidade e teor de oxigênio e um baixo poder calorífico. A viscosidade é comparável ao óleo combustível pesado que depende da matéria-prima de biomassa, o perfil de temperatura de pirólise, o grau de degradação térmica, grau de craqueamento catalítico, e o teor de componentes leves e água. A adição de água ao bio-óleo pode levar a separação das fases em contraste com a gasolina e o diesel, os quais não são polares e não absorvem água, o bio-óleo é altamente polar e pode facilmente absorver água até 35 % em peso (DERMIBAS, 2011).

O craqueamento catalítico de bio-óleo remove oxigênio por reações simultâneas de desidratação e descarboxilação, usando catalisadores de craqueamento a pressão atmosférica. O oxigênio pode ser eliminado como água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e ácidos de cadeia curta (INES et al. 2012).

2.4.1 Craqueamento Térmico-catalítico dos óleos Vegetais

De um modo geral, os processo de craqueamento de triglicerídeos apresenta duas tendências: Craqueamento Térmico e de Craqueamento Catalítico. Os combustíveis líquidos produzidos nestes dois processos apresentam uma diferença

significativa na sua composição química, devido ao mecanismo complexo de craqueamento dos triglicerídeos (WIGGERS *et al.*, 2013).

O craqueamento térmico e catalítico são considerados uma importante rota de conversão de matéria primas de triglicerídeos para frações mais leves, que em sua maioria se enquadram na faixa de ebulição de combustíveis derivados do petróleo (XU *et al.*, 2013).

O bio-óleo de triglicerídeos pode ser destilado, e as frações dos combustíveis líquidos recuperados são comparáveis com os combustíveis derivados do petróleo, Além disso, não contém contaminantes a base de enxofre e de metal [24]. Os inconvenientes de um bio-óleo triglicerídeos são o índice de acidez elevado e a alta concentração de olefinas, tornando-se um combustível corrosivo e instável, respectivamente. (WIGGERS *et al.*, 2013).

Algumas rotas estão sendo investigados para minimizar o valor elevado da acidez e da alta concentração de olefinas na bio-óleo de triglicerídeos. Por exemplo, a utilização de carbonato de sódio em reatores de leito móvel e catalisadores fornecem bons resultados em termos de redução do valor do índice de acidez; a destilação reativa utilizando álcoois de cadeia curta é uma outra abordagem para reduzir o valor do da acidez, através da esterificação dos ácidos carboxílicos; e os processos de hidrotratamento leves podem ser aplicados para promover a saturação das olefinas (WIGGERS *et al.*, 2013).

XU *et al.* (2013) investigaram as reações de craqueamento térmico e catalítico do óleo de soja e resíduos de óleo com elevado valor de acidez sob catálise básica, utilizando um reator batelada em escala piloto (60 Litros). Neste estudo um bio-óleo com rendimento aproximado de 70 % foi obtido na temperatura de reação de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Além disso, foi realizado o melhoramento do bio-óleo por uma reação de esterificação num reator contínuo, com intuito de reduzir o valor da acidez do produto craqueado. O produto esterificado foi fracionado em frações de gasolina e diesel via processo de destilação, sendo que o biocombustível apresentou propriedades de fluxo a frio superiores aos combustíveis líquidos convencionais derivados de petróleo.

O uso difundido de combustíveis de óleos vegetais é limitado pela elevada viscosidade, baixa volatilidade, comportamento de fluidez a frio pobre e falta de estabilidade à oxidação durante o armazenamento. A conversão parcial do óleo vegetal para hidrocarbonetos oferece a possibilidade de preservar as características ambientais

favoráveis dos combustíveis a base de óleos vegetais, melhorando a viscosidade e o comportamento do fluxo à frio (NAG, 2008). A eficiência do efeito da descarboxilação da atividade da zeólita-Y sobre o óleo vegetal puro a temperatura de 450 °C pode ser observado pela comparação do espectro de infravermelho do combustível do óleo vegetal representado na Figura 2.10 com espectro correspondente da conversão do produto na Figura 2.11 (NAG, 2008).

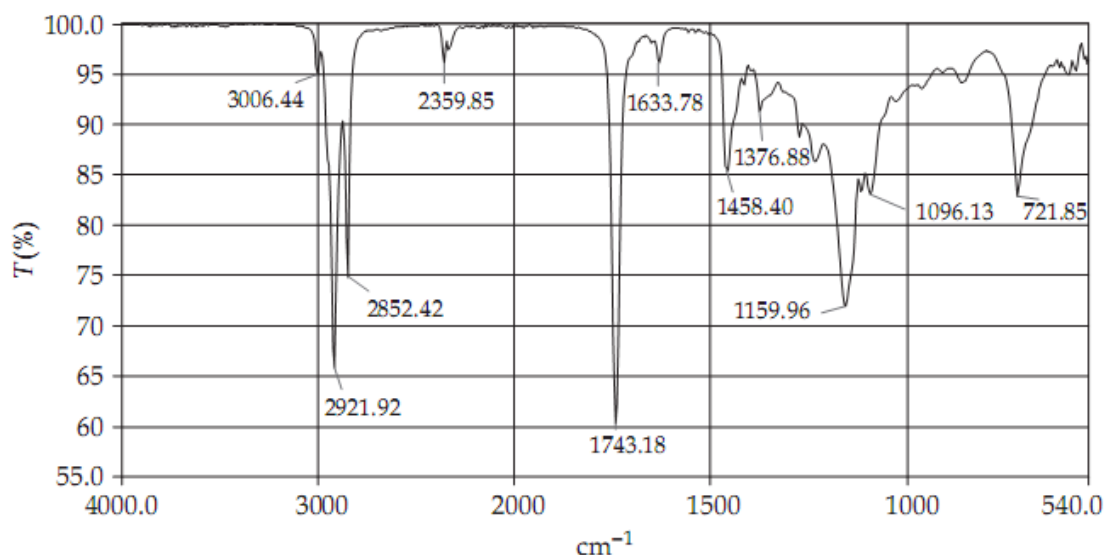


Figura 2. 10 Espectros de infravermelho do combustível de óleo vegetal comercial

As bandas observada em torno de 2900 e 1740 cm^{-1} são devido aos estiramentos da vibração de ligação C-H referentes aos hidrocarbonetos e da ligação C=O referentes a função orgânica éster (R_1COOR_2), respectivamente.

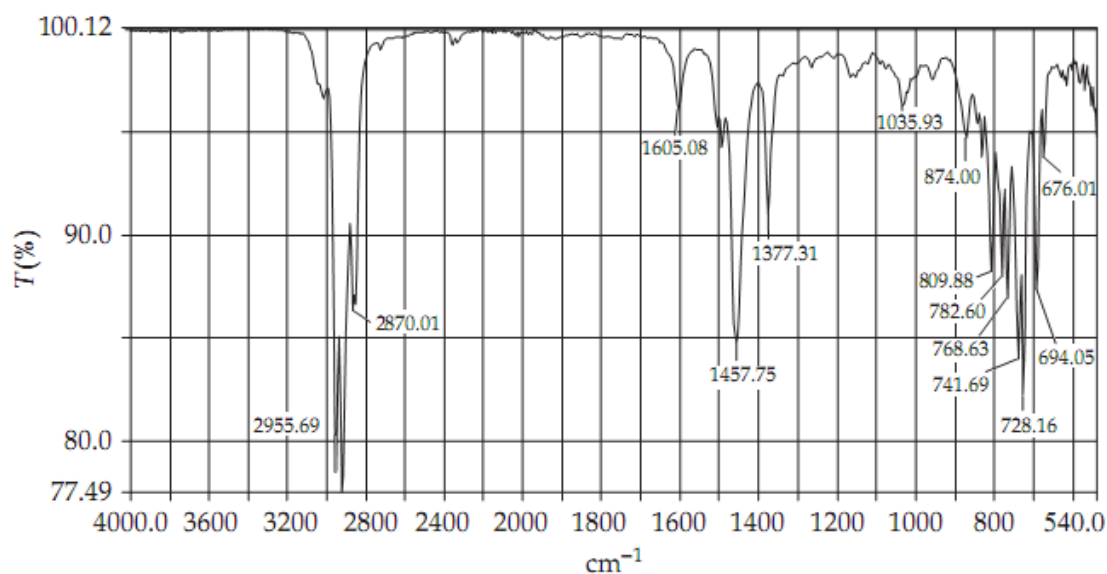


Figura 2. 11 Espectro FT-IR do produto utilizando o catalisador zeólita-Y.

A banda da carbonila a $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ mostrou-se ausente, indicando a eficiência de conversão. Apesar de muitos estudos sobre o craqueamento térmico e catalítico de triglicerídeos e seus processos de melhoramentos têm sido relatados, a maioria dos estudos foram realizados em sistemas de batelada ou em escala laboratorial (XU et al., 2013). Alguns pesquisadores têm relatado o processo de craqueamento térmico e catalítico de triglicerídeos em planta piloto (WIGGERS et al., 2009; XU et al., 2013; MOTA et al., 2014). No entanto, existem muitos parâmetros de operação que deve ser adequadamente tratados no reator de escala de batelada, tais como a temperatura de reação para as diferentes matérias-primas e o método de melhoramento para os produtos da pirólise (XU et al., 2013).

Ngo *et al.* (2010) investigaram o processo de pirólise do óleo de soja em um reator de leito fixo utilizando catalisadores HZSM-5 e MCM41, onde verificaram que os produtos líquidos eram principalmente compostos aromáticos, enquanto aqueles obtidos com catalisadores de metal/MCM41 foram uma mistura de alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos.

Gonzalez *et al.* (2003) investigou testes de craqueamento de óleos vegetais em um reator de fluxo contínuo. Este processo contínuo de transformação do óleo, em uma primeira etapa, foi realizado em reator de leito fixo e fluxo contínuo, na presença de hidrogênio, à temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este tipo de reator foi escolhido por permitir a obtenção contínua de produto e o estudo da desativação dos catalisadores. A presença de hidrogênio se fez necessária para manter o estado dos catalisadores de molibdênio na forma reduzida. Os testes foram realizados com $2,0\text{ g}$ de catalisador com a adição de aproximadamente $13,0\text{ g}$ de óleo bruto. Posteriormente, o gás de arraste foi mudado para nitrogênio quando foram avaliados óxidos ácidos. Testes com catalisadores de nióbio também foram realizados em reator de leito fixo e fluxo contínuo, utilizando como matéria prima o produto da transformação térmica do óleo de soja, com vazão de $20\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ para 5 g de catalisador, a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de $1,26\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ de N_2 , sendo denominado de reforma do óleo. Os produtos líquidos de reação foram recolhidos em duas frações, de 30 minutos cada, e analisados quanto à medida de acidez, por cromatografia gasosa, espectroscopia de massas e de infravermelho, por RMN de ^{13}C e de ^1H .

Os autores verificaram que todos os catalisadores mostraram uma desoxigenação do óleo de soja, representada no rendimento razoável do produto líquido conforme mostrado na Tabela 2.6.

Tabela 2. 6 Resultados das análises dos produtos líquidos obtidos com catalisadores de molibdênio na transformação do óleo de soja em reator de leito fixo e fluxo contínuo.

Catalisador	Produto Líquido (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Saponificação (mgKOH/g)
Térmico (sem catalisador)	69	1,52	2,45
Al ₂ O ₃ -γ	62	0,80	1,16
Ni (3%)/Al ₂ O ₃ -γ	62	1,57	1,95
Mo (12%)/Al ₂ O ₃ -γ	61	0,06	0,24
Ni (3%) - Mo (12%)/Al ₂ O ₃ -γ	70	0,40	0,61

FONTE: (GONZALEZ, 2003)

A Tabela 2.7 apresenta os resultados obtidos dos rendimentos e das análises químicas dos produtos das reações de craqueamento térmico e de reforma do óleo de soja. O pentóxido de nióbio foi preparado por decomposição térmica do ácido nióbico a temperaturas de 150, 250, 350, 450 e 550 °C. Estas amostras foram denominadas de A1, A2, A3, A4 e A5, respectivamente.

Tabela 2. 7 Resultados das análises químicas dos produtos da reforma do óleo de soja em reator de leito fixo e fluxo contínuo com pentóxido de nióbio preparado a diferentes temperaturas.

Catalisador	Produto Líquido (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	HCs (%)*	Resíduo
Térmico (sem catalisador)	88,8	2,25	-	0,64
A1	89,9	0,32	34,5	9,70
A2	87,8	0,77	14,0	10,10
A3	87,5	1,78	6,3	9,50
A4	90,0	0,76	12,0	9,30
A5	74,3	1,36	4,1	20,30

*HCs – Porcentagem em volume de hidrocarbonetos saturados FONTE: (GONZALEZ, 2003).

Os autores constataram que com a reforma catalítica, a acidez do produto líquido diminui provavelmente associado à descarboxilação ou descarbonilação dos ácidos graxos, com a consequente formação dos hidrocarbonetos saturados. Em relação ao teste catalítico realizado com o Nb₂O₅ calcinado a 150 °C (A1) foi o que mostrou melhor rendimento com 34,5% de hidrocarbonetos saturados provavelmente devido a sua alta acidez total e a presença de sítios de Brønsted, que favorecem a reação de craqueamento.

A análise do espectro de RMN ¹³C do produto líquido do craqueamento térmico mostrou um elevado teor de ácido graxo, observado pelo deslocamento químico em 180 ppm, corroborado pelo alto valor da acidez (2,25). Enquanto a análise do espectro de RMN de prótons ¹H do produto líquido (A1), apresentou deslocamento químico na faixa de 0,7 a 1,8 ppm como um multiplete característico de prótons oriundos de CH₃, CH₂ e CH ao longo de cadeias alifáticas. Na análise do espectro de infravermelho do produto líquido obtido do craqueamento térmico foi visualizado a presença de ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e cetonas, porém na comparação com aquele obtido com o craqueamento catalítico, A1, observou-se uma redução das bandas características de ácidos e cetonas, principalmente aquela correspondente à vibração C=O em 1710 cm⁻¹ e aumento das bandas características de ligações C-H em 3047, CH₃ em 854 e 2925 cm⁻¹ e desaparecimento das bandas de C-O em 1283 e 1240 cm⁻¹. Estes resultados confirmam aqueles encontrados pela medida de acidez e de hidrocarbonetos saturados e evidenciam o efeito catalítico do pentóxido de nióbio nesta reação, assim como, a acidez do catalisador decresce quando há uma diminuição da conversão de ácidos, constatada pelo aumento da vibração de C=O em 1711 cm⁻¹ e surgimento de bandas de C-O em 1285 cm⁻¹ e de ácidos carboxílicos dímeros em 966 cm⁻¹ na análise dos espectros dos produtos líquidos A2, A3 e A4.

2.4.2 Craqueamento Térmico-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma

Este tipo de matéria-prima contém uma grande quantidade de matéria orgânica, tais como coloides e proteínas, o que acaba sendo uma característica importante no elevado rendimento de coque (XU et al., 2013).

Suarez *et al.* (2007) estudou a pirólise de sabão de óleo de soja (neutralizado com 5% de NaOH) realizando o experimento na ausência de catalisadores em

temperaturas variando de 350 até 400 °C. Quando a temperatura chegava a 200 °C o sabão pirolizado vaporizava e deixava o reator entrando em um trocador de calor sendo refrigerado com água a 10 °C. No final a formação de vapores cessou e uma certa quantidade de um líquido com alta viscosidade ou um pó sólido permaneceu no reator. No caso da borra de soja foi obtido um resíduo sólido. A Figura 2.12 refere-se a reação de pirólise do sabão de soja.

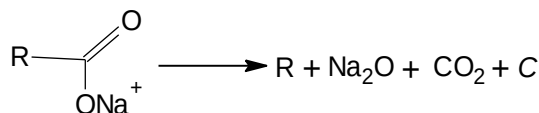


Figura 2. 12 Reação da Pirólise do Sabão de Soja.(Fonte: SUAREZ *et al* 2007).

O craqueamento dos sabões de cálcio dos óleos de colza, amendoim e tungue apresentaram bons resultados com rendimentos em produtos líquidos respectivamente de 74, 72 e 72 % e medidas de acidez dos produtos líquidos variando entre 0,2 e 1,5 mg KOH /g. De acordo com a composição química desses óleos foram obtidos frações gasolina, diesel e querosene. O óleo de tungue apresentou o maior percentual em produto destilado (65%) em faixas superiores a 300°C próximo da faixa do diesel (SILVA, 2010).

SILVA *et al.*, (2009) investigou a pirólise do sabão de cálcio da borra ácida de soja conduzida em reator batelada, na temperatura de 440 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, onde os rendimentos percentuais médios em produtos sólidos, líquidos e gasosos foram de 28%, 62% e 10%, respectivamente. Neste estudo ainda, os produtos líquidos apresentaram índice de acidez de 0,1 mg KOH/g, indicando a ausência de ácidos graxos nestes produtos. Também foram realizadas análises de RMN. No qual se observou nos produtos líquidos obtidos a presença dos sinais característicos de hidrocarbonetos e o espectro de carbono indicou a presença de pequenas quantidades de cetonas (SILVA, *et al*, 2009).

O craqueamento dos sabões utilizando-se principalmente sabão de ácido oleico, como compostos nos modelos nas reações de craqueamento foram preparados sabões de sódio, potássio, cálcio e bário e uma amostra comercial de sabão de cálcio derivado de ácidos graxos de soja também foi testada. A Tabela 2.8 apresenta a acidez dos produtos líquidos obtidos e o balanço de massa dos produtos do craqueamento. Os valores da acidez dos produtos líquidos dos sabões de sódio e de potássio apresentaram-se

promissores, com acidez bem abaixo dos valores apresentados na literatura para o craqueamento de óleos vegetais e gorduras (SILVA, 2010).

Tabela 2. 8 Resultados do Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico

Amostra	Produto Líquido (%)	Resíduo (%)	Gases (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sabão sódico de ácido oléico	63,10	16,40	20,50	4,8
Sabão potássico de ácido oléico	66,20	33,55	10,25	5,4
Sabão de bário de ácido oléico	70,26	21,53	8,21	28,28
Sabão de cálcio comercial	62,07	28,22	9,71	0,05

FONTE: (SILVA, 2010)

2.5 CATALISADORES

Segundo Ciola (1981) Um catalisador heterogêneo deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade catalítica, e por qualquer fenômeno, perdê-la, caso seja possível, economicamente, recuperá-lo através de um processo reacional simples de regeneração.

Dos catalisadores industriais somente uma minoria é constituída de uma substância pura (alumina para desidratação etc.), enquanto a grande maioria tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade (CIOLA, 1981).

Uma variedade de catalisadores incluindo a zeólita pura (HZSM-5), os catalisadores FCC, aluminas (α , γ -Al₂O₃), catalisadores de metais de transição (Fe / Cr), e Al-MCM-41 foram testados no processo de craqueamento (DERMIBAS, 2011).

Durante a reação de craqueamento termocatalítico, o catalisador tem grande efeito sobre a distribuição molecular dos produtos. Catalisadores usados na reação de craqueamento de triglicerídeos são principalmente peneiras moleculares microporosos e materiais mesoporosos (XU et al. 2013). A acidez é outra propriedade importante do

catalisador, que influencia na atividade catalítica e na natureza do produto (SAXENA e VISWANADHAM, 2014).

2.5.1 Catalisadores Ácidos

O poro médio do catalisador zeólita (ZSM-5) tem melhor desempenho em termos de conversão, com gasolina, benzeno, tolueno e xileno como produção de aromáticos. Estes estudos focam principalmente sobre a produção de frações de gasolina com cadeias carbônicas de C_6 - C_{12} . O rendimento das frações de gasolina em geral ficam na faixa de 30-50% (XU et al. 2013).

O uso da zeólita HZSM-5 mostrou ser um catalisador eficaz para o craqueamento, devido apresentar sítios ácidos de Brønsted suficientes. Estes sítios ativos podem catalisar as reações de desoxigenação como desidratação, descarbonilação e descarboxilação, as quais podem remover o oxigênio no bio-óleo na forma de CO , CO_2 e H_2O (WANG et al., 2014). Além disso, a reação de aromatização também ocorre em sítios ácidos de Brønsted, e a estrutura dos poros em especial da zeólita HZSM-5 beneficia também a formação de hidrocarbonetos aromáticos (WANG et al., 2014).

Mbaraka e Shanks (2006) investigaram a conversão de óleos e gorduras, utilizando vários catalisadores mesoporosos incluindo MCM41 (Mobil Composição da Matéria No. 41). Por ser um material mesoporoso típico com uma acidez relativamente baixa, o catalisador MCM41 é geralmente modificado com alguns metais para aumentar a sua propriedade ácida. Além disso, o tamanho do poro em torno de 20-50 Å de MCM41 é suficientemente grande para permitir que as moléculas grandes ou compostos intermediários volumosos possam difundir e reagir no poro, produzindo os produtos com uma ampla distribuição de número de carbono da gasolina até o diesel (Ngo *et al.*, 2010).

O uso de zeólitas ácidas em craqueamento de óleos vegetais é objeto de estudo por décadas no sentido de observar seu efeito de desoxigenação na reação. Vários tipos de zeólitas foram empregadas em vários trabalhos (SHARMA, 1991) e foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente grupos hidroxila (OH^-) no interior dos poros tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (C_8 - C_{10}). Através de experimentos de craqueamento de óleo

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

O catalisador comercial de craqueamento de frações de petróleo (catalisador de FCC) é constituído de zeólitas ácidas contidas numa matriz de SiO_2 e Al_2O_3 na forma micro esférica. (RONCOLATTO, 2007).

LEE e SHIN (2002) estudaram o efeito do catalisador comercial de FCC no craqueamento de rejeitos de plásticos. Em condições de altas temperaturas 673 K, o rendimento obtido usando este catalisador foi de 86% em produto líquido com apenas 1% de resíduo sólido formado.

As aluminas são outra importante classes de catalisadores ácidos, elas ocorre na natureza como corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é conhecida por sua elevada dureza, alta resistência elétrica e baixa reatividade química. Ela pode ser feita pelo tratamento a alta temperatura (acima de 1200 °C) de gibsite ou boemita e, normalmente tem uma área superficial específica baixa (inferior que $5\text{m}^2\text{ g}^{-1}$). As aluminas de transição menos compactas (tipo - γ) são altamente porosa, mais reativa e não ocorrem na natureza. Estas são preparadas pelo tratamento térmico de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH a temperaturas intermédias e submetidas a uma mudança irreversível para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à alta temperatura. As suas áreas BET são tipicamente de 300-400 m^2g^{-1} e são amplamente utilizados como catalisadores e suporte de catalisadores (ROUQUEROL et al., (1999).

Vários esquemas têm sido propostos para a classificação dos diferentes estruturas de alumina (LIPPENS e STEGGERDA, 1970). Uma abordagem importante foram as temperaturas de formação dessas estruturas, com destaque na diferença da estrutura dos óxidos. Tendo esta base, pode-se distinguir amplamente entre series- α com a estrutura hexagonal de corpo compacto (ou seja, ABAB) e a series -- γ com cubica de face centrada (ou seja ABCABC ...) (ROUQUEROL et al., 1999).

Silva (2010) avaliou diversos catalisadores ácidos $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, HZSM-5 (PP1381), HZSM-5 (PP1207) e Al_2O_3 na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja comercial. Os testes de craqueamento foram realizados com 10% de catalisador, temperatura final de 460°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, além da utilização de fluxo de nitrogênio. Verificou-se que o catalisador ácido fosfórico sobre sílica apresentou o melhor desempenho indicado pelo menor

índice de acidez do produto líquido, 53 mg KOH/g. A zeólita PP1207 e a alumina apresentaram resultados similares, com um índice de acidez em torno de 80 mg KOH/g. Os produtos obtidos do craqueamento com a zeólita (PP1381) e com o catalisador $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, apresentaram índices de acidez de 98 e 129 mg KOH/g respectivamente. Os melhores rendimentos em produtos líquidos foram obtidos com a alumina com o valor de 76 %.

2.5.2 Catalisadores básicos

Segundo Bhatia *et al.* (2009) uma das principais barreiras do uso de catalisador sólido ácido usado na reação de craqueamento catalítico está na rápida desativação do catalisador.

O rendimento do produto líquido, principalmente frações de diesel, pode ser significativamente melhorada para 70% usando materiais mesoporosos, tais como MCM-41. Em geral, o desempenho do craqueamento catalítico dos materiais mesoporosos apresentam baixo rendimento do produto gasoso e a uma alta formação de coque devido a sua baixa acidez, sendo seletivo para a formação de frações de diesel (XU *et al.* 2013). O produto obtido a partir de catalisador básico tem relativamente um baixo valor de índice de acidez, Com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel. É provável que o catalisador básico reage primeiramente com os ácidos graxos para a produção de sais de metal, sendo então mais decompostos em hidrocarbonetos (XU *et al.* 2013).

O uso de 500 ° C como temperatura adequada no processo de calcinação da alumina ativada foi atribuída devido adequação na remoção de componentes voláteis, bem como o teor de umidade deste catalisador (AUTA *et al.*, 2013).

Junming *et al.* (2010) tem produzido com sucesso produtos na faixa do diesel com alta qualidade a partir de vários óleos, incluindo o óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), usando uma variedade de catalisadores como Al_2O_3 , MCM-41 e CaO. Entre estes, o catalisador CaO apresentou o rendimento mais elevado de 76% (m./m.) de produto líquido orgânico e 10% (m./m) de coque, quando foi utilizado o óleo de pinhão manso (*J. curcus*) como matéria prima. Estudos de Deng *et al.* (2011) indicou um desempenho superior do catalisador sólido básico nanoestruturado para a produção do diesel vegetal a partir de óleo de *Jatropha* (pinhão manso).

Bhatia *et al.* (2009) investigaram a atividade de craqueamento catalítico do óleo de palma em um microreator de leito fixo na temperatura de 723 K a pressão atmosférica e velocidade espacial (WHSV) de 2,5 h⁻¹. Nestes estudos foram utilizados catalisadores de material mesoporoso de aluminosilicato (Al-MCM-41), catalisadores microporoso (HZSM-5), além de catalisadores compostos como Al-MCM-41/alumina e HZSM-5/alumina. Além disso, os catalisadores foram reutilizados após a regeneração. A separação do óleo não convertido e do produto líquido orgânico (PLO) foi através da destilação utilizando uma unidade de micro-destilação até 473 K durante 30 minutos sob pressão de vácuo (100 Pa), onde a faixa de ebulição dos produtos derivados foi dividida na fração da gasolina (333-393 K), fração do querosene (393-453 K) e fração de diesel (453-473 K). A Tabela 2.9 mostra o craqueamento catalítico do óleo de palma sobre:

- Catalisadores micro e mesoporoso como HZSM-5 e Al-MCM-41;
- Catalisadores regenerados HZSM-5 (St-ZSM5) e Al-MCM-41 (St-Al-MCM-41);
- Catalisadores compostos como CZA35 e CMA25;
- Catalisadores compostos regenerados CZA35 (St-CZA35) e CMA25 (St-CMA25).

Os autores relataram na análise do catalisador composto inicial Al-MCM-41/alumina com 25% de alumina (CMA25) e do composto regenerado do CMA25 (St-CMA25), uma maior estabilidade em relação ao catalisador regenerado do Al-MCM-41 (St-AlMCM-41) com base em sua alta atividade de craqueamento. A conversão do óleo de palma com o uso do St-CMA25 foi de 62% com rendimento de 20 % da fração gasolina (333-393 K) e 5% em coque; enquanto a conversão do óleo de palma sobre St-AlMCM-41 apresentou um rendimento de 61% em peso, com rendimento da fração da gasolina de 13% e de coque em 13%.

Tabela 2. 9 Craqueamento catalítico do óleo de palma sobre diferentes tipos de catalisadores.

Catalisador	HZSM-5	CZA35	CMA25	Al-MCM-41	St-ZSM5	St-CZA35	St-CMA25	St-Al-MCM-41
Conversão	99	97	79	83	94	92	62	61
Distribuição do produto (% m./m)								
Gas	26	20	11	15	16	13	6	7
PLO	65	71	57	55	69	72	47	37
Água	7	5	6	6	6	5	4	4
Coque	1	1	5	7	3	2	5	13
Rendimento do PLO (% m./m)								
Gasolina	45	47	37	34	46	46	20	13
Querosene	17	20	15	15	20	22	17	18
Diesel	13	4	5	6	3	3	10	6

2.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O motor diesel é uma máquina de combustão interna na qual a queima do combustível ocorre pelo aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura inflamável. Nesta máquina, o ar é inspirado e comprimido elevando-se a temperatura e pressão dentro da câmara de combustão. Óleo diesel é injetado, e com a temperatura elevada do meio ocorre à queima instantânea gerando trabalho de tal forma a movimentar o pistão para baixo. A válvula de escape se abre e os gases produzidos durante a queima do combustível são expelidos (BEHAR, 1978).

Para garantir que as proporções de hidrocarbonetos no diesel estejam adequadas no momento da queima desta mistura no motor é necessário avaliar propriedades do combustível, tais como destilação, viscosidade e massa específica. Estes ensaios relacionados à volatilidade e fluidez do óleo diesel exercem uma influência complexa sobre a injeção de combustível e na preparação da mistura para autoignição. Assim parâmetros aceitáveis devem ser encontrados para cada propriedade físico-química, a fim de otimizar o processo de combustão do diesel no motor (ALEME, 2011).

O estudo do potencial energético do produto líquido orgânico e das frações destiladas (purificação do produto líquido bruto), assim como a caracterização da matéria prima foram realizados mediante o emprego das normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

2.6.1 Índice de Acidez

Essa característica está relacionada à quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, e geralmente é medida por um índice, que expressa a massa de KOH (mg) necessária para a neutralização da acidez de 1 grama do produto.

Valores elevados do índice de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do combustível afetando sua estabilidade térmica na câmara de combustão. Além disso, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. O valor do índice de acidez do produto indica diretamente a quantidade não

convertida de ácidos graxos. Assim, quanto menor a acidez, maior a conversão e melhor qualidade do produto (RATON, 2012).

2.6.2 Índice de Saponificação

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra da amostra.

2.6.3 Densidade

Densidade absoluta ou massa específica de uma substância é o quociente de sua massa pelo seu volume. Torna-se necessário especificar a temperatura da medida de densidade, pois se sabe que o volume varia com temperatura. Enquanto a densidade relativa é a relação entre a massa de um determinado volume da substância a uma dada temperatura, pela massa de igual volume de água destilada a uma determinada temperatura (HILSDORF et al., 2010).

A massa específica é uma propriedade do diesel relacionado ao sistema de injeção da bomba, visto que os injetores são ajustados para inserir um volume pré-determinado de combustível, deste a relação ar-massa de combustível é determinante na câmara de combustão. O estabelecimento de um mínimo de massa específica é justificado pela necessidade de obter a potência máxima do motor que utiliza um combustível com controle de fluxo na bomba injetora (MENEZES et al, 2006). Assim, valor de massa específica acima da faixa de regulação podem levar a produção de mistura rica de ar/combustível, o que aumenta a emissão como o monóxido de carbono e material particulado, enquanto valores baixos de massa específica podem favorecer a formação de uma mistura pobre, o que gera uma perda de potência no motor e aumenta no consumo do combustível (ALEME, 2011).

2.6.4 Índice de refração

O índice de refração de uma mistura é função dos índices das substâncias puras e de suas concentrações, é possível correlacionar à intensidade da luz refletida com a concentração da mistura (SUZUKI et al, 2008).

Ao se misturar dois líquidos miscíveis, o índice de refração resultante é proporcional à concentração volumétrica de cada componente e aos valores dos índices de refração das soluções puras (PANDEY et al., 1999).

O Índice de refração de um meio é uma medida de quanto à velocidade de uma onda eletromagnética é reduzida ao se propagar neste meio em relação ao vácuo. Fisicamente, este índice (n) é definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio em questão (c e v , respectivamente), conforme a equação 1.

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Para medições práticas, as escalas de instrumentos padrões indicam índices de refração em relação ao ar, em vez de vácuo. A Tabela 2.10 apresenta os valores de índice de refração para diferentes substâncias (SUZUKI et al, 2008). Os valores expressos são relativos ao comprimento de onda (λ) de 589 nm. Por exemplo, devido a esta dependencia o Índice de refração da água é 1,333 para $\lambda = 589$ nm, mas para $\lambda = 1310$ nm torna-se aproximadamente 1,3195.

Tabela 2. 10. Índice de Refração á 20 °C

Líquido	Índice de Refração
Metanol	1,329
Água	1,333
Álcool etílico anidro combustível (AEAC)	1,362
Álcool etílico hidratado combustível (AEAC)	1,377
Gasolina (Tipo C BR)	1,409
Gasolina (Tipo A BR)	1,420
Querosene	1,448
Biodiesel	1,450
Diesel	1,460

Fonte: (SUZUKI et al, 2008)

2.6.5 Corrosividade à lâmina de cobre

O ensaio de Corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível em causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos graxos livres ou de compostos de enxofre, no entanto já existe um método para determinação de acidez, e no produto craqueado líquido o teor de enxofre é mínimo (LÔBO *et al.*, 2009).

2.6.6 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura em que o combustível deve ser aquecido, sob condições padrões, para produzir vapor suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente pela ação de uma chama de ignição (HILSDORF *et al.*, 2010). O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível quando aquecido, abaixo de condições controladas, gera uma alta quantidade de vapores para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar (IMAHARA *et al.*, 2008).

2.6.7 Resíduo de carbono

O resíduo carbonoso indica a massa de resíduos após a evaporação fora do contato do ar, do derivado do petróleo. Este método mostra a tendência dos combustíveis, quando submetidos à evaporação por altas temperaturas, de depositar carbono em motores de combustão interna (HILSDORF *et al.*, 2010). Estes resíduos correspondem à quantidade de triacilgliceróis, sabões, sobras de catalisador presentes no biocombustível final.

A tendência de formação de depósitos nas câmaras de combustão pode ser avaliada através da determinação dos resíduos de carbono. A água livre, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima contribuem para os valores de resíduo de carbono (LÔBO *et al.*, 2009).

2.6.8 Viscosidade cinemática

A viscosidade tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor (LÔBO *et al.*, 2009).

A viscosidade cinemática é a medida da resistência interna ao escoamento de um combustível. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível (DERMIBAS, 2005). O controle da viscosidade tem como objetivo permitir a boa atomização do óleo e preservar as características lubrificantes. Os altos valores de viscosidade podem levar a outros problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão e carbonização nos pistões (KNOTHE, 2005).

2.6.9 Curva de Destilação – Método da Destilação Atmosférica

A curva de destilação indica a volatilidade dos combustíveis. A volatilidade apresenta importância quanto ao armazenamento, transporte e à ignição dos motores (HILSDORF *et al.*, 2010). A determinação da curva de destilação é um parâmetro de análise típico do diesel mineral e tem relações com propriedades como viscosidade, pressão de vapor e valor de aquecimento (LÔBO *et al.*, 2009). A destilação convencional pode ser usada para separar os componentes de acordo com as suas características de evaporação. No entanto, devido a presença de muitos compostos de ponto de ebulição elevado e termossensíveis no bio-óleo, a eficiência de separação é baixa e a fração residual é facilmente coqueada (WANG *et al.*, 2014).

A curva de destilação, assim como a pressão de vapor e a razão líquido-vapor são diretamente relacionados com a composição e características químicas da mistura. Estas propriedades mencionadas anteriormente têm uma grande influência no controle do motor de arranque, aquecimento do motor, aceleração, consumo de combustível e tendência para congelar no carburador (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

A curva de destilação exerce uma influência direta na evolução da combustão. Uma das características do diesel convencional é apresentar uma faixa do ponto de ebulição relativamente larga devido às diferenças de volatilidade de seus constituintes (GOODRUM, 2002). As características do ponto de fulgor e pressão de vapor do diesel

mineral variam em função da quantidade de hidrocarbonetos leves, e estas são diretamente relacionadas com o ponto inicial de destilação dos produtos. Um decréscimo no ponto de ebulição inicial e na temperatura da fração do líquido recuperado na destilação ocasiona um aumento da volatilidade dos combustíveis, o qual pode ser confirmado pelo aumento de suas pressões de vapor e, conseqüentemente pelos seus baixos pontos de fulgor. É utilizado também para detecção de contaminação com outros produtos leves ou pesados. (IMAHARA *et al.*, 2008).

2.7 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

2.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

O princípio básico da técnica é a radiação infravermelha, que quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). As vibrações moleculares formam um espectro devido às deformações axiais e angulares. A posição exata da banda de absorção e a mudança nos contornos das bandas revelam detalhes importantes da estrutura, porém uma molécula simples pode gerar um espectro complexo. A radiação infravermelha obtida na faixa de $10000-100\text{ cm}^{-1}$ quando absorvidas converte-se em energia de vibração molecular (deformações axiais e deformações angulares)

Em energias ligeiramente menores do que as da radiação visível, a luz causa a excitação vibracional das ligações das moléculas. Esta parte do espectro eletromagnético é conhecida como a região do infravermelho. As absorções no IV são caracterizadas pelo comprimento de onda da luz absorvida (λ) em micrometros (10^{-6} m , $\lambda \sim 2,5-16,7\text{ }\mu\text{m}$) ou pelo seu valor recíproco, o número de ondas ($1/\lambda\text{ cm}^{-1}$) e a intensidade das bandas são dadas em transmitância (T) ou absorbância (A). um espectro de infravermelho típico varia entre $600\text{ e }4000\text{ cm}^{-1}$ e a energia associada à radiação absorvida entre $1-10\text{ kcal.mol}^{-1}$. Este método é muito útil na determinação das estruturas de compostos orgânicos, porque pode identificar diretamente muitos grupos funcionais. A espectroscopia IV mede a excitação vibracional dos átomos envolvidos em uma ligação química e o espectro como um todo, apresenta um padrão único para cada substância (VOLLHARDT e CHORE, 2004).

Tabela 2. 11 Faixas características das vibrações de deformação axial de compostos orgânicos no infravermelho.

Grupo funcional	λ (cm ⁻¹)	Grupo funcional	λ (cm ⁻¹)
$\text{RO}-\text{H}$ (Álcoois)	3200-3650	$\text{RC}\equiv\text{N}$ (Nitrilas)	2220-2260
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCO}-\text{H} \end{array}$ (Ácidos carboxílicos)	2500-3300	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RCHR}', \text{RCHR}' \end{array}$ (Aldeídos e cetonas)	1690-1750
$\text{R}_2\text{N}-\text{H}$ (Aminas)	3250-3500	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR}' \end{array}$ (Ésteres)	1735-1750
$\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$ (Alquinos)	3260-3330	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$ (Ácidos carboxílicos)	1710-1760
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ (Alquenos)	3050-3150	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ (Alquenos)	1620-1680
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$ (Alcanos)	2840-3000	$\begin{array}{c} \\ \text{RC}-\text{OR}' \\ \end{array}$ (Álcoois e Éteres)	1000-1260
$\text{RC}\equiv\text{CH}$ (Alquinos)	2100-2260		

Fonte: (VOLLHARDT e CHORE, 2004).

2.7.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Outro tipo de análise é a espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) ou carbono 13 (RMN ¹³C), semelhante às outras formas de espectrometria de absorção (IV e UV), cujo princípio básico é a absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, sob condições apropriadas em um campo magnético. Características estruturais da amostra geram um espectro de frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) entre 4 e 750 MHz sendo esta absorbância regida pelas características estruturais da amostra (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H) tem um tempo de análise curto, deste modo, um grande número de amostras possíveis poderão ser analisados em um curto espaço de tempo (BURRI et al., 2004).

Segundo (BURRI et al., 2004) métodos de espectroscopia de RMN ¹H foram usados para medidas da concentração de frações de aromáticos, olefinas e alifáticos em amostras de gasolina. Ao mesmo tempo, os componentes individuais, tais como benzeno, éter metil terc-butilico e vários dienos poderiam ser determinados.

Um método de de RMN de ^1H rápido e simples foi desenvolvido para a medição da concentração de frações aromáticas, olefínicos e alifáticos em amostras de gasolina. O método foi baseado sobre média das estruturas moleculares de aromáticos, olefínicos e hidrocarbonetos alifáticos. Estas estruturas contêm números médios de diferentes substituintes como parâmetros livre, os quais são obtidos a partir do Espectro de RMN experimental. Estes espectros foram divididos em 14 regiões espectrais contendo sinais de compostos simples ou apenas classes de substâncias individuais, como mostrado na Figura 2.13 e na Tabela 2.12.

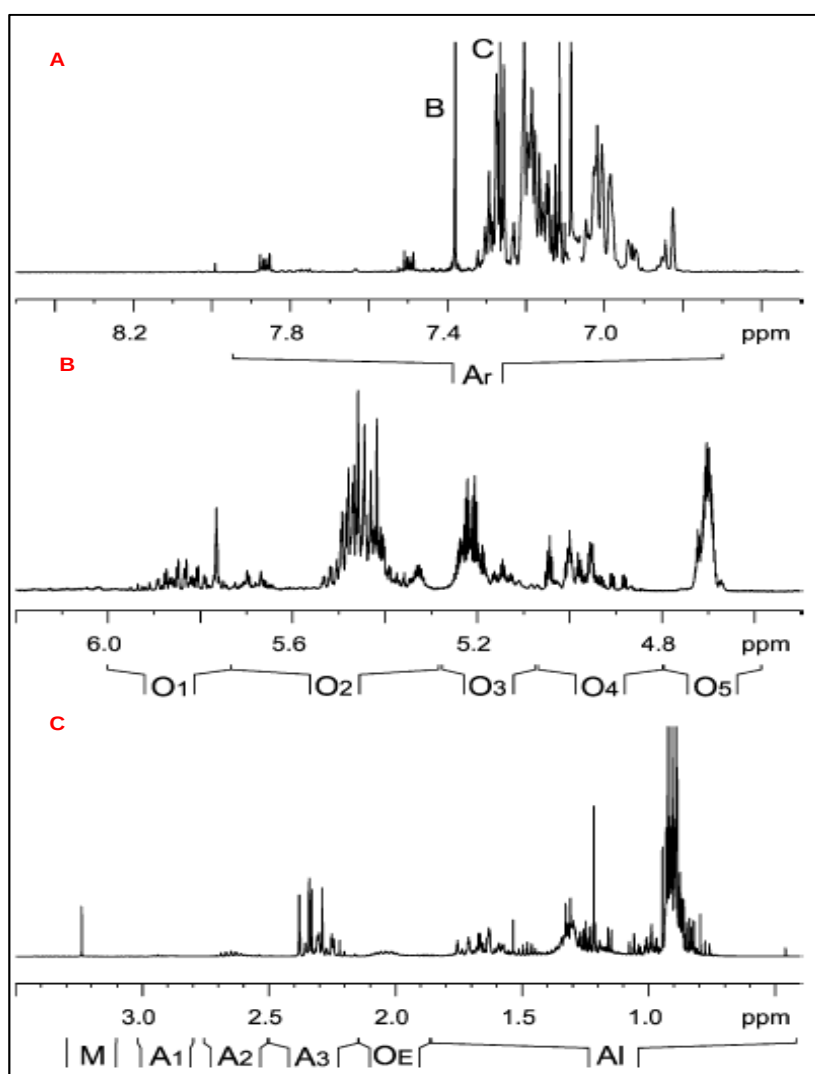


Figura 2. 13 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) de uma amostra de gasolina: (A) região de deslocamento químico de prótons alifáticos (0,5-3,3 ppm); (B) prótons olefínicos (4,6-6,0 e (C) prótons aromáticos (6,7-8,0 ppm).

Tabela 2. 12 Atribuições das regiões de espectros para componentes simples e grupos estruturais

Região espectral	Deslocamento químico ^1H (ppm)	Classe de substância	Grupo estrutural
Ar	8.0-6.7	Aromáticos	C_6H_{6-n}
B	7.0-7.3	Benzeno	C_6H_6
C	7.26	Clorofórmio	CHCl_3
O_1	6.0-5.75		RHC=CHH
O_2	5.75-5.25		RHC=CHR
O_3	5.25-5.05	Olefinas	RHC=CRR
O_4	5.05-4.8		RHC=CHH
O_5	4.8-4.6		RRC=CHH
M	3.1-3.3	MTBE	$\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$
A_1	3.0-2.8		Ph-CH< ,
A_2	2.75-2.5		$\text{Ph-CH}_2\text{-}$
A_3	2.1-1.85		Ph-CH_3
O_E	8.0-6.7	Olefinas	$\text{C=C-CH}_2\text{-}$
Al	1.85-0.5	Alifáticos	Parafinas

2.7.3 Análise Cromatográfica

A cromatografia é um dos métodos de análise moderno e amplamente utilizado devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Os gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS *et al.*, 2006).

A cromatografia é método físico-químico de separação fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e fase estacionária. A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (ARAÚJO, 2012).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS - *gas chromatography/mass spectrometry*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para amostras petroquímicas, embora ainda sejam necessárias etapas de isolamento e derivatização dos compostos mais polares. Contudo, nem sempre ocorre a separação individual dos componentes e, frequentemente, os cromatogramas apresentam as

chamadas misturas complexas não resolvidas, as quais tornam a análise muito difícil (GRUBER *et al.*, 2012).

Vários pesquisadores têm utilizados as técnicas de cromatografia gasosa para análise dos produtos do craqueamento térmico de biomassa a base de triglicerídeos podendo-se destacar Lima *et al.* (2004) e Tamunaidu e Bhatia (2007).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matéria prima (Borra de Neutralização)

No processo de craqueamento Termocatalítico foi utilizado como matéria prima: a borra de neutralização, subproduto obtido na operação de desacidificação (neutralização) do Óleo de palma (*Elaeis guineensis*). Inicialmente esta matéria prima foi pré-aquecida na temperatura de 60 °C, em virtude da mesma está na fase sólida à temperatura ambiente.

3.1.2 Catalisadores

3.1.2.1 Catalisadores básicos

Os catalisadores básicos heterogêneos utilizados nos experimentos de Craqueamento Termocatalítico em Escala de Bancada e Semipiloto foram:

- I. Alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500 °C por 2 horas) fornecida como Alumina não ativada (Al_2O_3) pela empresa Hydro Alunorte S.A., Município de Barcarena/PA;
- II. Carbonato de sódio de grau comercial com pureza de 99,95% (Solvay Chemicals International, RJ, Brasil) e carbonato de sódio anidro P A (Químibrás, RJ, Brasil).
- III. Carbonato de cálcio de grau comercial (B. Herzog, RJ, Brasil).

3.1.2.2 Catalisadores ácidos

Os catalisadores ácidos utilizados nos experimentos de Craqueamento Catalítico em escala de bancada com reator de leito Fixo e na escala semipiloto acoplado ao reator catalítico de leito fixo foram:

- I. Zeólita HZSM-5 (PP1381) fornecida pelo CENPES / Petrobrás;

- II. Zeólita HY fornecida pela fabrica carioca de catalisadores - FCC S.A.;
- III. Catalisador de craqueamento catalítico FCC fornecida pela fabrica carioca de catalisadores - FCC S.A.;
- IV. Zeólita HZSM-5 (pellets).

3.1.3 Reagentes químicos

- Etanol absoluto (Vetec, RJ, Brasil, min 99,8 %);
- Etanol hidratado (Vetec, RJ, Brasil, min 95 %);
- Hidróxido de Sódio PA (Vetec, RJ, Brasil, min 99 %);
- Hidróxido de Potássio PA (Vetec, RJ, Brasil, min 98 %);
- Tolueno (Vetec, RJ, Brasil);
- Álcool isopropílico (Vetec, RJ, Brasil);
- Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool isopropílico;
- N-hexano (Vetec, RJ, Brasil).

3.1.4 Obtenção da Borra de Neutralização

3.1.4.1 Processo de neutralização do óleo de palma

A borra utilizada nos experimentos foi fornecida pela usina piloto de produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME. Esta matéria prima é um resíduo gerado na etapa de neutralização (refino químico) do óleo de palma bruto para a produção do biodiesel. Nesta etapa, o óleo de palma foi transferido para um reator de aço encamisado (capacidade de 1250 litros) com o auxílio de um sistema de vácuo operando na vazão de 60 m³/h. O reator operava sob agitação mecânica (agitador vertical impelidor do tipo Hélice). A solução de hidróxido de sódio usada na neutralização foi inicialmente preparada em um tanque de formato cilíndrico de polietileno (volume de 110 litros) com agitação, em seguida a solução preparada foi transferida ao reator com auxílio do sistema de vácuo. As soluções foram misturadas no reator com uma velocidade de agitação em 95 rpm por um período de 30 minutos na temperatura de 65 °C.

Terminado o processo de neutralização do óleo, realizou-se o preparo de uma solução aquosa de cloreto de sódio (10 % m./m.), a fim de facilitar na separação entre a borra e a fase oleosa, através da decantação. A solução de cloreto de sódio foi

transferida para o reator (através do sistema de vácuo), seguido do desligamento do aquecimento do reator durante 15 min com velocidade do agitador reduzida (65 rpm) para quebrar a emulsão. Após esse período, o agitador foi desligado, seguido por um processo de extração líquido-líquido, o qual consistia numa lavagem com água por 10 minutos, após essa etapa a carga ficou em repouso por cerca de 90 minutos, tempo necessário para a decantação da borra e da água, os quais foram removidos por uma válvula no fundo do equipamento.

3.1.4.2 Desidratação

A borra de neutralização contendo não apenas sais de ácidos graxos, foi submetida ao processo de desidratação, a fim de remover o excesso de água oriundo da etapa de desacidificação do óleo de palma. Este procedimento foi realizado na usina piloto de produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME. Inicialmente, uma massa aproximada de 200 kg de borra foi depositada no reator de Tanque Agitado (Capacidade Total de 1250 L) de formato cilíndrico com fundo semiesférico. Em seguida foi realizado o processo de desidratação através do acionamento no painel de controle automático de processo, juntamente com o acionamento do agitador tipo pás inclinadas, operando o mesmo com velocidade de agitação de 80 rpm e, sistema de vácuo sob pressão de 600 mbar, na temperatura operacional de 70 °C e tempo reacional em torno de 60 minutos. O sistema de aquecimento do reator foi realizado com o fornecimento de vapor com auxílio de uma caldeira (ATEC, modelo VMU 150) com potência nominal de 96 kcal e pressão máxima de trabalho de 8,0 kgf/cm². Após o processo de neutralização, a água não foi totalmente removida, deste modo foi realizado o processo de decantação por um período de 120 min, seguida pela retirada de água pela abertura localizada no fundo do reator. A Figura 3.1 mostra o reator utilizado na desidratação e a borra de neutralização após este processo de desidratação, com aspecto sólido a temperatura ambiente.



Figura 3 1 Reator com sistema de agitação e a borra desidratada proveniente da neutralização do óleo de palma (*Elaeis Guineensis*).

3.1.5 Caracterização Físico-Química da Borra de Neutralização

A caracterização química da matéria prima e dos produtos líquidos foi realizada no Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ).

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na Borra de Neutralização. Os espectros foram obtidos com espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21). As amostras líquidas 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 a faixa de varredura foi de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

A caracterização físico-química da matéria prima e dos produtos líquidos foi realizada no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPa).

3.1.5.1 Índice de acidez

A acidez foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5 -40 (AOCS, 1988).

Neste procedimento experimental foram pesados 5g de amostra em um erlenmeyer de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q- 500 L210C). Em seguida foi adicionado neste erlenmeyer, 10 ml de N-hexano para diluir. Após a diluição da amostra, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL de fenolftaleína, em seguida foi realizada a titulação da amostra com a solução alcoólica de KOH (0,2 N) com o auxílio de uma bureta volumétrica até a viragem de cor (mudança para a cor rosa). Por fim, anotou-se o volume de KOH gasto na titulação. O cálculo para a determinação do índice de acidez foi realizado de acordo a Equação 2.

$$IA = \frac{f_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot 56,11}{m_a} \quad (2)$$

Onde:

f_{KOH} - Fator de correção da solução de KOH 0,1 M

V_{KOH} - Volume de KOH gasto na titulação (mL)

m_a - Massa da amostra (g)

3.1.5.2 Índice de saponificação

Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra da Borra. Este índice foi determinado conforme a metodologia oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1997).

Neste procedimento experimental foram pesados 2 g de amostra em um Becker de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C). Os dois gramas contidos no becker foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL, no qual foi adicionado neste recipiente 25 mL de uma solução alcoólica de KOH com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Em seguida, conectou-se o erlenmeyer de 250 mL ao condensador do aparelho. Após terem sido conectados, o conteúdo existente no interior do erlenmeyer foi aquecido suavemente até a ebulição, sob refluxo, por uma placa aquecedora de (QUIMIS, Q-308. 26) com controle de temperatura. Após se transcorrido o tempo de uma hora do início do processo, a placa de aquecimento foi desligada, a fim de reduzir a temperatura do erlenmeyer para que fosse desacoplado do condensador. Após o erlenmeyer ser desacoplado, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%), em seguida foi realizada a titulação da amostra com HCL 0,5N até que a coloração rosa desaparecesse. Por fim, anotou-se o

volume de HCL gasto na titulação. A determinação do branco foi realizada, de forma simultânea, utilizando o mesmo procedimento.

O Índice Saponificação foi obtido pela Equação 3, e sua unidade é dada em mg KOH/g de amostra.

$$IS = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (3)$$

Onde:

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

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

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

3.1.5.3 Densidade

A análise da densidade absoluta da borra foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148, a qual estabelece a massa por unidade de volume da amostra contida em um picnômetro calibrado numa determinada temperatura, sendo aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos que não depositam cristais na temperatura de determinação, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente).

Neste procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL (estabelecido pelo fabricante). Os dados obtidos do picnômetro foram: volume vazio e a pesagem do mesmo vazio e cheio de amostra. A análise foi realizada em duplicata, obtendo-se uma média dos valores como resultado. A Equação 4 foi utilizada para determina a densidade (g/cm³).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \quad (4)$$

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - Massa do picnômetro cheio

m_1 - Massa do picnômetro vazio

v - volume do picnômetro

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DOS CATALISADORES

3.2.1 Catalisadores Ácidos

Para realização do processo de Craqueamento Catalítico em escala de bancada utilizando um segundo reator de leito fixo, inicialmente os catalisadores ácidos foram submetidos ao processo de calcinação a fim de liberar espécies voláteis e a umidade, os quais conferem porosidade ao catalisador, além disso, a calcinação a temperaturas elevadas modificam a estrutura cristalina pela mudança de fase, passando da estrutura cristalina a amorfa ou a estabilização da estrutura cristalina, assim como modificando a textura por sinterização (aglomeração de partículas), com alteração da área específica para melhorar o seu desempenho (atividade, seletividade, estabilidade) nas reações de craqueamento de resíduos orgânicos.

O catalisador FCC fornecido pela fábrica carioca de catalisadores foi submetido ao processo de secagem em uma estufa (Modelo: 3 ICAMO) na temperatura de 120 °C por 24 horas; a zeólita HZSM-5 foi calcinada em Mufla EDG equipamentos, Modelo 3P-S 3000, à 550 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min; enquanto a zeólita HY foi submetida ao processo de calcinação, conforme marca/modelo citado acima, na temperatura de 500 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Na realização dos testes de Craqueamento Catalítico em um segundo reator de Leito Fixo na escala semipiloto localizada no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia – RJ foi utilizada como catalisador a zeólita HZSM-5 do tipo “pellets” de formato esférico. Após a preparação este catalisador foi calcinado a 500 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Também foi utilizado esferas de vidro juntamente com o uso da zeólita HZSM-5 no leito do reator leito fixo.

3.2.2 Catalisadores Básicos

Para a realização do processo de Craqueamento Térmico-catalítico em escala piloto, inicialmente o carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi submetido ao processo de secagem, respectivamente, em estufa QUIMIS, Modelo Q-314M122, à 150 °C por três horas, afim de retirar a umidade. Posteriormente o catalisador foi acondicionado em sacos plásticos (polietileno) para facilitar a introdução do mesmo no reator. No entanto

devido à necessidade de melhorar na remoção da água adsorvida na superfície e na estrutura interna do poro do catalisador e ao mesmo tempo devido à necessidade de uma quantidade pequena de catalisador nas Unidades de Craqueamento em Escala de bancada e semipiloto, optou-se por um processo de secagem mais completo, onde o catalisador foi submetido à secagem em uma Mufla EDG equipamentos, Modelo 3P-S 3000 na temperatura de 300 °C por 2 horas.

Para os experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada, inicialmente o Carbonato de cálcio (CaCO_3) foi submetido ao processo de secagem em estufa, conforme marca acima, na temperatura de 120° C por 2 horas.

3.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA DA ALUMINA

O processo de ativação da alumina realizado neste trabalho foi desenvolvido segundo método proposto por Auta et al. (2013). O Fluxograma representativo deste processo está representado na Figura 3.2. Inicialmente 10 g de alumina hidratada não modificada (AH), fornecida pela empresa Hydro Alunorte S.A., foi imersa em um erlenmeyer com 30 ml da solução de NaOH (20%), em seguida a solução contendo a alumina imersa foi submetida à agitação numa placa agitadora (IKA modelo C-MAG HS 7) por 120 min e, depois decantada. A amostra contendo a alumina ativada quimicamente foi submetida ao processo de filtração. Em seguida a alumina ativada foi submetida a uma secagem, respectivamente, em estufa ICAMO Modelo N° 3, a 110 °C por um período mínimo de 6 horas. O processo de calcinação da alumina (ativação térmica) foi realizado na temperatura de 500 °C por 120 min, respectivamente numa Mufla EDG equipamentos, Modelo 3P-S 3000. Após o processo de calcinação da alumina ativada, o excesso de sódio na superfície do catalisador foi eliminado através da lavagem com água destilada, o monitoramento do PH foi realizado com o papel de tornassol (indicador ácido-base). Por fim, a alumina ativada com solução NaOH (20%) foi submetida a secagem em estufa a 110 °C por 6 horas para remoção de água do poro do catalisador, em seguida foi colocada em recipiente de vidro e posteriormente em um dessecador à vácuo. A Figura 3.3 mostra a alumina após o processo de calcinação (a) e a lavagem da alumina com água destilada (b).

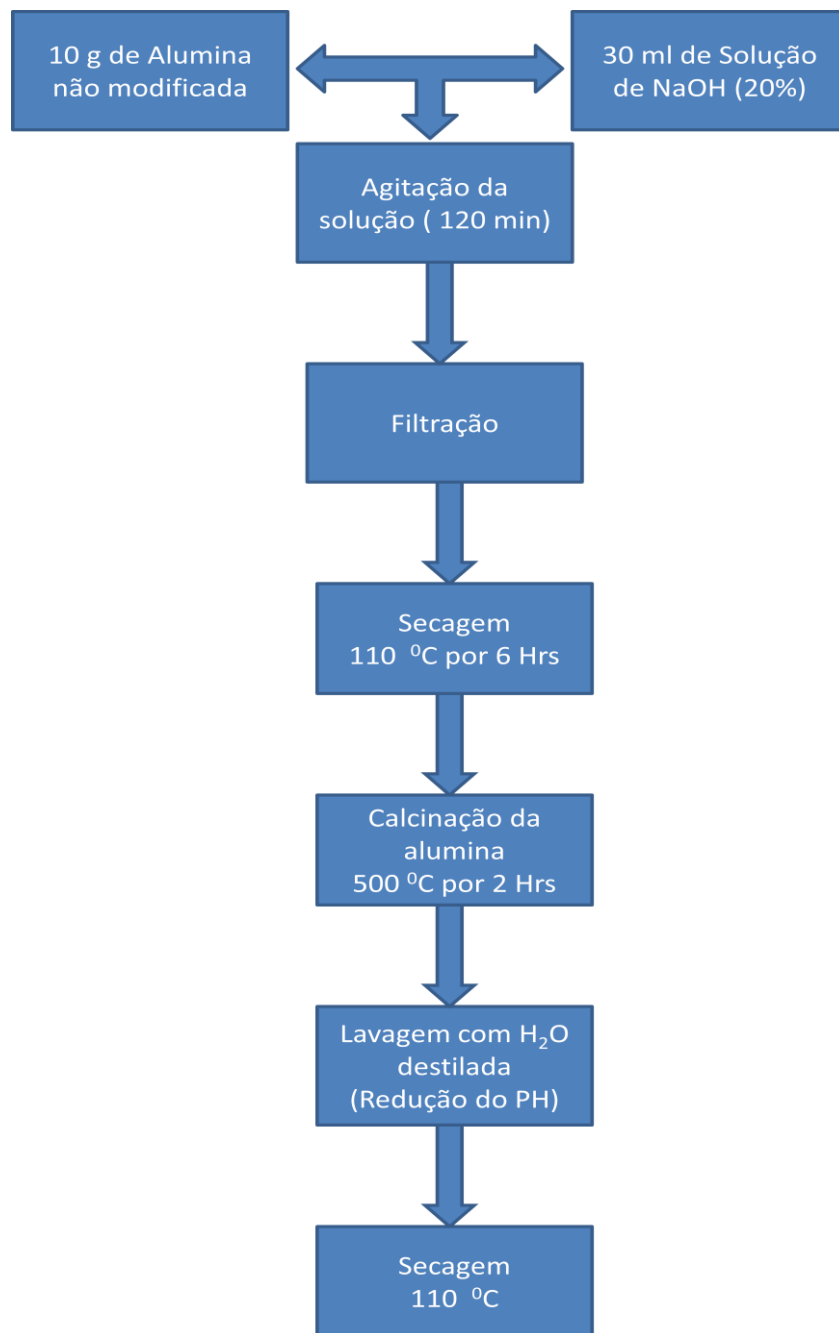
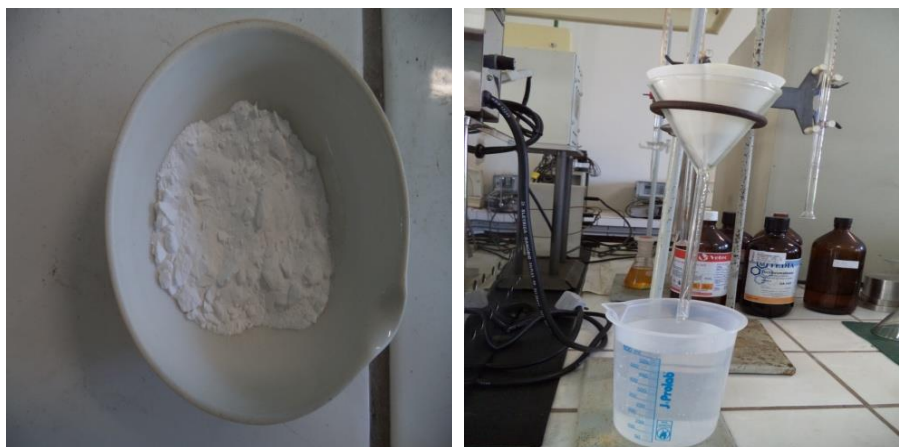


Figura 3 2 Fluxograma do processo de Ativação da Alumina



(a)

(b)

Figura 3.3 (a) Alumina ativada com solução NaOH (20%), (b) Lavagem da Alumina ativada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Ensaio catalítico com amostras de carbonato de sódio e da alumina ativada foram realizados com vistas à melhora das propriedades dos biocombustíveis. Estes ensaios realizados foram baseados em materiais já descritos na literatura. Deste modo, procurou-se observar se o catalisador relatado no processo de craqueamento termocatalítico poderia melhorar algumas das propriedades indesejáveis, principalmente relacionada à acidez, do produto líquido orgânico da borra de neutralização do óleo de palma.

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 da alumina ativada com solução de NaOH (20 %), seguida pela calcinação a 500 °C durante 2 horas foram caracterizados utilizando Difração de raios-X e técnicas de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier;

A propriedade térmica dos catalisadores foi monitorada pela análise térmica diferencial e gravimétrica.

A textura dos catalisadores (área superficial, volume e distribuição do tamanho dos poros) foi determinada por: Adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller); 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;

3.4.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

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 α – Al_2O_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 (SANTOS, 1989). 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 foi conduzido 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 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa da temperatura ambiente até 900°C , sob atmosfera estática.

3.4.2 Difractometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

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

3.4.3 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} .

3.4.4 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 (KAHN, 2004).

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 alumina ativada. A amostra foi montada sobre suporte 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.

3.4.5 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 μm a 2 μm . É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc. (NEYVA, 2004).

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.

3.4.6 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 (NEYVA, 2004). 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 (RATTI, 2008).

A composição química dos catalisadores carbonato de sódio e alumina ativada foi obtido 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%.

3.4.7 Análise Textural

As propriedades texturais da alumina não modificada e modificada com solução de NaOH (20%), seguida por calcinação a 500 °C por duas horas, foram determinadas pela técnica de fisissorção de nitrogênio à temperatura de –196 °C. A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), os volumes dos poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. As análises foram realizadas com auxílio de um instrumento da Micrometrics, modelo ASAP 2000. Para a realização destas análises, as amostras de alumina (aproximadamente 0,3 g) foram inicialmente pré-tratada a 150 °C sob vácuo por 12 horas para total eliminação de resíduos de solventes e água adsorvida. Além disso, os métodos BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e o t-plot foram usados para avaliar a distribuição média do tamanho de poro e o volume total de poros, respectivamente.

3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA

Os experimentos de Craqueamento na Unidade de Bancada foram realizados no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), sendo realizados nesta unidade os processos de craqueamento Termocatalítico em modo semibatelada e craqueamento Catalítico em reator de leito fixo.

3.5.1 Craqueamento Térmico-catalítico em Escala de Bancada

3.5.1.1 Aparato experimental

A unidade de Craqueamento em escala de bancada foi constituído por um Reator de vidro borosilicato apresentando formato cilíndrico com capacidade volumétrica de 100 ml, com dimensões de 15 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro interno. O reator foi inserido em um forno cilíndrico com uma resistência cerâmica, cilíndrica, de potência de 800 W conectada ao controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento (THERMA, Modelo TH90DP202-000) por meio de termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK. 2). O sistema foi montado sob uma placa de agitação magnética (IKA C-MAG, modelo HS 7) com controle de frequência. O reator foi acoplado a um condensador de vidro borosilicato conectado com o sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Acima do reator encontrava-se uma conexão em forma de “Y”. Numa das extremidades (orifício) desta conexão foi utilizada para a alimentação no reator do gás de arraste (N_2), contido num cilindro com válvula reguladora de pressão em dois estágios CEMPER, Modelo: CS-54) a uma vazão de $0,04 \text{ Nl.min}^{-1}$ controlada por um medidor de fluxo de gás (Omel, Modelo: 189-162) calibrado para ar (1 atm, 21°C). Os produtos condensados foram recolhidos em um balão de vidro borosilicato de 50 ml. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás de arraste foram conduzidos por uma abertura (válvula) na curva alonga, acoplada entre o condensador e o balão de coleta, até o sistema de exaustão. A Figura 3.4 ilustra a descrição da unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

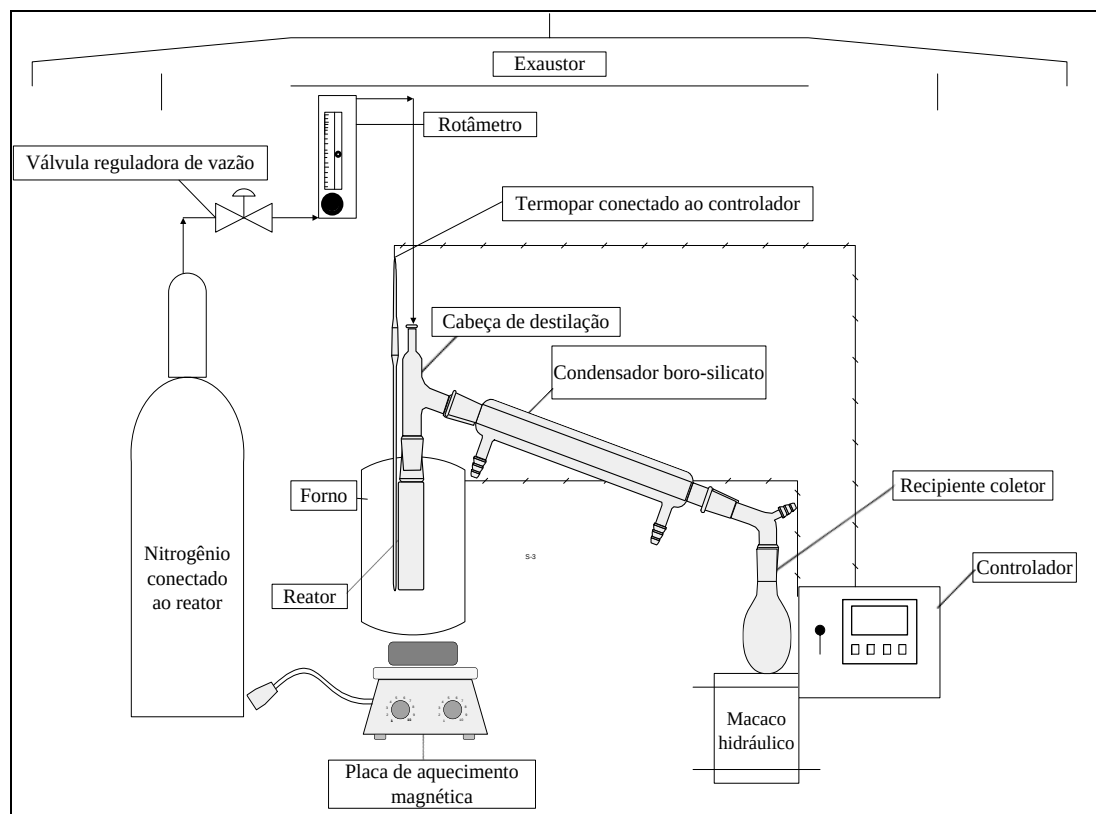


Figura 3 4 Unidade em Escala de Bancada

3.5.1.2 Procedimento experimental

As reações de craqueamento térmico-catalítico em escala de bancada foram realizadas utilizando como matérias primas a borra de neutralização e o óleo de palma. A Tabela 3.1 mostra todos os experimentos realizados nas escalas de Bancada, Semipiloto e Piloto. A carga (matéria prima) e o catalisador utilizados para cada experimento em escala de bancada foram inicialmente pesados em uma balança (QUIMIS, Q – 500L210C), em seguida foram depositados no reator de vidro borosilicato de 100 mL. O sistema de agitação interna do reator foi realizado por uma barra magnética pesada, respectivamente, sem o revestimento plástico. O reator contendo a carga, catalisador e barra magnética foi inserido no forno cilíndrico com resistência cerâmica interna, onde o controle da temperatura foi realizado com o auxílio do termopar “preso” na parede do reator. O aparato experimental foi montado com o acoplamento do reator no condensador. Deste modo, os produtos gasosos foram condensados a partir de um sistema acoplado à saída do reator, constituído pelo condensador acoplado a um banho termostático e controle de temperatura (10 °C). O funcionamento e controle do Aparato experimental foi realizado por um

Controlador/Programador, onde foram estabelecidos os seguintes parâmetros: A temperatura de operação (*set-point*), a taxa de aquecimento e o tempo reacional. O tempo reacional consistia no momento em que o sistema alcançava a temperatura de operação, a partir da rampa de temperatura definida em 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente (25 °C). A carga utilizada para cada reação foi de aproximadamente 40 g. A corrente líquida condensada recolhida no balão de vidro borosilicato (50 ml) foi pesada para a obtenção do rendimento do processo. O produto craqueado líquido da reação foi lavado com água destilada a 70 °C, para a retirada de resíduo do catalisador, em seguida foi realizada uma decantação utilizando um funil de separação para a remoção da fase aquosa (água resultante da reação de craqueamento).

Na Unidade em Escala de Bancada foram realizados 13 (treze) experimentos, dos quais 2 (dois) do tipo Craqueamento Térmico e 11 (onze) do tipo Craqueamento Termocatalítico. No processo de Craqueamento Térmico-catalítico foram utilizados como catalisadores o carbonato de sódio, carbonato de cálcio e a Alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500 °C por 2 horas). No sentido de avaliar melhor a influência do catalisador Alumina ativada, foram realizados testes de craqueamento deste catalisador com o óleo de palma (matéria prima). Deste modo, nos experimentos foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como Tipo e Teor de catalisador, e Temperatura de craqueamento.

Tabela 3. 1 Experimentos na Unidade de Escala de Bancada

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Borra de neutralização	Térmico	-	440
Óleo de palma	Térmico	-	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de Na ₂ CO ₃	420
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5% de Na ₂ CO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10 % de Na ₂ CO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de CaCO ₃	420
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de CaCO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10 % de CaCO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10% de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10% de Alumina Ativada	460
Óleo de palma	Térmico-catalítico	5 % de Alumina Ativada	440
Óleo de palma	Térmico-catalítico	10 % de Alumina Ativada	440

3.5.2 Craqueamento Catalítico no Reator de Leito Fixo

3.5.2.1 Aparato experimental

No processo de craqueamento catalítico em reator de leito fixo foram utilizados diferentes tipos de catalisadores (ver Tabela 3.2) visando investigar a influencia do tipo e teor de catalisador no leito catalítico, sobre a reação de craqueamento secundário (desoxigenação) da borra de neutralização do óleo de palma. Nesta nova configuração, a borra de neutralização foi craqueada termicamente (sem catalisador) num primeiro reator agitado e os efluentes gasosos foram alimentados diretamente num segundo reator de leito fixo, onde foi colocado o catalisador sobre uma placa porosa interna de

vidro sinterizado. A Tabela 4.5 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os 9 (nove) experimentos de craqueamento catalítico no segundo reator de leito fixo.

A unidade de Craqueamento Catalítico com um segundo reator de Leito Fixo foi montada sobre o mesmo aparato experimental utilizado nos experimentos de Craqueamento Térmico-catalítico, no entanto, na saída superior do reator de vidro borosilicato foi acoplado um segundo Reator de Leito Fixo de vidro borosilicato com dimensões aproximadas de 35 mm de diâmetro interno, 50 mm de comprimento e 32 mm de altura do leito fixo com volume aproximado de 48 ml. Nesta nova configuração, a borra de neutralização foi craqueado termicamente (sem catalisador) num primeiro reator agitado, seguida pela fluidização dos efluentes gasosos formados diretamente num segundo reator de leito fixo contendo uma placa porosa interna de vidro sinterizado, onde foi depositado o catalisador a ser testado. O segundo reator de leito fixo continha uma saída do tipo “unha” com a função de condensador parcial dos produtos. Os produtos gasosos foram ainda conduzidos da extremidade (orifício) deste condensador até um *elenrmeyer* (50 ml) como recipiente de coleta dos produtos líquidos imerso em banho de resfriamento com água e gelo. Numa das extremidades lateral, contraria ao condensador parcial, foi utilizada para a alimentação no reator do gás de arraste (N_2) a uma vazão de $0,04 \text{ Nl.min}^{-1}$. Os gases não condensáveis foram enviados para um sistema de exaustão. A Figura 3.5 mostra a unidade de Craqueamento em escala de bancada utilizando um segundo reator de leito fixo.

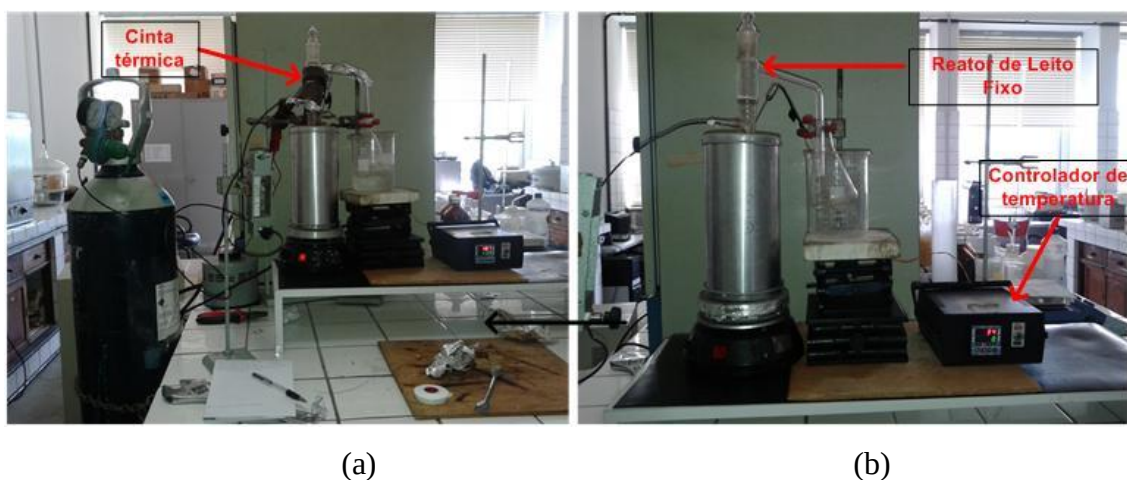


Figura 3 5 Unidade de craqueamento utilizando o reator de leito fixo (a) Com aquecimento (b) Sem aquecimento.

3.5.2.2 Procedimento experimental

O processo de Craqueamento Catalítico com um segundo reator de Leito Fixo foi realizado utilizando também como carga a borra de neutralização do óleo de palma fornecida pela usina de produção de biodiesel da UFPA. A Tabela 3.2 mostra todos os experimentos realizados nesta unidade. A carga foi submetida ao processo de craqueamento em modo batelada no reator inferior de vidro borosilicato, este procedimento foi descrito anteriormente (seção 3.5.1.2). No entanto um segundo reator catalítico de leito fixo foi acoplado na parte superior do primeiro reator contendo um leito de vidro sinterizado para preenchimento com os catalisadores ácidos heterogêneos. Os vapores formados ascendem através do leito poroso, promovendo o contato da fase fluido (vapores) e da fase sólido. Inicialmente os testes foram realizados com o segundo reator de leito fixo envolto com papel alumínio para manter a temperatura desejada a fim de promover o contato da área superficial da partícula sólida com a fase vapor. Após a constatação do baixo rendimento seguida pela condensação dos vapores no leito catalítico, foi realizado o aquecimento do reator catalítico de leito fixo, mediante o uso de uma “cinta” térmica acoplada a um variador de voltagem monofásico (STACO, Modelo: 3PN 1510B) com porcentagem de voltagem em torno de 70%. Os testes foram realizados com a carga inicial de borra pesada numa balança semi-analítica (Marte, Modelo: AL500) e inserida no primeiro reator de vidro borosilicato; o mesmo procedimento foi realizado para os catalisadores ácidos introduzidos no segundo reator/condensador, no entanto a massa de catalisador variou de 2 a 6 % em relação à carga inicial. Após a montagem do aparato experimental, consistindo na inserção do primeiro reator no forno cilíndrico juntamente com o segundo reator contendo o catalisador e conectado ao cilindro de nitrogênio (gás de arraste). O tempo de processo experimental foi obtido a partir da rampa de temperatura estabelecida (10°C/min) pelo controlador de temperatura, iniciando da temperatura ambiente até a temperatura do reator para 440°C em todos os experimentos sob fluxo de N₂ (0,4 Nl/nim). O produto líquido condensado foi depositado no recipiente de coleta, posteriormente foi submetido ao processo de decantação para separação da fase aquosa e filtração para remoção de material particulado. Os gases não condensáveis foram enviados para um sistema de exaustão. A massa de resíduo (coque) foi o material retido no primeiro reator.

Nos experimentos de craqueamento catalítico em escala de bancada foram realizados 9 (nove) experimentos. Nestes experimentos foram usados como catalisadores: as zeólitas HZSM-5 e HY, o catalisador FCC e a Alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500 °C por 2 horas). Deste modo, nos experimentos de craqueamento catalítico foi avaliado os seguintes parâmetros experimentais: Tipo e Teor de catalisador. A Tabela 3.2 apresenta as condições experimentais utilizadas no processo de Craqueamento Catalítico da borra de neutralização em escala de bancada.

Tabela 3. 2 Experimentos de craqueamento com um segundo Reator de leito fixo

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Teor de Catalisador no Leito fixo	Temperatura de Craqueamento (°C)
Borra de neutralização	Catalítico	2% de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Catalítico	3% de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Catalítico	6% de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Catalítico	3% de HY	440
Borra de neutralização	Catalítico	6% de HY	440
Borra de neutralização	Catalítico	3% de HZSM-5	440
Borra de neutralização	Catalítico	6% de HZSM-5	440
Borra de neutralização	Catalítico	3% de FCC	440
Borra de neutralização	Catalítico	6% de FCC	440

3.6 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE SEMIPILOTO

Os experimentos de Craqueamento na Unidade Semipiloto foram realizados no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), sendo realizados nesta unidade os processos de Craqueamento Térmico-catalítico em modo semibatelada e testes de Craqueamento utilizando um segundo reator de descarboxilação de leito fixo.

3.6.1 Craqueamento Térmico-catalítico

3.6.1.1 Aparato Experimental

A Unidade de Craqueamento Semipiloto montada sobre uma estrutura móvel, conforme mostrado na Figura 3.6, foi constituído por um Reator (R-1) de aço Inoxidável AISI 304 com geometria tubular, capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica acoplada na resistência circular com potencia de 3,5 kW e controle digital de temperatura com um termopar no interior do reator (R-1). O reator foi acoplado a um condensador de aço inoxidável (DN ½”) tipo “double pipe” com área de troca térmica de 0,05 m², e com sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados são conduzidos para o vaso de coleta de condensado de aço inoxidável (C-01) de capacidade de 2 litros. Os produtos gasosos não condensáveis e o gás inerte (N₂) foram conduzidos por uma válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta para saída até o exaustor. A Alimentação do gás de arraste inerte (N₂) foi realizada através por um orifício de entrada de gases. O sistema de agitação mecânica da matéria prima contida no reator (R-1) foi realizado por um agitador vertical de impelidor tipo Turbina 4 pás a 45° com potência de 0,06 kW. O funcionamento e controle do aparato experimental foi realizado por um Painei Programador/Controlador onde foi estabelecida a Temperatura de operação (set-point) e a Velocidade de agitação mecânica.



Figura 3 6 Unidade de Craqueamento em Escala semipiloto

3.6.1.2 Procedimento experimental

O processo de craqueamento Térmico-catalítico na Unidade Semipiloto foi realizado utilizando como matéria prima a borra de neutralização, subproduto resultante da etapa de desacidificação do óleo de palma da Usina de biodiesel do LEQ/UFPA. Esta matéria prima foi craqueada em regime de semibatelada no reator tanque agitado (R-1). A matéria prima na fase sólida e o catalisador foram depositados no reator (R-1), em seguida o reator foi fechado manualmente através da inserção de parafusos hexagonal com porca nas aberturas entre os flanges do reator e do aparato experimental. O aquecimento térmico do reator R-1 foi realizado com o acionamento no painel de controle da resistência elétrica circular. No painel também foi acionado a agitação mecânica vertical de 600 rpm e a temperatura de operação (*set-point*). No decorrer do processo reacional foi utilizado o gás de arraste inerte (N_2) para todos os experimentos com uma vazão de alimentação de $0,04 \text{ NL.min}^{-1}$. Os produtos gasosos foram condensados a partir de um sistema acoplado à saída do reator (R-1), constituído por um condensador (DN $\frac{1}{2}$ "") acoplado a um banho termostático com água destilada e controle de temperatura (15°C). O produto líquido (aquoso e orgânico) foi acondicionado no vaso de coleta de condensado (C 01). Os catalisadores utilizados nos experimentos foram o carbonato de sódio, alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500°C por 2 horas). A massa do resíduo (coque) retirado do reator após o processo reacional foi pesada. O tempo de reação foi obtido a partir do instante em que o sistema alcançou a temperatura de operação desejada (*set-point*), no entanto o tempo de processo

experimental consistia a partir da rampa de temperatura (10°C/min), iniciando da temperatura ambiente.

Na unidade em escala semipiloto foram realizados 5 (cinco) experimentos, dos quais um do tipo Craqueamento Térmico e 4 (quatro) do tipo Craqueamento Térmico-catalítico com o uso dos catalisadores carbonato de sódio e Alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500 °C por 2 horas). Deste modo, nos experimentos na unidade semipiloto foi avaliado os seguintes parâmetros experimentais: Tipo e Teor de catalisador, e Temperatura de craqueamento. A Tabela 3.3 apresenta estas condições experimentais utilizadas no processo de craqueamento térmico-catalítico da borra de neutralização.

Tabela 3. 3 Experimentos na Unidade de Escala Semipiloto.

Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
Borra de neutralização	Térmico	-	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de Na ₂ CO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10% de Na ₂ CO ₃	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 % de Alumina Ativada	440
Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10% de Alumina Ativada	440

3.6.2 Craqueamento utilizando um segundo reator catalítico de leito fixo

3.6.2.1 Aparato Experimental

A unidade de Craqueamento Catalítico com um segundo reator de Leito de Fixo foi montada com o mesmo aparato experimental utilizado na Unidade de Craqueamento Térmico-catalítico, no entanto, na saída do reator semibatelada (R-1) foi acoplado um segundo Reator de descarboxilação com Leito Fixo de aço Inoxidável AISI 304 (R-2) com geometria cilíndrica, medindo 30 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno, com volume aproximado de 53 ml e inserido em uma manta térmica envolta na resistência térmica com formato espiral e controle digital de temperatura com um termopar

internamente inserido neste reator. Este segundo reator catalítico de leito fixo continha uma saída do tipo “unha” na extremidade superior acoplada ao condensador de aço inoxidável (DN ½”) tipo “double pipe” com área de troca térmica de 0,05 m² e sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Assim como no processo termocatalítico, os produtos condensados foram coletados no vaso de aço inoxidável (C-01) de capacidade de 2 litros e os gases não condensáveis e inerte (N₂) foram conduzidos pela válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta para saída até o exaustor. A Alimentação do gás de arraste inerte (N₂) foi realizada através por um orifício de entrada de gases. Os experimentos também consistia de agitação mecânica de 600 rpm no reator (R-1). O controle da unidade operacional foi realizado por um Painel Programador/Controlador onde foi estabelecida as Temperaturas de operação (set-point) dos reatores R-1 e R-2, e a Velocidade de agitação mecânica. A Figura 3.7 mostra a da unidade de Craqueamento catalítico em reator de leito fixo.

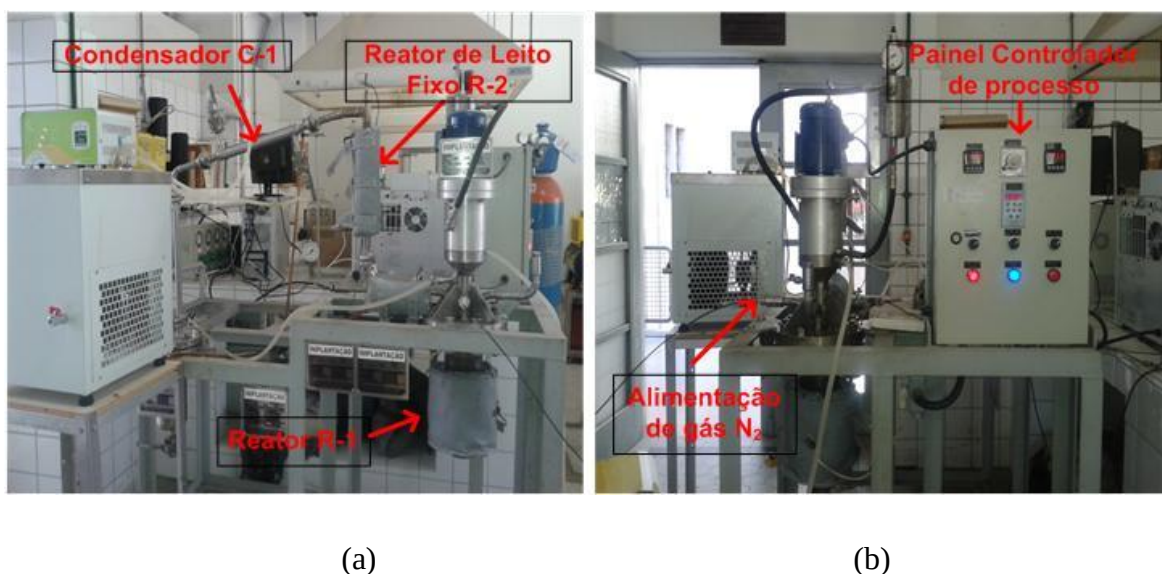


Figura 3 7 Unidade de craqueamento catalítico utilizando reator de leito fixo (a) Vista lateral (b) Vista frontal.

3.6.2.2 Procedimento experimental

O processo de Craqueamento utilizando um segundo reator catalítico de Leito Fixo foi realizado usando como matéria prima a borra de neutralização do óleo de fornecida pela usina de biodiesel da UFPA/LEQ. Esta matéria prima foi submetida ao processo de craqueamento em modo Semibatelada no Reator (R-1). O procedimento de

craqueamento neste reator foi descrito anteriormente na seção 3.6.1.2. No entanto os produtos gasosos formados no decorrer do processo foram conduzidos ao segundo Reator de Leito Fixo (R-2). No painel de controle operacional da unidade foi realizado o acionamento do aquecimento térmico dos Reatores semibatelada (R-1) e de Leito Fixo (R-2), dando início ao processo experimental, assim como a medição e controle das temperaturas de operação dos reatores (*set-point*), da velocidade de agitação mecânica (600 rpm). A vazão de alimentação do N₂ (gás de arraste) nos experimentos foi de 0,04 NL.min⁻¹. O produto líquido obtido no vaso de coleta (C-1) foi submetido ao processo de decantação, para separar a fase orgânica e a fase aquosa. Nos testes de craqueamento com reator catalítico de leito fixo foi utilizado uma mistura contendo o catalisador zeólita HZSM-5 em pastilhas “pellets” com esferas de vidro. Nesta mistura foi utilizado 5ml de HZSM-5 de densidade aparente $d_A=0,7678$ e 5ml de esferas de vidro. Os dois testes foram realizados utilizando os mesmos parâmetros operacionais, onde foi avaliado a viabilidade do processo de craqueamento catalítico no reator de leito fixo em escala semipiloto. O tempo de processo experimental foi obtido a partir da rampa de temperatura estabelecida (10°C/min), iniciando da temperatura ambiente até a temperatura final de operação do reator tanque agitado R-1, permanecendo por mais 30 minutos nesta temperatura final de operação. A massa de coque foi o material retido no Reator R-1 que não foi decomposto na temperatura desejada. A Tabela 3.4 apresenta as condições experimentais utilizadas nos testes.

Tabela 3. 4 Experimentos no reator de leito fixo em escala de semipiloto

Parâmetros	Teste 1 (Catalítico)	Teste 2 (Catalítico)
Temperatura de Craqueamento do R-1 (°C)	440	440
Temperatura de Craqueamento do R-2 (°C)	480	480
Massa de borra (g)	699,80	639,48
Massa de catalisador HZSM-5 (g)	3,84	3,85
Volume de catalisador HZSM-5 (ml)	5	5
Densidade aparente do HZSM-5 (g)	0,77	0,77

3.8 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO

Os experimentos de Craqueamento na Unidade Piloto foram realizados na Usina Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/UFPA), sendo realizados nesta unidade os processos de Craqueamento Termocatalítico em modo Semibatelada. A unidade foi construída pela Implantação - Engenharia Indústria e Comercio Ltda., Rio de Janeiro.

3.8.1 Aparato experimental

O processo de Craqueamento Térmico-catalítico na Unidade Piloto, conforme mostra a Figura 3.8, foi realizado utilizando como matéria prima a borra de neutralização. A descrição da unidade (especificações dos componentes) foi baseada na descrição apresentada por Lhamas (2013). Esta unidade divide-se em sete seções operacionais conforme apresentadas a seguir:

- **Seção de alimentação e bombeamento** foi constituída por um vaso de acondicionado (V-01) de polietileno com formato cilíndrico e seção inferior cônica, com capacidade de armazenamento para 200 L. A matéria prima contida no vaso (V-01) foi bombeada por uma bomba dosadora (BD) controlada por inversor de frequência;
- **Sistema de pré-aquecimento da matéria prima:** constituído por um trocador de calor de aço inoxidável (TC) com formato cilíndrico, modelo TMO-E, medindo 90 cm de comprimento e 22 cm de diâmetro externo, apresentando uma resistência elétrica interna com potência de 15 KW, pressão de 1atm e temperatura de operação de 200 °C, além de um termopar do modelo tipo K (0-1200°C) na saída da corrente de alimentação do sistema pré-aquecedor/reator que consiste em transmite um sinal a um controlador do tipo PID no painel de controle de processo da planta piloto, a fim de visualizar/comparar a temperatura de operação com o “*set-point*” pré-determinado pelo operador;
- **Seção reacional:** constituída pelo Reator de Processo de aço inoxidável com sistema de agitação mecânica (R-01) com capacidade de 125 L, pressão de projeto 1 atm, pressão de operação 1atm, temperatura de projeto 550 °C e temperatura de operação de 500 °C. A fonte de energia térmica fornecida ao Reator (R-01) foi com o uso de gás GLP (P 45 kg) com pressão de serviço de 1,70 Mpa, o qual entra em um queimador que promove a mistura GLP-Ar para queimar no espaço anular do reator. O sistema de agitação vertical (AG -01) foi constituído por um agitador vertical impelidor

do tipo turbina 4 pás à 45°, 2 pás a 45°, diâmetro do impelidor 350/200/144, potência do motor de 0,75 KW 4 polos, rotação de entrada até 1750 rpm;

- **Seção de resfriamento:** Constituída por 03 (três) tanques de polietileno, montados sobre uma estrutura com formato retangular, sendo 02 (dois) tanques com capacidade de 500L direcionados para a troca térmica dentro do condensador e o terceiro tanque com capacidade de 350L, instalado na parte superior da estrutura, o qual foi direcionado para constituir o ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação do Reator de Craqueamento. Os tanques continham água como líquido de resfriamento a temperatura ambiente, correspondendo a aproximadamente 80% do volume total da sua capacidade, com bombeamento contínuo do fluxo de água por meio de 02 (duas) bombas centrífugas;

- **Seção de Condensação:** constituída por um Condensador de aço inoxidável Multitubular (C 01), casco e tubo com área de troca térmica de 1,30 m² (lado do casco) e vazão de produtos a 25 kg/h (lado do tubo), pressão de projeto 2 Kgf/cm², vazão de água à temperatura ambiente de 4,5 m³/h, pressão de teste de 3 Bar, temperatura de projeto 100 °C, temperatura de operação 50 °C, lado do tubo a pressão de projeto é 1 atm, pressão de teste 1atm, com temperatura de projeto 500 °C e temperatura de operação de 200 °C;

- **Seção de separação, coleta e emissão de gases não condensáveis:** constituída primeiramente por um vaso de coleta (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 550 °C, temperatura de operação 500 °C e eficiência longitudinal 0,7. Esta seção também apresenta o vaso de coleta (V-03) de ferro fundido com capacidade de 200L, acoplado ao V-02 por tubos de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvula do tipo gaveta. A emissão dos gases não condensáveis foi feita por linhas de tubulação de ferro fundido com diâmetro de 25 mm e válvulas do tipo gaveta, com uma abertura na parte superior do vaso VC-02 do sistema de coleta. No final da tubulação os gases não condensáveis foram queimados liberando apenas CO₂ na atmosfera;

- **Seção de instrumentação e controle:** constituída pelos sensores de medição conectados aos controladores do processo localizados no painel de controle, que são responsáveis pela aquisição de dados e controle operacional da unidade.



Figura 3 8 Unidade de Craqueamento em Escala Piloto



Figura 3 9 Seção de pré-aquecimento da Unidade de Craqueamento Piloto.

3.8.2 Procedimento experimental

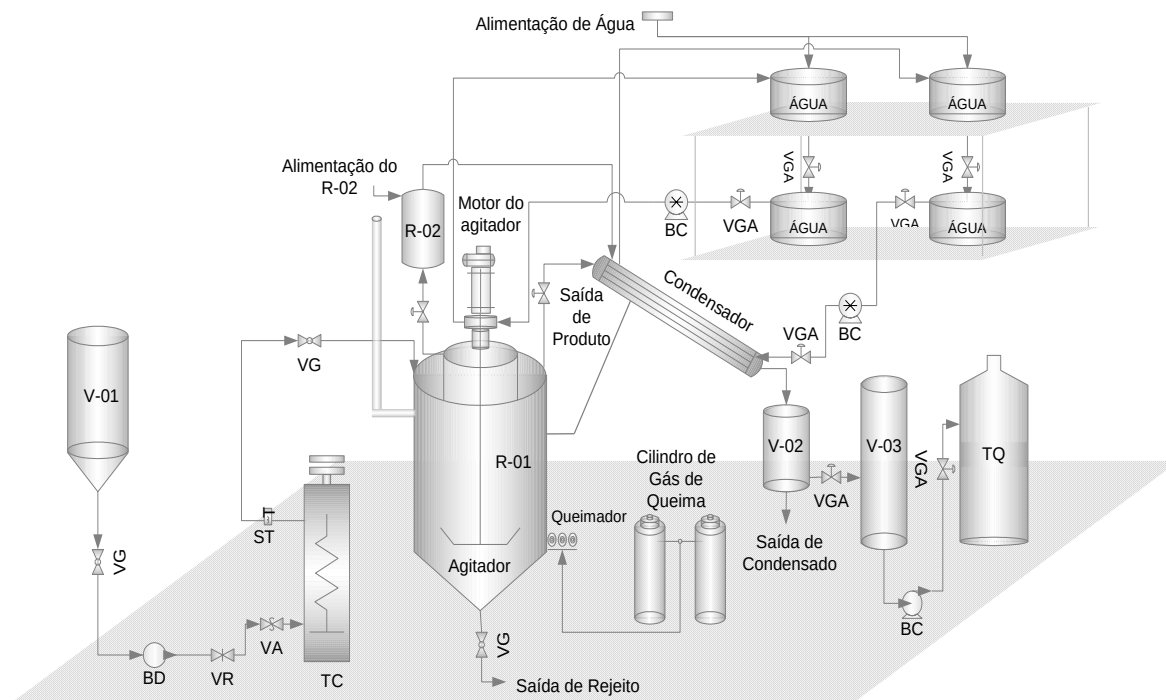
Os processos experimentais de Craqueamento na Unidade Piloto foram realizados, tendo como base a descrição dos experimentos realizados por Lhamas (2013) e Mota (2013). Nesta Unidade a matéria prima previamente aquecida, conforme descrito na seção 3.1.1, foi inicialmente pesada em uma balança de capacidade máxima de 150 kg (BALMAK, modelo BK50), assim como o catalisador (Na_2CO_3), o qual passou por um processo de secagem em estufa na temperatura de 150 °C por 3 horas, tendo sua massa pesada em relação à massa inicial da matéria prima. Os experimentos foram realizados em regime de batelada no Reator de tanque agitado (R-01) sob agitação mecânica de 150 rpm até a temperatura de operação programada no painel de controle de processo.

O início do processo deu-se com o acionamento da bomba dosadora (BD) no painel de controle, deste modo, a matéria prima acondicionada no vaso (V-01) foi bombeada para o trocador de calor (TC) de aço inoxidável aquecido por uma resistência

elétrica com potência de 15 KW, que tem a finalidade de elevar a temperatura (máxima de 200 °C) e promover a vaporização do material antes da entrada no reator (R-01). Conforme mencionado, o catalisador utilizado nos experimentos foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3) com percentual calculado em relação à massa inicial da matéria prima. Este catalisador foi colocado em sacos plásticos de polietileno, em seguida introduzido no reator por uma abertura circular no fundo do mesmo, cuja função também foi a retirada de resíduo (coque) juntamente com o catalisador. Após o bombeamento completo da matéria prima do Trocador de calor (TC) ao reator (R-01), acoplado com o TC, foi acionado o queimador juntamente com a abertura manual da válvula do fluxo de gás GLP (fonte de energia térmica). A medida, que houve a formação dos produtos na forma de vapores durante a reação de craqueamento, estes foram submetidos ao processo de condensação realizado pelo condensador de aço inoxidável acoplado na saída superior do reator (R01).

O produto líquido condensado foi coletado no vaso de coleta (V-02) de 50L. No final de cada experimento, o produto líquido craqueado foi pesado, a fim de calcular o rendimento do processo, enquanto os produtos gasosos não condensáveis (como metano, dióxido de carbono, etc.) foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases. Além disso, foram coletadas amostras deste produto líquido condensado na saída do vaso (V-02) de cada experimento em intervalos entre 10 e 100 minutos, totalizando 10 amostras; este procedimento tem como finalidade investigar o comportamento reacional ao longo do processo de craqueamento pela análise das amostras a partir da temperatura inicial de craqueamento. Após a coleta, seguida da pesagem do produto líquido contendo duas fases (uma aquosa e outra orgânica) e o material sólido, foi realizado um pré-tratamento deste produto, no qual consistiu de uma Decantação e Filtração, conforme será descrito na seção 3.9.

O produto Líquido orgânico (PLO) foi armazenado em recipientes de polietileno; posteriormente amostras do PLO foram coletadas para serem submetidas às análises físico-químicas e de composição das misturas de acordo com a Agência (ANP) Nº 65. A Figura 3.10 mostra o Fluxograma da planta piloto.



O rendimento do Produto Líquido Orgânico, a partir de cada experimento realizados nas diferentes escalas (Bancada, Semipiloto e Piloto) foi calculado em termos da sua massa em relação a massa inicial da borra de neutralização de óleo de palma. O resíduo no reator foi pesado para se obter o rendimento de coque, e nos casos de Experimentos Térmico-catalítico, o catalisador foi subtraído da massa do coque. O rendimento do biogás foi determinado por diferença considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 5, 6 e 7.

$$Rendimento\ do\ PLO(\%) = \frac{M_{PLO}}{M_{mv}} \times 100\% \quad (5)$$

$$Rendimento\ do\ Coque(\%) = \frac{M_{coque}}{M_{mv}} \times 100\% \quad (6)$$

$$Rendimento\ do\ Gás\ (\%) = \left(1 - \frac{M_{PLO}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}}\right) \times 100\% \quad (7)$$

Onde:

M_{PLQ} - Massa do Produto Líquido Orgânico (sem a fase aquosa);

M_{mp} - Massa da borra de neutralização isenta da água residual;

M_{coque} – Massa de coque sem o catalisador.

Na unidade em Escala Piloto foram realizados 5 (cinco) experimentos, utilizando apenas carbonato de sódio como catalisador. A escolha deste catalisador foi baseada primeiramente nos resultados mais significativos em termos de rendimento e das propriedades físico-químicas (especialmente o índice de acidez) dos produtos líquidos orgânicos obtidos com o uso deste catalisador na escala de bancada e semipiloto, além disso, levando em consideração o critério econômico do emprego industrial deste catalisador, o carbonato de sódio tem baixo valor de mercado em detrimento de outros catalisadores empregados neste trabalho.

Na realização de todos esses experimentos constatou-se a presença de água obtida a 100 °C, sendo coletada no vaso (V-02). Deste modo, nos experimentos nesta unidade piloto foram avaliados parâmetros experimentais como Teor de catalisador e Temperatura de craqueamento. No entanto, nos experimentos onde os parâmetros são iguais (Teor de catalisador e Temperatura de processo), buscou-se avaliar a influência do processo de desidratação (teor de água na matéria prima) nestes experimentos. A Tabela 3.5 apresenta estas condições experimentais.

Tabela 3. 5Experimentos na Unidade de Escala Piloto.

Experimento	Matéria prima	Tipo de Craqueamento	Teor de Catalisador (Na ₂ CO ₃)	Temperatura de Craqueamento (°C)
Exp 1	Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 %	440
Exp 2	Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 %	440*
Exp 3	Borra de neutralização	Térmico-catalítico	5 %	420
Exp 4	Borra de neutralização	Térmico-catalítico	10 %	440
Exp 5	Borra de neutralização	Térmico-catalítico	15%	440

*Experimento mais desidratado

3.9 PRÉ-TRATAMENTO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

Os produtos obtidos nos experimentos de Craqueamento Térmico-catalítico nas escalas de Bancada, Semipiloto e Piloto foram submetidos inicialmente ao Pré-tratamento por meio das operações de decantação e filtração dos mesmos, visando remover a água resultante da reação de craqueamento, assim como eliminar a presença de material particulado (catalisador) no produto líquido, resultante do processo de arraste do catalisador juntamente com vapor formado pelo sistema de condensação.

3.9.1 Decantação

Inicialmente foi realizado o processo de Lavagem do produto líquido craqueado com água destilada a 70 °C, a fim de facilitar a separação da água de processo e o arraste do material particulado (resíduo do catalisador) do produto líquido orgânico durante a etapa de decantação, método de separação baseada na diferença da densidade e solubilidade da mistura. Nesta etapa utilizou-se um funil de separação para remoção da fase aquosa.

3.9.2 Filtração

Nesta etapa foi realizado o processo de filtração a vácuo, a fim de remover o material sólido do produto. Esta operação foi sistematicamente utilizada nos produtos obtidos dos experimentos em escala piloto, visto que a quantidade de matéria prima utilizada nestes experimentos foi significativa (30-56 Kg), assim como a quantidade de catalisador (5-15 % em relação à matéria prima). Neste procedimento foram utilizados funil de Buchner providos de discos de porcelana para suportar o papel de filtro, conectados a um frasco Kitasato com entrada lateral para conexão com a bomba de vácuo. A Figura 3.11 mostra o processo de separação da fase aquosa, fase orgânica e do material sólido.



(a)



(b)

Figura 3 11 Pré-tratamento dos produtos líquidos: (a) Filtração e (b) Decantação.

3.10. DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

3.10.1 Destilação em Escala de Bancada

A destilação é um processo de separação térmica controlada pelo equilíbrio líquido-vapor utilizada na separação das espécies químicas de misturas líquidas miscíveis com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição e pressão de vapor). A destilação fracionada é uma destilação integral com múltiplos estágios, sendo necessária para produzir um ou mais produtos com maior grau de pureza (PASSOS et al, 1999).

O processo de Destilação do produto líquido orgânico (PLO) foi realizado em escala de bancada e Piloto. Assim como o petróleo, o PLO é a mistura multicomponente, deste modo o processo de separação foi realizado em cortes de acordo as faixas de fracionamento dos derivados de petróleo. Segundo SZKLO e ULLER (2008) estas faixas de destilação são:

- Gasolina (40-175°C);
- Querosene (175-235°C);
- Diesel leve (235-305°C);
- Diesel pesado (305-400°C).

O processo de destilação dos PLOs em escala de bancada consistiu na pesagem da amostra, seguida da inserção da mesma em um balão de vidro borossilicato com duas juntas esmerilhadas (1 L), em seguida o balão contendo a amostra foi colocado em uma

manta térmica de 1 litro (modelo Quimis Q321A25) com potência de 315W. A temperatura do destilado foi monitorada com o auxílio de um termômetro digital modelo Poli PM-1010 (0 - 1000 °C) inserido numa junta de entrada do balão. O balão foi acoplado em uma coluna de fracionamento do tipo “Vigreux”, constituída de três estágios de fracionamento. A coluna também foi acoplada a um condensador bitubular constituído de vidro borosilicato, que por sua vez era resfriado por um banho termostático programado para operar em uma temperatura de 10 °C. Na saída do condensador foi acoplado um funil de decantação para a coleta das frações obtidas. A Figura 3.12 mostra a unidade de destilação em escala de bancada.



Figura 3 12 Unidade de destilação fracionada em escala de bancada.

3.10.2 Destilação em Escala Piloto

A unidade de destilação em escala piloto utilizada nos experimentos será apresentada de acordo a descrição relatada por Mota (2013). As amostras dos PLO's foram destiladas pela unidade constituída por 3 (três) balão de vidro borosilicato, sendo dois de menor volume utilizados para a coleta das frações, e um terceiro de 50 ml utilizado como vaso de alimentação da amostra. A coluna de destilação foi constituída ainda por um banho de aquecimento (capacidade 50L), no qual o fluído térmico foi aquecido por uma resistência elétrica de imersão com formato de anéis circulares. A coluna de destilação possui também controle de temperatura com sensor tipo PT -100.

A torre da coluna de destilação apresenta formato cilíndrico com sistema de recheio constituído por anéis do tipo Raschig com 15 mm de comprimento cada um, a fim de propiciar o contato das fases líquido-vapor. O sistema de condensação é constituído por dois condensadores de vidro borosilicato tipo bobina com um passe para o vapor e o outro passe para o fluído de resfriamento, o qual foi utilizado água a temperatura ambiente. As frações coletadas, assim como o resíduo de fundo (coletado por uma válvula de descarga no fundo do vaso de alimentação) foram pesados, a fim de determinar o rendimento do processo de destilação.

3.11 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS

A caracterização físico-química dos produtos líquidos orgânicos e dos cortes de destilação foram realizados conforme os métodos padrões estabelecidos por Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM conforme as especificações estabelecidas 37/2009, 57/2011 e 65/2011 da ANP, que especificam valores para as propriedades e características da gasolina, querosene de aviação e óleo diesel comercial de uso rodoviário S10. Estas propriedades avaliadas foram: Densidade a 20 °C, Viscosidade Cinemática a 40 °C (viscosímetro SCHOTT - GERATE), Índice de Acidez, Índice de saponificação, Índice de Refração e Ponto de Fulgor (Pensky Martens Automático - HERZOG).

3.11.1 Resíduo de carbono

O método de análise foi determinado de acordo com a norma ASTM D 4530, onde o ensaio é realizado nos 10% remanescentes da curva de destilação. A Determinação de Micro Resíduo de Carbono foi realizada utilizando-se um Analisador de Micro Resíduo de Carbono da marca ALCOR modelo MCRT 160.

3.11.2 Corrosividade à lâmina de cobre

A corrosividade ao cobre foi determinada a partir do ensaio em que uma lâmina de cobre previamente polida é submersa em 30 mL de combustível contido num tubo, que em seguida é submetido a 50 °C (banho de aquecimento) durante 3 h. Em seguida, a

placa é lavada e comparada com laminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5. Na norma ASTM o método recomendado é o D130. Na RANP nº 65/11, também é estabelecido o método ABNT NBR 14359. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão.

3.11.3 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar (LÔBO et al., 2009).

O ponto de fulgor dos combustíveis foi determinado de acordo com a norma ASTM D 93, com o auxílio do equipamento Flash Point Tester da Pensky-Martens Modelo HFP 380. Além disso, este parâmetro pode ser usado na detecção da contaminação por materiais relativamente não voláteis ou não inflamáveis em amostras de combustível. Um exemplo é a presença de água no óleo diesel, que é evidenciada pelo aumento do ponto de fulgor da amostra (SANTOS, 2000).

No teste foram utilizados 75 ml de amostra, sob aquecimento e agitação (100 rpm) em recipiente de bronze fechado com dimensões especificadas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do recipiente de cobre em intervalos regulares de 2 °C simultaneamente com a interrupção da agitação, até a observação da ignição dos vapores, em seguida registrando-se o ponto de fulgor.

3.11.4 Índice de acidez

Um aumento da acidez do biocombustível pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor. A descrição do procedimento do Índice de Acidez foi anteriormente descrito na Seção 3.1.5.1, além disso, este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5 -40 (AOCS, 1988).

3.11.5 Índice de saponificação

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra. Assim como o índice de acidez, a

descrição do procedimento do Índice de saponificação foi anteriormente descrito na seção 3.1.5.2. Este índice foi determinado conforme a metodologia oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1997).

3.11.6 Viscosidade cinemática

Esta propriedade físico-química também pode ser usada para selecionar o perfil da matéria prima ou dos ácidos graxos usados na produção do biocombustível (OTERA, 1993). A viscosidade cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006). O procedimento experimental foi realizado em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). Esta análise foi conduzida no equipamento utilizando um banho termostático na temperatura de 40 °C.

A viscosidade é avaliada em viscosímetro capilar. Neste a viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm). Neste aparato mede-se o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas feitas no próprio dispositivo. O procedimento foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Inserir as amostras no tubo capilar;
- Ambientar as amostras e o viscosímetro na temperatura de 40 °C;
- Medir o tempo de escoamento da amostra líquida no viscosímetro.

Foram feitas as contagens do tempo de escoamento em triplicata e a partir dos resultados se obteve a média aritmética dos mesmos. A viscosidade foi obtida a partir da média dos tempos do escoamento e, determinada pela Equação 8 abaixo.

$$v = K (T - e) \quad (8)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo médio de escoamento da amostra (s);

e – correção da energia cinética para o valor do tempo.

3.11.7 Densidade

O procedimento da densidade também foi descrito anteriormente na seção 3.1.5.3, de acordo o método da ABNT NBR 7148. Algumas amostras foram determinadas a densidade pelo método ASTM D4052.

3.11.8 Índice de refração

O Índice de Refração foi determinado de acordo o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Este procedimento foi realizado a partir de um prévio ajuste do Refratômetro de ABBÉ (modelo AR 4D) com água destilada ($n_D^{20} = 1,333$). O procedimento consistiu em colocar três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento, em seguida fechou-se o sistema rapidamente para evitar a evaporação da amostra, especialmente às frações leves da destilação. Após isso, observar o escurecimento parcial da luz na ocular, na qual a área clara deverá estar na parte superior do campo e a linha escuro-claro exatamente sobre o cruzamento das linhas no visor, em seguida ler o valor do índice de refração na escala de leitura. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, a fim de obter uma melhor precisão dos resultados.

3.11.9 Teor de enxofre

A presença de enxofre no diesel mineral está associada à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível. O diesel com baixo teor de enxofre apresenta perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo de dessulfurização (LÔBO et al., 2009).

O teor de enxofre das amostras analisadas foi determinado por análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) de acordo com a norma ASTM D7212. Para tanto, foi utilizado um equipamento de EDX, modelo TS-3000, da Shimadzu. A análise foi realizada em ambiente de gás hélio (99,995%), incidindo raios-x na célula, preparada com filme de polipropileno, contendo a amostra a ser analisada. Com o auxílio de uma curva de calibração, o equipamento forneceu, ao fim da análise, o teor de enxofre presente na amostra.

3.11.9 Cor e Aspecto

O aspecto dos combustíveis derivados do petróleo é considerado uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação presentes nas amostras, que pode ser decorrente da presença de água (LÔBO et al., 2009). Na ausência destes contaminantes, o biocombustível é classificado como límpido e isento de impurezas. A determinação da cor das amostras analisadas foi realizada segundo o método do colorímetro ASTM D1500 para Determinação da cor de Produtos de Petróleo, enquanto o aspecto foi realizado conforme o método ASTM D 4176 para água livre e contaminação por partículas em combustíveis destilados (procedimentos de inspeção visual).

3.11.10 Curva de Destilação – Método da Destilação Atmosférica

A determinação deste parâmetro foi realizada conforme o método NBR 9619, a qual se refere à destilação simples à pressão atmosférica de produtos de petróleo. Este método estabelece a temperatura máxima de 370 °C para a destilação dos 90% da amostra.

Neste ensaio destila-se o produto em condições padronizadas, na quantidade de 100 ml, anotando-se as temperaturas de coleta após a condensação relacionada com as percentagens previamente estabelecidas do combustível vaporizado, da primeira gota e das frações de 10, 20, até 90 ml. A partir desses dados constroem-se as curvas de destilação. De acordo a norma NBR 9619, a temperatura do banho do condensador deve situar-se na faixa de 0-5 °C para a gasolina e 0-60 °C para o diesel; como as amostras de bio-óleo (PLO) contém produtos das duas faixas de compostos, inicia-se a destilação com temperatura do banho na faixa de 4 °C e quando a temperatura do vapor na entrada do condensador atinge 200°C, a cada 50 °C incrementa-se a temperatura do banho em 10 °C. Esse procedimento é necessário para evitar a solidificação de material no condensador. Esta análise foi realizada no Laboratório de pesquisa e análise de combustível LAPAC/UFGA, onde o equipamento utilizado foi destilador automático marca TANAKA modelo AD6. A taxa de destilação da amostra deve estar entre 4 a 5 ml/min, proporcionando uma destilação uniforme ao longo do tempo. O condensado é recolhido em uma proveta graduada calibrada, permitindo a leitura do volume de

destilado. São feitas observações sistemáticas de temperatura a cada volume especificado de condensado, possibilitando o levantamento da curva de destilação do produto. A especificação define valores máximos de temperatura para os pontos 10%, 50% e 90% evaporados ou recuperados, além do ponto final de ebulição (PFE), e o resíduo da destilação. O tempo de análise para destilar uma amostra de gasolina comum é de 40 minutos em média.

3.12 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS

3.12.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Os grupos funcionais presentes no Produto Líquido Orgânico e nas Frações destiladas foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier;

Conforme mencionado anteriormente, os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21) pertencente ao laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). No entanto as amostras foram na fase líquida, onde foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. Nesta análise também utilizou a resolução espectral de 16 cm^{-1} e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} .

3.12.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Neste trabalho foi utilizado a técnica de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C a fim de contribuir em uma melhor caracterização da composição qualitativa dos produtos obtidos dos experimentos nas diferentes escalas.

Os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) foram obtidos em um espectrômetro VARIAN, modelo UNITY 300 com frequência de ressonância de 300 MHz. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e como substância padrão de referência foi utilizado Tetrametilsilano [$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] também chamado de TMS. As condições de aquisição foram as seguintes Para o ^1H foram obtidos com pulso de 30° ; e 32 transientes. Para o ^{13}C foram obtidos com pulso de 30° e 3940 transientes.

3.12.3 Cromatografia Gasosa (GC-MS).

A identificação dos componentes presentes nas amostras de PLO (produtos líquidos orgânicos) dos experimentos realizados em escala piloto e das frações destiladas destes PLOs foi realizada por *Cromatografia Gasosa* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (GC-MS) (do inglês: *gas chromatography with Mass Spectrometer detector*). Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste (fase móvel) através de uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação. Para cada pico obtido foi registrado a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a similaridade do pico obtido com os picos padrões do banco de dados encontrado na biblioteca do software. De acordo ainda esta análise, os teores de todos os compostos oxigenados e hidrocarbonetos identificados presentes em cada amostra foram separados e sendo estimado a sua composição química de cada composto identificado.

A análise de *GC-MS* dos produtos 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 destes produtos foi determinada através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (SHIMADZU, Modelo: GCMS-2010) com interface QP2010 e impacto de elétrons. A coluna utilizada para a análise foi RTx-5Ms com diâmetro interno de $d = 0,25$ mm e comprimento de $L = 30$ m. O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi o gás Hélio com um fluxo de 37,2 mL/min, taxa de separação (razão do split) igual a 20 e. Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB. Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste através uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação. Os valores utilizados pelo programa encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3. 6 Condições utilizadas no programa de GC-FID para a análise das amostras.

	Variação (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
Forno	15	150	-
	8	200	-
	2	240	4
	15	300	-
Injetor (PTV)	Entrada	Temperatura (°C)	Fluxo (ml/min)
		150	37,2
	Injeção das fases	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
		280	4,0
Detector (MS)	Temperatura de operação (°C)		Fluxo (ml/min)
	280		Hélio
			37,2

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises físico-químicas da borra após o processo de desidratação realizado no reator de tanque agitado (pré-tratamento da matéria prima), assim como o percentual de água obtido durante o processo de craqueamento até a temperatura de 100°C.

Tabela 4. 1 Caracterização físico-química da borra de neutralização do óleo de palma.

Características	Borra
Índice de Acidez (mg NaOH/g)	6,64
Índice de saponificação (mg KOH/g)	56,32
PH	7,16
Teor de Água Exp. 1 (%)	54,46
Teor de Água Exp. 2 (%)	12,33
Teor de Água Exp. 3 (%)	21,00
Teor de Água Exp. 4 (%)	25,89
Teor de Água Exp. 5 (%)	32,8

A borra alcalina consiste basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos (sabão) e óleo neutro (triacilglicerol, acilgliceróis e material insaponificável) (FRÉ, 2009). Segundo este mesmo autor, a qualidade e a composição da borra dependem do processo e das condições do refino, tal como a concentração e o tipo de agente neutralizante. Deste modo, O índice de acidez obtido para borra apresenta resultado satisfatório, visto que a borra contém, em sua maioria, sais de sódio de ácidos graxos (sabão), assim como a presença de materiais graxos, possivelmente provenientes do óleo que podem ter sido arrastados com a água durante o processo de neutralização, conforme também relatado por SANTOS (2012). O resultado do índice de saponificação da borra utilizada no Experimento 2 apresenta resultado inferior quando comparado com os valores obtidos para o óleo de palma (196 - 210 mg de KOH / g de óleo, O'BRIEN, 2003). Este resultado inferior é indicativo da elevada concentração de

sabão na borra. A medição do pH da fase aquosa extraída da borra determina a alcalinidade das mesmas, onde a borra exibe um pH básico próximo a 7. Já Johansen et al. (1996) ao avaliar o pH da borra de canola, milho e girassol, encontraram valores de 11,2; 7,2 e 5,6 respectivamente, para neutralização com NaOH 2-5 N.

4.1.1 Infravermelho da Borra de neutralização do óleo de palma.

A análise composicional da borra por espectro de infravermelho está na Figura 4.1.

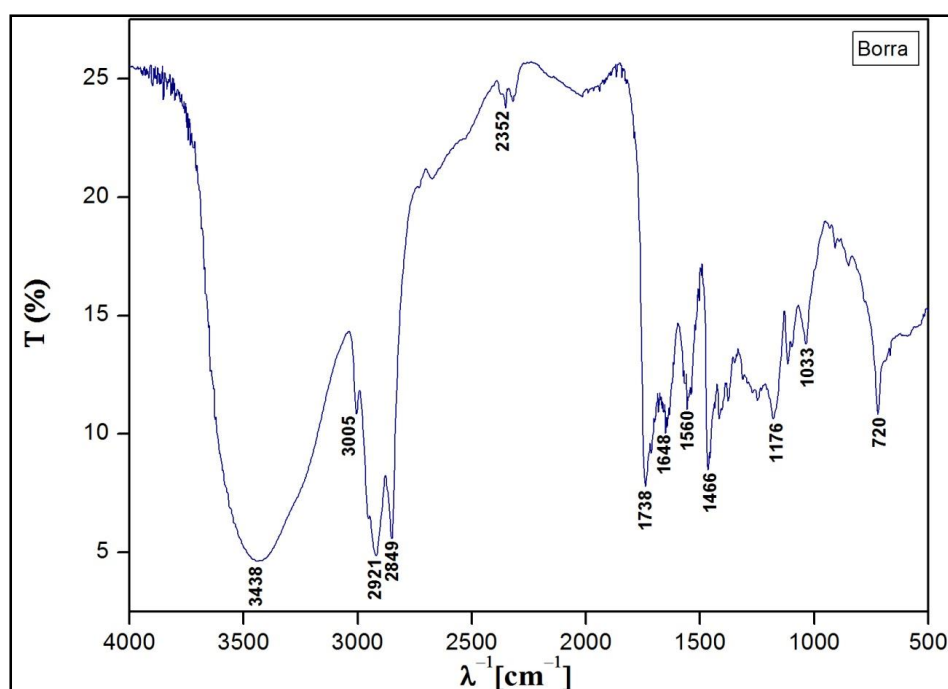


Figura 4 1 Espectro de Infravermelho da borra de Palma

O espectrograma da borra apresenta uma banda de vibração larga entre 3600 – 3200 cm^{-1} , característica da deformação angular O–H, referente à presença de água na borra. A presença das bandas entre 3005–2850 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações axiais de compostos alifáticos CH (metino), CH_2 (metileno) e CH_3 (metila). A banda em aproximadamente 1738 cm^{-1} é típica da carbonila de éster (triglicerídeos), indicando a presença de algum óleo arrastado. O ânion carboxilato possui duas ligações fortemente acopladas cuja força de ligação é intermediária entre C=O e C–O proveniente da conversão do ácido carboxílico em um de seus sais e que dá origem a duas bandas, umas das quais entre 1650–1550 cm^{-1} , intensa e provém da deformação axial assimétrica. A outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 cm^{-1} e provém da deformação axial simétrica (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

4.2.1 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A Figura 4.2 apresenta as curvas térmicas diferenciais (DTA) e Termogravimétricas (TG) para o carbonato de sódio anteriormente seco em estufa.

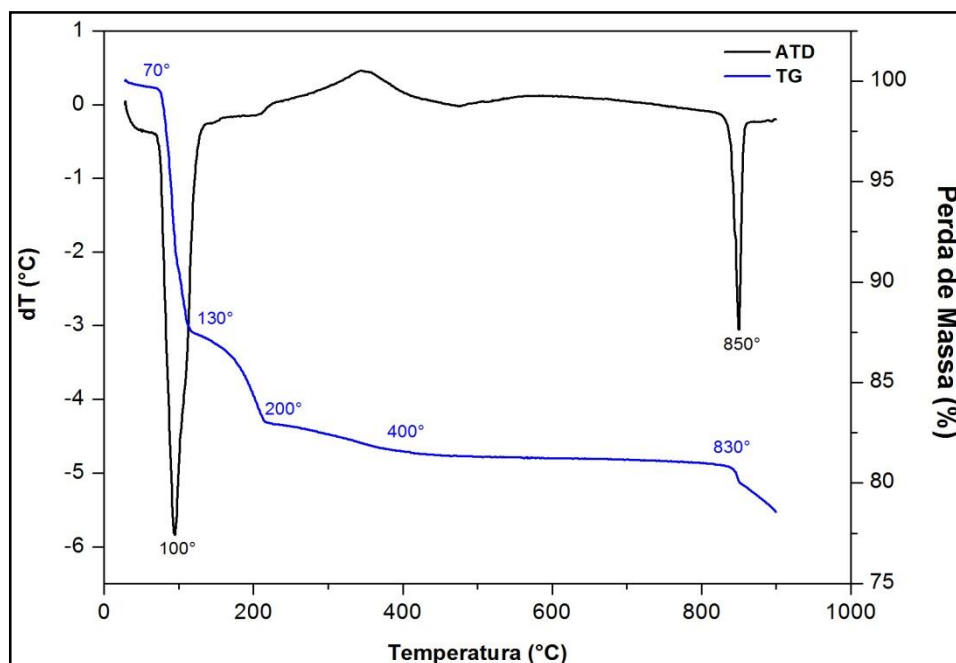
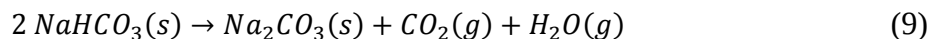


Figura 4 2 Termograma do carbonato de sódio

Neste termograma podemos 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 9) conforme relatado por maia e Osório, (2003). 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.



4.2.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

O difratograma do carbonato de sódio de grau comercial está representado na Figura 4.3.

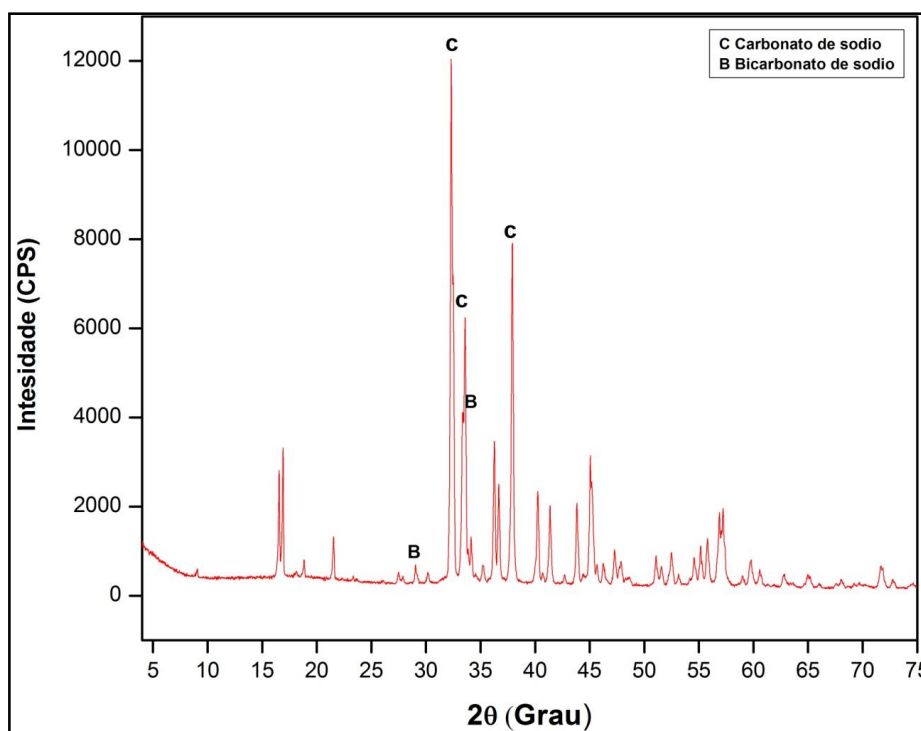


Figura 4 3 Difrátograma do carbonato de sódio de grau comercial

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.,2013.

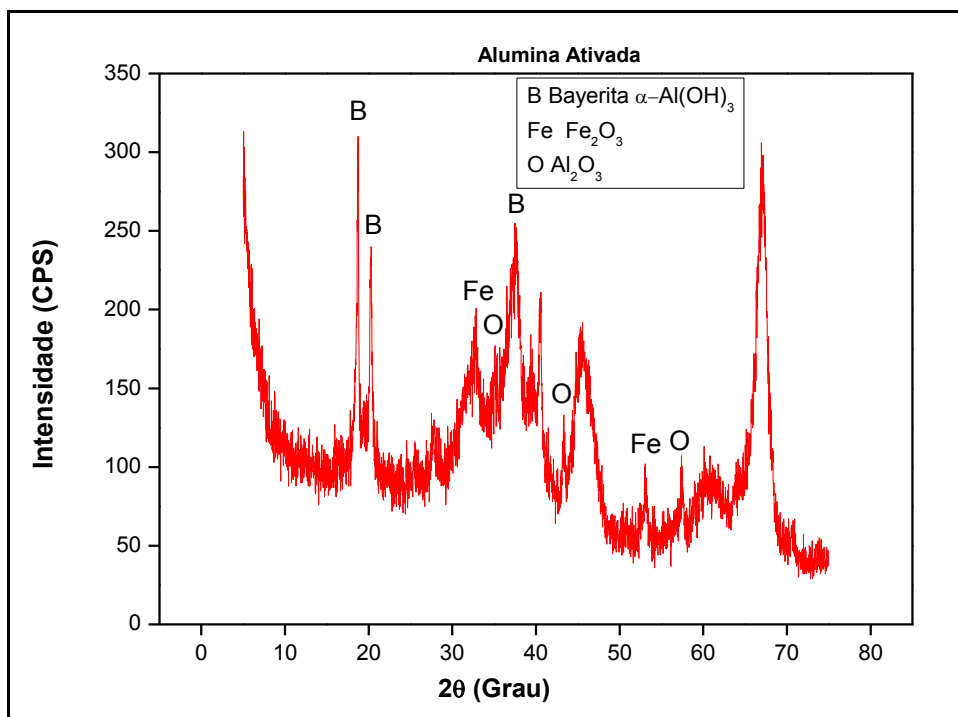


Figura 4 4 Difratoograma da Alumina ativada quimicamente.

O difratograma da alumina ativada está representado na Figura 4.4. Neste espectro constata-se de pico de média intensidade e base estreita observados em 2θ : 35,2; 43,4 e 57,5 °, referentes a fase corundum - óxido de alumínio (Al_2O_3). Além disso, constatado a presença de picos referente à fase hematita- óxido de ferro (Fe_2O_3), porém com picos de média intensidade observados em 2θ : 33,1 e 35,6 °. Os picos de alta intensidade e base estreita observados em 2θ : 35,2; 43,4 e 57,5 °, referentes à fase bayerita - $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. Este resultado foi semelhante ao obtido por Auta et al. (2013).

4.2.3 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 dos catalisadores. A Figura 4.5 apresenta a análise por infravermelho do catalisador carbonato de sódio.

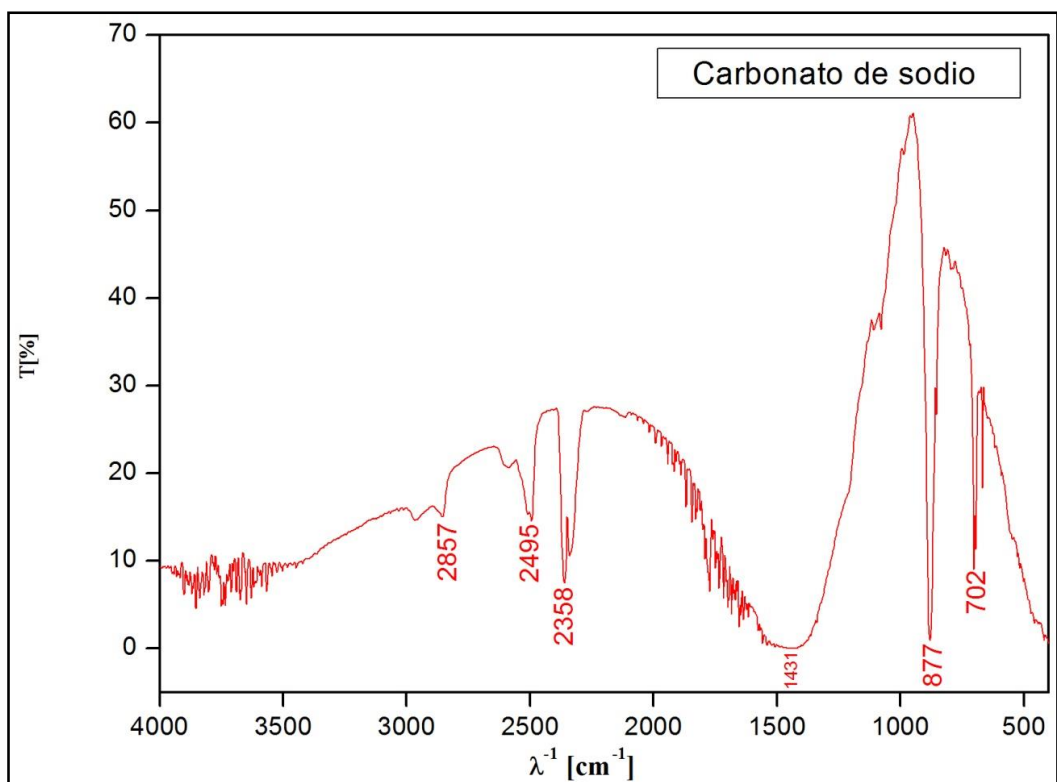


Figura 4 5 Espectro de infravermelho do carbonato de sódio

O espectro obtido para o carbonato de sódio apresenta uma banda próxima de 2358 cm^{-1} referentes da deformação axial assimétrica do CO_2 , 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, 1986).

A Figura 4.6 apresenta o resultado da análise por infravermelho da amostra de alumina ativada.

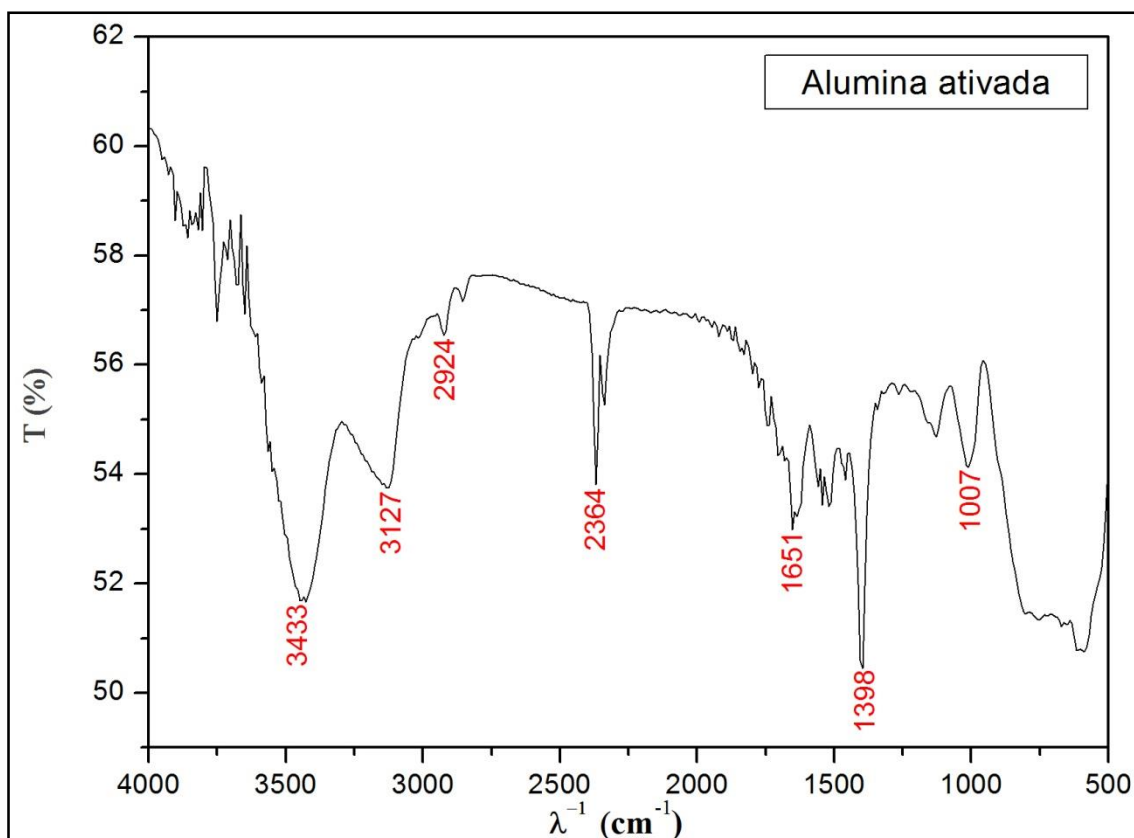


Figura 4 6 Espectro de infravermelho da alumina ativada

Os espectros obtidos da alumina ativada apresentam uma banda de deformação axial intensa e larga compreendida entre 3433-3127 cm^{-1} , que foram atribuídos à presença de vibrações do grupo O-H, assim como vibrações em torno de 1651 cm^{-1} , confirmando que a alumina ativada apresenta hidroxila. A banda de vibração intensa próximo de 1400 cm^{-1} são atribuídas a presença de grupos funcionais carboxilatos conforme relatado por Auta *et al.* (2013). Assim como a presença de bandas compreendidas entre 1000-400 cm^{-1} foram atribuídas à presença das vibrações características das ligações Al-OH e -O-Al-O-Al- na alumina, conforme relatado por (MA et al, 2008).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de Alumina ativada utilizadas neste trabalho foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura para a análise da morfologia da sua da superfície. Alguns grânulos da amostra 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, conforme mostrado na Figura 4.7.

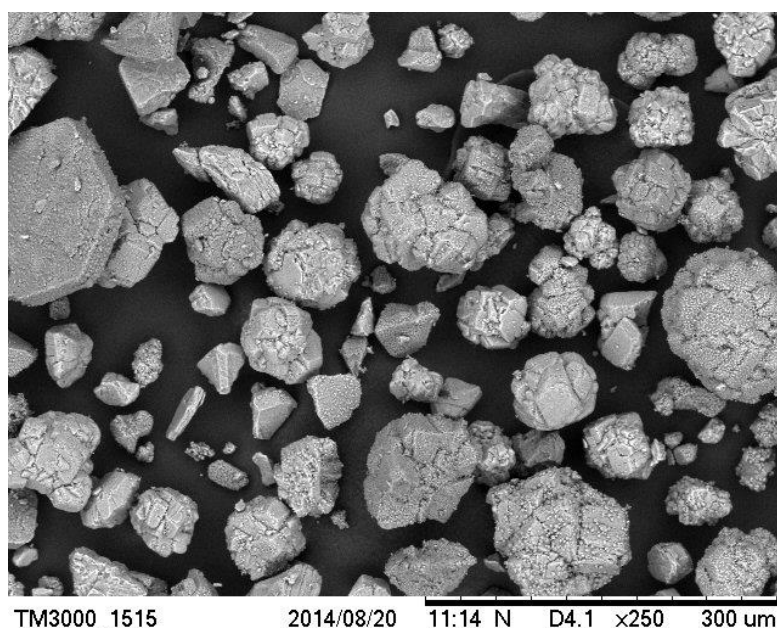


Figura 4 7 Microscopia eletrônica de varredura da Alumina ativada.

A Figura 4.7 mostrou partículas com aglomerados esféricos, apresentando tamanhos irregulares. O aparecimento de estrutura mais clara na alumina ativada foi atribuído à evacuação de alguns componentes voláteis da amostra após a calcinação, que levou ao desenvolvimento da porosidade. A volatilização da matéria sobre a superfície da alumina mesoporosa após a calcinação levando ao desenvolvimento de porosidade tem sido relatada por (THOTE et al., 1984).

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

Os resultados obtidos nos espectros de EDX da alumina ativada mostrando os seus elementos correspondentes detectados numa região da amostra são apresentados na Tabela 4.2.

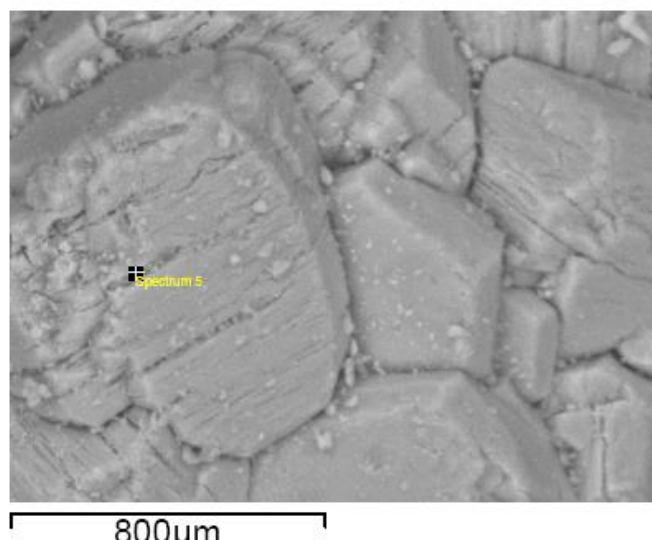


Figura 4 8 Micrografia eletrônica de varredura do ponto marcado na análise de EDX.

Tabela 4. 2 Porcentagens em massa atômica encontrada no ponto marcado via técnica de EDX.

Elemento	Porcentagem em Massa (%)	Porcentagem massa atômica (%)	Desvio padrão
Carbono	13,596	20,325	0,698
Oxigênio	48,486	54,416	0,526
Sódio	0,223	0,174	0,063
Alumínio	37,695	25,085	0,412

A partir da Tabela acima, constata-se a presença de sódio, introduzido na alumina durante o processo de modificação da mesma. Assim como os elementos constituintes da alumina (alumínio e oxigênio) estão em maior porcentagem, conforme esperado.

4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-x

A análise química do carbonato de sódio foi realizada para avaliar a pureza desse sal, tendo em vista que foram utilizadas nos testes de craqueamento, amostras oriundas de diversas fontes comerciais. A Tabela 4.3 mostra a composição elementar quantitativa do carbonato de sódio, após a secagem em mufla a 300°C por duas horas, obtido por FRX.

Tabela 4. 3 Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) do carbonato de sódio

Elemento	Concentração (% massa)
SiO ₂	1,22
CaO	0,19
Fe ₂ O ₃	0,08
Na	98,09
Ag	0,39
Sn	0,03

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 98% 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.

A Tabela 4.4 mostra os resultados obtidos por FRX da amostra de alumina ativada modificada com a solução de NaOH (20%), sendo depois calcinada a 500 °C por duas horas.

Tabela 4. 4 Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) da alumina ativada

Elemento	Concentração (% massa)
Al ₂ O ₃	95,94
SiO ₂	1,94
CaO	0,34
Fe ₂ O ₃	0,39
Cl	0,16
Ga	0,09
Ag	1,14

Os resultados da composição elementar quantitativa da amostra de alumina ativada mostraram um percentual de Al₂O₃ acima de 95%, enquanto o restante obtido refere-se à presença de algumas impurezas na amostra, onde os maiores percentuais obtidos foram para o SiO₂, Fe₂O₃, CaO e da prata. No entanto, os

resultados da composição elementar da alumina ativada não mostraram a presença de sódio na estrutura da alumina ativada.

4.2.7 Análise textural

A análise textural do catalisador alumina ativada e da amostra de alumina não modificada foi realizada a partir do método de BET. A análise da área superficial, do diâmetro do poro e do volume poroso de cada catalisador utilizado nos testes de craqueamento com um segundo reator catalítico de leito fixo na escala de bancada foi anteriormente realizado por RATON (2012) conforme indicado na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 Resultados da análise da área superficial e distribuição da porosidade dos catalisadores.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	Diâmetro do Poro (Å)	Volume total do Poro (cm³/g)
Alumina não modificada	78,25	117,95	0,23
Alumina ativada	97,22	122,02	0,30
FCC*	283,75	18,34	0,17
HZSM-5*	382,43	16,26	0,21
HY*	622,43	15,50	0,31

*Fonte: RATON (2012)

A ativação da alumina com solução de NaOH 20%, seguida pela calcinação a 500 °C, proporcionou um aumento em 18,97 na área da superfície deste catalisador, possivelmente associado as mudanças estruturais neste catalisador. Estas alterações estruturais após a modificação também foi constatada pelo aumento do volume total de poros e do tamanho médio dos poros. Uma observação similar nestas duas análises textural foi obtida por AUTA *et al.* (2013) para a alumina após modificação com solução de NaOH (30%) e calcinação a 500 °C, sucessivamente. No entanto a área superficial da alumina ativada foi inferior ao valor obtido por Silva (2010) para a γ -alumina apenas calcinada, obtendo o valor de 208 m²/g.

Os resultados dos catalisadores ainda mostraram que a amostra de HY possui a maior área superficial 622,43 m²/g, seguida pela zeólita HZSM-5, catalisador FCC, e as aluminas (ativada e não modificada). Os volumes de poro do catalisador HY foi o maior, seguido em ordem decrescente pelas aluminas ativada e não modificada, HZSM-5 e o catalisador de FCC. Os materiais com menor tamanho médio de poros tendem a gerar, por seletividade de forma, produtos mais leves, com menor tamanho de cadeia.

4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

No processo de Craqueamento Térmico-catalítico em escala de bancada foram utilizados como catalisadores: Carbonato de sódio, Carbonato de cálcio e a Alumina ativada com solução de 20% de NaOH (500 °C por 2 horas). No sentido de avaliar melhor a influencia do catalisador Alumina ativada foram realizados testes de craqueamento com o uso deste catalisador juntamente com o óleo de palma como matéria prima.

A Tabela 4.6 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os 10 (dez) experimentos de craqueamento térmico e termocatalítico utilizando borra de neutralização do óleo de palma e os 3 (três) experimentos com óleo de palma bruto. Deste modo, nos experimentos foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como Tipo e Teor de catalisador, e Temperatura de craqueamento. A taxa de aquecimento utilizada nos experimentos foi de 10 C/min.

Tabela 4. 6 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em Escala de Bancada utilizando borra de neutralização e óleo de palma.

Parâmetros de processo	Temperatura de Craqueamento (°C)	Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	Tempo inicial de Craqueamento (min)	Tempo total de processo (min)	Produto líquido* (%)	Resíduo sólido (%)	Gás (%)
Borra (térmico)	440	375	34	72	72,74	9,13	18,13
Borra (5 % de Na ₂ CO ₃)	420	375	40	69	42,88	39,87	17,25
Borra (5 % de Na ₂ CO ₃)	440	380	34	71	69,38	15,12	15,50
Borra (10 % de Na ₂ CO ₃)	440	369	33	71	51,27	25,10	23,63
Borra (5 % de CaCO ₃)	420	406	35	70	43,52	14,89	41,59
Borra (5 % de CaCO ₃)	440	316	33	71	67,69	15,96	16,35
Borra (10 % de CaCO ₃)	440	390	33	71	35,21	38,02	26,77
Borra (5 % Alumina)	440	390	36	72	77,59	6,01	16,40
Borra (10 % Alumina)	440	369	34	72	66,64	9,92	23,44
Borra (10 % Alumina)	460	417	39	74	76,55	3,89	19,56
Óleo de palma (5 % Alumina)	440	428	41	72	83,70	4,70	11,59
Óleo de palma (10% Alumina)	440	420	40	72	81,90	4,08	14,01
Óleo de palma (Térmico)	440	409	38	72	83,24	5,49	11,27

*Rendimento obtido em base úmida (produto contendo a fase orgânica e aquosa).

A partir dos resultados mostrados na Tabela 4.6 constata-se que o catalisador carbonato de cálcio comparado com os catalisadores carbonato de sódio e alumina ativada apresentou um tempo inferior do início do craqueamento, no entanto ao relacionar o catalisador com o rendimento do Produto líquido percebe-se que a alumina ativada apresentou rendimentos significativos quando comparados com os outros catalisadores. Ao relacionar os processos de craqueamento com alumina ativada e as duas matérias primas testadas, verifica-se que o processo de craqueamento com a borra de neutralização apresentou rendimentos elevados, visto que proporcionou este aumento em relação ao experimento de craqueamento térmico da borra, especialmente no percentual de 5% de alumina ativada a 440 °C, e no percentual de 10 % de alumina ativada a 460 °C. Após as etapas de pré-tratamento (Decantação e Filtração) do produto

líquido obtido do craqueamento em escala de bancada, realizou-se a caracterização dos produtos líquidos orgânicos (PLO). Estes resultados foram apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4. 7 Características físico-químicas dos Produtos líquidos orgânicos obtido em escala de bancada.

Parâmetros Físico-químicos	Temperatura de Craqueamento (°C)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Densidade (g/ml)	Índice de saponificação (mg KOH/g)	Índice de refração
Borra (térmico)	440	75,26	**	120,62	1,45
Borra (5 % de Na ₂ CO ₃)	420	62,89	0,836	82,07	1,447
Borra (5 % de Na ₂ CO ₃)	440	35,05	0,845	64,45	1,448
Borra (10 % de Na ₂ CO ₃)	440	9,39	0,822	21,86	1,451
Borra (5 % de CaCO ₃)	420	60,87*	*	152,69	*
Borra (5 % de CaCO ₃)	440	44,37*	0,849	101,04	1,449
Borra (10 % de CaCO ₃)	440	*	0,83	44,605	1,445
Borra (5 % Alumina)	440	74,12	**	143,36	**
Borra (10 % Alumina)	440	75,35	**	149,19	**
Borra (10 % Alumina)	460	73,81	**	136,33	**
Óleo de palma (5 % Alumina)	440	125,28	**	154,7607	**
Óleo de palma (10% Alumina)	440	121,75	**	153,47	**
Óleo de palma (Térmico)	440	134,14	**	172,44	**

*Não apresenta quantidade mínima para realizar a análise.

** Material está na fase sólida na temperatura da análise.

De acordo os resultados apresentados na Tabela 4.7, os PLOs obtidos com o catalisador carbonato de sódio apresentaram melhor qualidade, destacando-se a redução do índice de acidez destes produtos com o aumento da porcentagem deste catalisador (Na₂CO₃) nos experimentos utilizando a borra de neutralização. Sabe-se que o aumento do teor de catalisador favorece a reação de craqueamento secundário, no qual os ácidos carboxílicos (produzidos no craqueamento primário) sofrem o processo de desoxigenação, contribuindo na redução de espécies ácidas, consequentemente no valor do índice de acidez (XU et al., 2013). A Figura 4.9 mostra esses valores do índice de

acidez. Na análise do parâmetro índice de saponificação verifica-se também uma redução deste índice associada com o aumento do percentual dos catalisadores carbonato de sódio e carbonato de cálcio. Este índice deve ser baixo, corroborando com a efetiva transformação da matéria-prima em hidrocarbonetos. Na análise da influência da temperatura no processo de craqueamento, constatou-se a redução dos parâmetros índice de acidez e índice de saponificação associado com o aumento da temperatura final de craqueamento nos experimentos tendo carbonato de cálcio e carbonato de sódio como catalisadores nos respectivos experimentos. Para a análise dos parâmetros índice de acidez e índice saponificação, levando em consideração o catalisador alumina ativada, não foram observados a redução significativa destes parâmetros com o aumento da porcentagem deste catalisador, possivelmente indicando uma transformação não efetiva, fator este, quando se compara os produtos do craqueamento térmico-catalítico e do craqueamento térmico, este último gera produtos com elevada quantidade de ácidos graxos enquanto aquele apresenta maior eficiência na transformação de ácidos graxos em outros produtos.

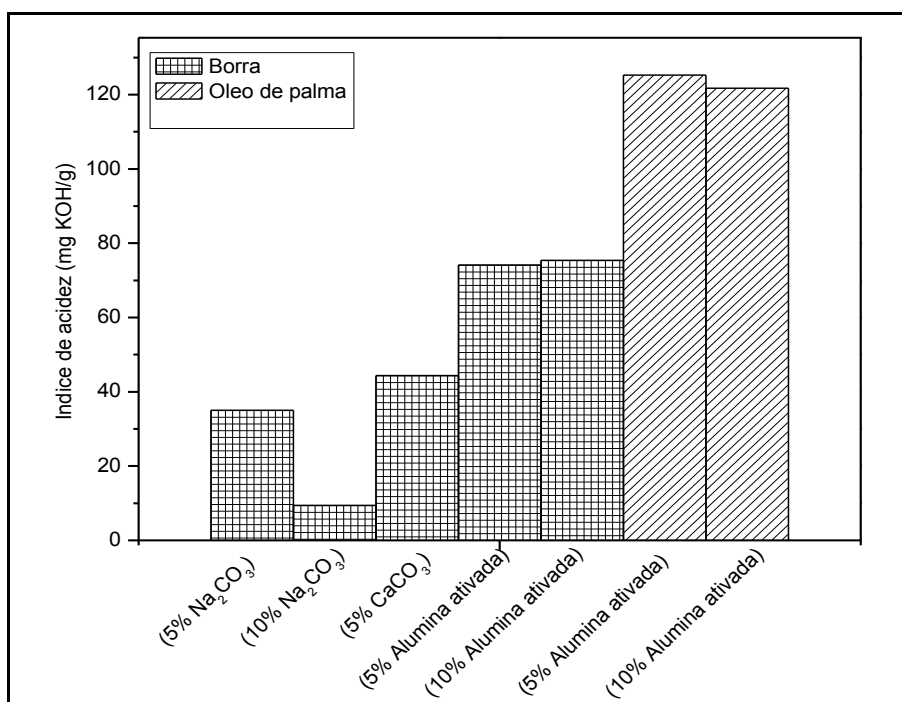


Figura 4 9 Resultados do índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos

O índice de refração de uma mistura é função dos índices das substâncias puras e de suas concentrações, é possível correlacionar à intensidade da luz refletida com a concentração da mistura (SUZUKI et al, 2008). O índice de refração dos PLOs apresentaram resultados bem próximos aos obtidos ao diesel de petróleo, conforme

mostrado na Tabela 2.10. Assim como o aumento no teor de catalisador favoreceu na formação de compostos mais leves observados na redução do índice de refração.

A Figura 4.10 apresenta a análise composicional por Espectros de FT-IR dos produtos líquidos orgânicos, no qual foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como teor de catalisador (5 e 10% m./m.) e temperatura de craqueamento (420 e 440°C) nos experimentos com o uso do catalisador Na_2CO_3 .

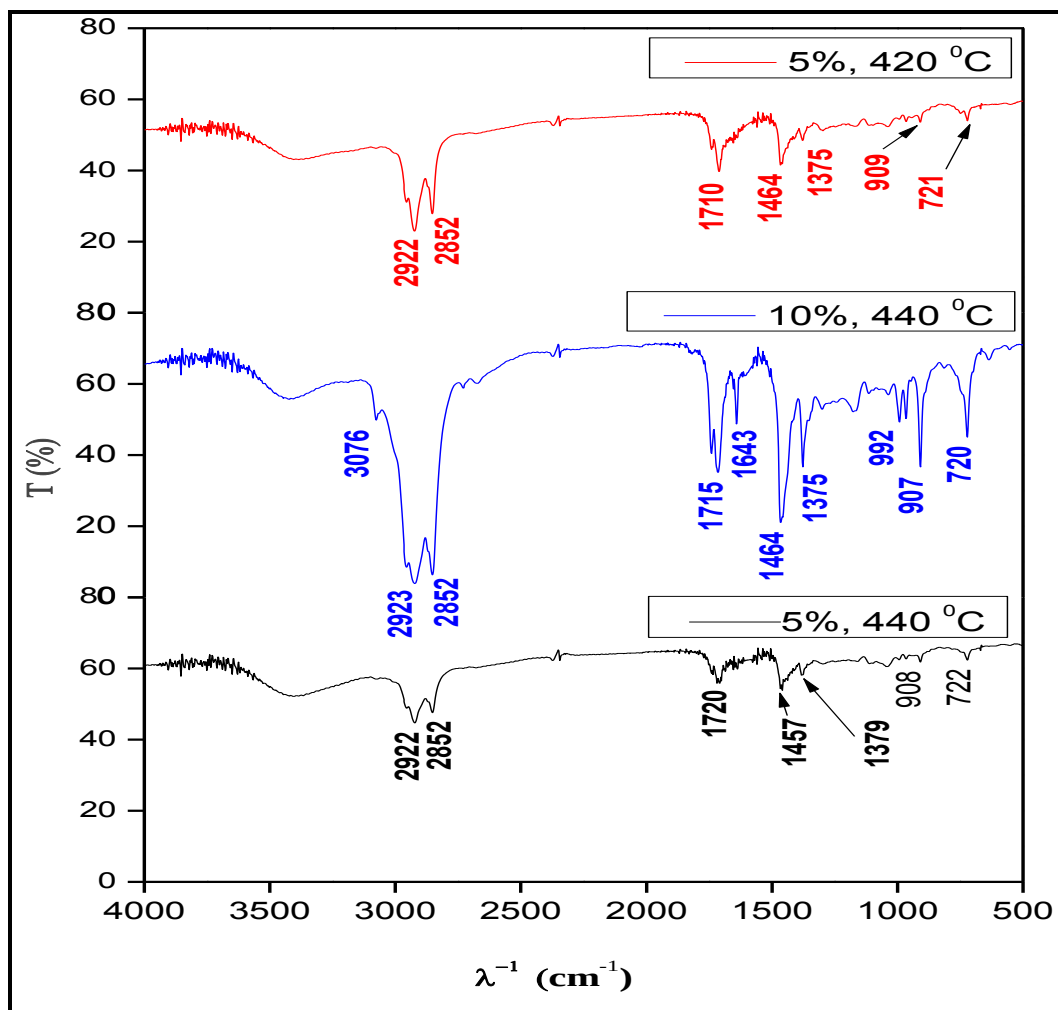


Figura 4 10 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos em escala de bancada com o uso da borra e do Na_2CO_3 .

Os espectros obtidos apresentam uma banda intensa entre 1630-1820 cm^{-1} , correspondente a banda de deformação axial da carbonila C=O. Nesta região os picos de 1710 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} indicam a presença das cetonas. No Experimento 2 (10%, 440°C) observa-se a presença de um estiramento referente à deformação axial da ligação C=C em 1643 cm^{-1} indicando a presença de olefina, assim como bandas de deformação angular fora do plano da ligação C-H próximos de 908 cm^{-1} e 721 cm^{-1}

observadas em todos os espectros. As bandas entre 2922 e 2852 cm^{-1} são referentes às deformações axiais alifáticas das ligações C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). As bandas próximas de 1375 cm^{-1} estão relacionadas à presença de deformação angular simétrica das ligações C-H do grupo metila. Também é possível notar nestes espectros a presença da hidroxila (O-H), caracterizada pela banda de deformação axial intensa e larga compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 4.11 são referentes aos produtos líquidos do craqueamento, no qual foi avaliado a influência do teor de catalisador (5 e 10% m./m.) na temperatura de craqueamento de 440°C com o uso do catalisador CaCO_3 .

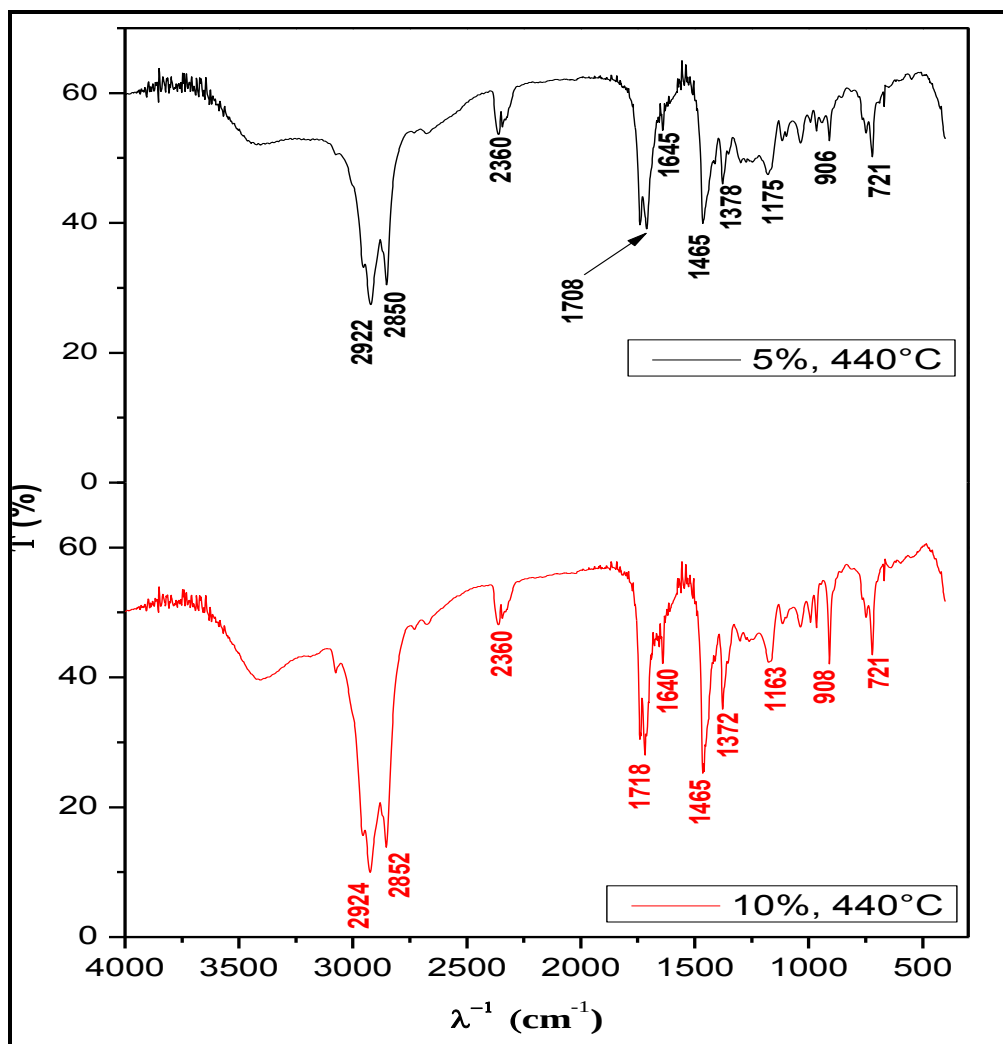


Figura 4.11 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso da borra e do CaCO_3 .

Nesses espectros notou-se a presença de uma banda intensa na região compreendida entre 1630 e 1820 cm^{-1} , correspondente à banda de deformação axial de carbonila (C=O). Nesta região os picos de 1708 cm^{-1} e 1718 cm^{-1} , assim como a presença da banda de deformação axial intensa compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , indicam a presença de carbonilas de ácidos carboxílicos. Nos experimentos de 5 e 10% com CaCO_3 , observou-se ainda a presença de um estiramento em torno de 1645 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação C=C, caracterizando a presença de olefina. Todos os espectros apresentam bandas de deformação angular fora do plano da ligação C-H próximo de 908 cm^{-1} e 721 cm^{-1} , assim como as bandas entre 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , referentes às deformações axiais alifáticas das ligações C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). As bandas próximas de 1378 cm^{-1} estão relacionadas à presença de deformação angular simétrica das ligações C-H do grupo metila e as bandas próximas de 1465 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular simétrica no plano CH_2 . A banda próximo de 2360 cm^{-1} refere-se à deformação axial assimétrica característica do CO_2 .

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 4.12 mostram a análise composicional por Espectros de FT-IR dos produtos líquidos, no qual foi avaliada a influência do teor do catalisador Al_2O_3 ativada (5 e 10% m./m.) nas temperaturas de craqueamento de 440° e 460 C°, tendo como matéria prima a borra de neutralização. Também foi avaliado a influência do aumento do teor deste catalisador no processo de craqueamento do óleo de palma na temperatura de 440 °C.

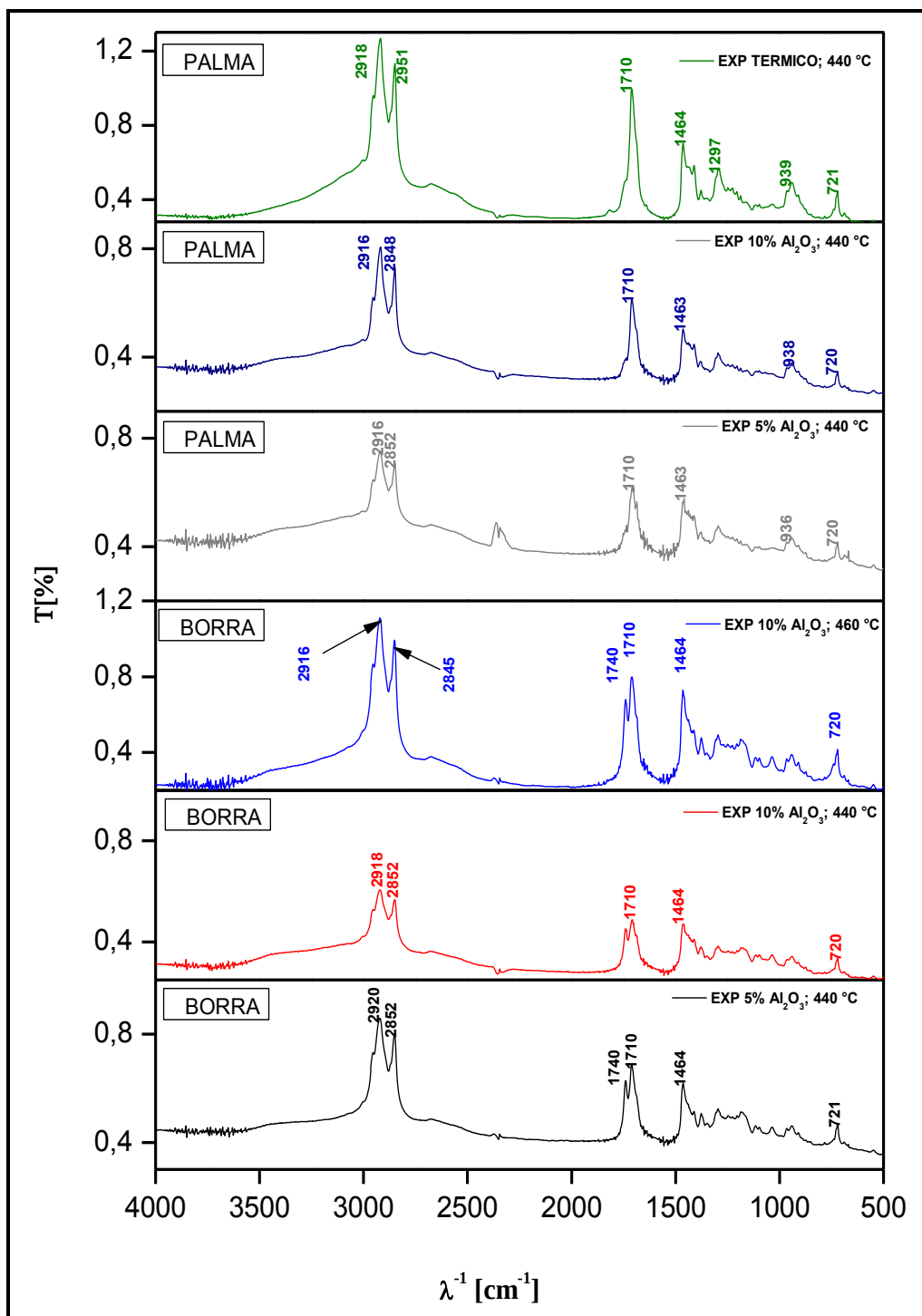


Figura 4.12 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos da borra e do óleo de palma com o uso da Al_2O_3 ativada.

De acordo com o espectrograma obtido na Figura acima foi possível observar uma banda intensa compreendida entre $1630 - 1820 \text{ cm}^{-1}$, a qual correspondente à vibração de deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Nesta região os picos observados em todos os espectros em 1710 cm^{-1} , assim como a presença da banda de deformação axial intensa compreendida entre $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, indicam a presença de carbonilas de ácidos

carboxílicos. Em todos os espectros notou-se a presença de um estiramento referente à vibração de deformação axial C=C de alqueno em torno de 1645 cm^{-1} , assim como modos vibracionais característicos da presença de olefina (alqueno) visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 938 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas em torno de 2918 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). Estes espectrogramas foram discutidos de acordo a literatura (SILVERSTEIN *et al*, 2010).

4.3.1 Processo de Craqueamento utilizando um segundo Reator Catalítico de Leito Fixo

No processo de craqueamento com o uso de um segundo reator catalítico de leito fixo foram utilizados diferentes tipos de catalisadores visando investigar a influência do tipo e teor de catalisador no leito catalítico, sobre a reação de craqueamento secundário (desoxigenação) da borra de neutralização do óleo de palma. Nesta nova configuração, a borra de neutralização foi craqueada termicamente (sem catalisador) num primeiro reator agitado e os efluentes gasosos foram alimentados diretamente num segundo reator de leito fixo, onde foi colocado o catalisador sobre uma placa porosa interna de vidro sinterizado. A Tabela 4.8 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os 9 (nove) experimentos de craqueamento catalítico em reator de leito fixo.

Tabela 4. 8 Parâmetros operacionais do Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala de bancada.

Parâmetros de processo	FCC (3%)	FCC (6%)	Alumina ativada (2%)	Alumina ativada (3%)	Alumina ativada (6%)	HY (3%)	HY (6%)	HZMS-5 (3%)	HZMS-5 (6%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura de Craqueamento (°C)	440	440	440	440	440	440	440	440	440
Massa de matéria prima (g)	40,09	40,00	40,15	46,17	40,06	40,06	40,00	40,14	40,02
Massa de catalisador (g)	1,21	2,41	0,80	1,38	2,41	1,20	2,41	1,21	2,41
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	350	344	382	418	394	405	333	374	426
Tempo inicial Craqueamento (min)	31	31	36	39	37	38	31	36	38
Tempo total de processo (min)	72	72	72	72	72	72	72	72	72
Biocombustível líquido (%)*	61,44	67,76	45,68	19,38	59,40	50,52	63,19	67,41	57,72
Resíduo (%)	6,85	10,75	8,57	35,37	12,04	24,52	9,79	4,72	16,71
Rejeito (%)**	12,71	11,20	26,45	8,86	10,49	3,89	12,57	14,26	13,15
Gases (%)	19,00	10,29	19,30	36,39	18,07	21,07	14,45	13,61	12,42
Fase aquosa (%)	6,06	10,12	5,96	5,46	5,74	6,77	4,76	6,10	5,61
Fase orgânica (%)	52,35	53,63	37,11	13,92	53,66	43,75	58,43	57,53	49,02

*Rendimento obtido em base úmida (produto contendo a fase orgânica e aquosa).

**Material retido no leito fixo

De acordo os resultados da Tabela acima, observa-se que o uso do catalisador HY no teste de craqueamento com o segundo reator proporcionou a redução do tempo inicial e da temperatura inicial de formação do produto, assim como, no aumento do rendimento do produto craqueado. O baixo rendimento do Biocombustível (19% m./m.) para o processo com 3% de catalisador alumina ativada, possivelmente está associado à realização deste experimento sem o aquecimento no reator de leito catalítico. Na análise da influência dos catalisadores na geração de gases, constatou-se que a alumina ativada apresentou elevados rendimentos de gases, especialmente no experimento com 3% deste catalisador, obtendo o rendimento elevado de 36%; o que confirma que os testes sem aquecimento no reator catalítico influenciam significativamente no resultado do processo experimental. Nos testes com o uso do catalisador zeólita ácida HZMS-5, foi

constatado valores bem inferiores de gases ao obtido por Bhatia *et al.* (2009) no processo de craqueamento catalítico do óleo de palma utilizando um microreator de leito fixo na temperatura de 723 K a pressão atmosférica com o uso do catalisador microporoso HZSM-5 (1g), os quais relataram um rendimento de 26% (m./m.) de gases, no entanto em relação ao rendimento do PLO (fase orgânica) os autores encontraram valores acima do obtido nos experimentos com 3 e 6% de catalisador, cujo valor foi 65% (m./m.). Nos resultados obtidos para a fase aquosa resultante principalmente da reação de craqueamento, constatou-se que o tipo e o teor de catalisador não influenciaram de forma significativa nestes valores.

Na análise dos testes com o uso dos catalisadores HZSM-5, FCC e HY pode-se constatar resultados satisfatórios, principalmente quanto aos baixos rendimentos de gases e resíduos, contudo os testes com esses catalisadores ainda proporcionaram uma quantidade em torno de 10% de material condensado no leito catalítico, possivelmente associado ao fato da temperatura no leito do reator catalítico não ser necessariamente elevada, deste modo dificultando a fluidização dos vapores formados.

Após o processo de decantação, o qual foi realizado para a separação das fases aquosa e orgânica, realizou-se a caracterização dos produtos líquidos orgânicos (PLO) conforme apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4. 9 Características físico-químicas dos PLOs obtidos no Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala de bancada.

Parâmetros Físico-químicos	FCC (3%)	FCC (6%)	Alumina ativada (2%)	Alumina ativada (3%)	Alumina ativada (6%)	HY (3%)	HY (6%)	HZMS-5 (3%)	HZMS-5 (6%)
Temperatura de Craqueamento (°C)	440	440	440	440	440	440	440	440	440
Índice de acidez (mg KOH/g)	86,74	77,78	82,20	77,83	84,92	82,16	72,05	77,29	91,75

Os resultados observados na Tabela acima para o índice de acidez não mostraram uma relação significativa deste parâmetro com a variação do percentual de catalisador no leito catalítico, o que demonstra que o aumento da altura do leito (aumento no teor de catalisador) não contribuiu para um melhor processo de transferência de massa, difusão da fase gasosa na área superficial do catalisador, o que melhoraria na reação de desoxigenação dos produtos inicialmente formados no craqueamento primário (XU et al., 2013). No entanto os experimentos com o uso dos

catalisadores FCC e HY, foi constatado uma baixa redução do índice de acidez com o aumento do teor destes catalisadores no leito do reator catalítico, nos respectivos experimentos. Enquanto nos experimentos com a zeólita HZMS-5 foi obtido um aumento do índice de acidez com o aumento do teor de catalisador. A inconsistência dos valores do índice de acidez com o aumento do percentual de alumina ativada, em parte deve-se ao não aquecimento do segundo reator no experimento com 3% deste catalisador, porém quando se compara os percentuais de 2% e 6% deste catalisador, notou-se um baixo aumento do índice de acidez com a elevação do teor de catalisador no leito.

A investigação da influência dos catalisadores nos produtos também foi avaliada via espectros de infravermelho. A Figura 4.13 mostrou os Espectros de FT-IR dos produtos líquidos, no qual foi avaliada a influência do teor do catalisador FCC (3 e 6% m./m.).

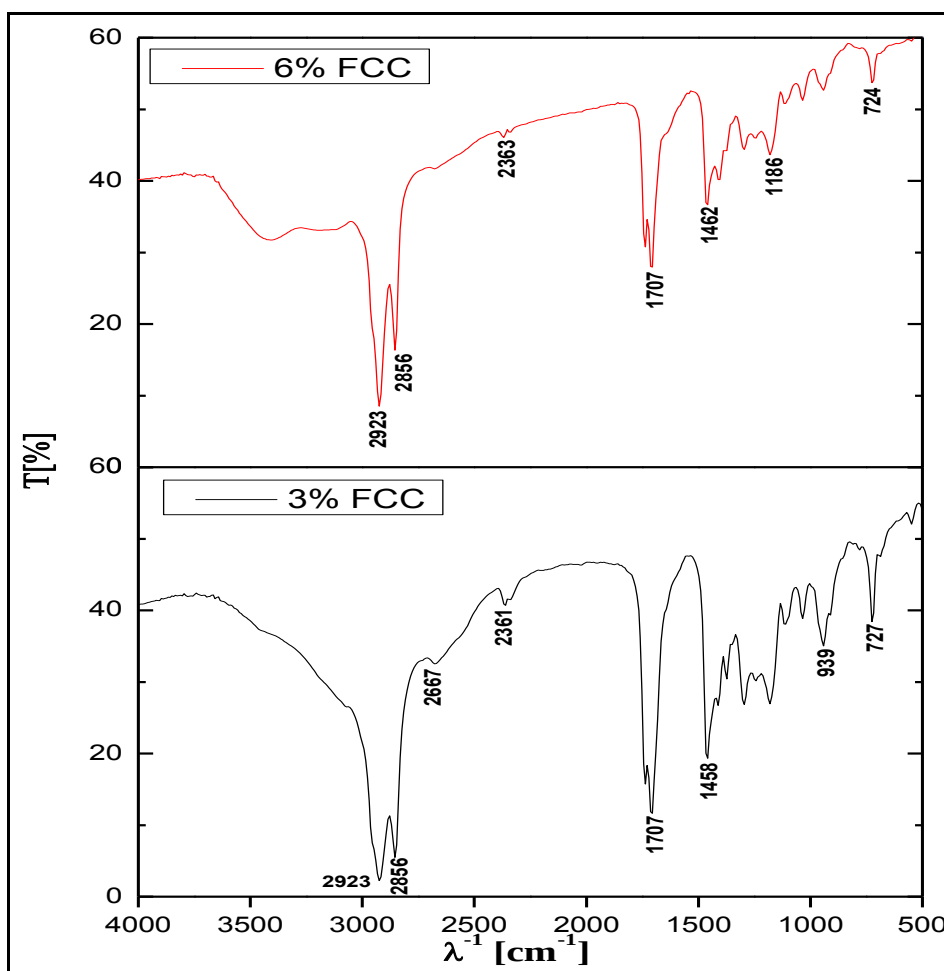


Figura 4.13 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso do catalisador FCC.

De acordo com a Figura acima foi possível observar uma banda intensa correspondente à vibração de deformação axial de carbonila (C=O) nos dois espectros em 1707 cm^{-1} . Os picos observados nesta região e a presença da banda de deformação axial intensa compreendida entre $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de carbonilas de ácidos carboxílicos. Nos dois espectros foi visualizado a banda em 2923 cm^{-1} , características de deformações axiais assimétricas da ligação C-H do grupo CH_2 . Além disso, as bandas visualizadas em 2856 cm^{-1} é característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo CH_2 . Nos dois produtos foi observado a banda de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1457\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$. As bandas de deformação angular fora do plano da ligação C-H em torno de 939 cm^{-1} foi visualizada no espectro de 3% deste catalisador. As bandas entre $724\text{-}727\text{ cm}^{-1}$ observadas indicam uma deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno, enquanto a banda próxima de 2363 cm^{-1} é características da deformação axial assimétrica do CO_2 .

A Figura 4.14 mostrou os Espectros de FT-IR dos produtos líquidos, no qual foi avaliada a influência do teor do catalisador alumina ativada com os percentuais de 2, 3 e 6% m./m. no reator catalítico.

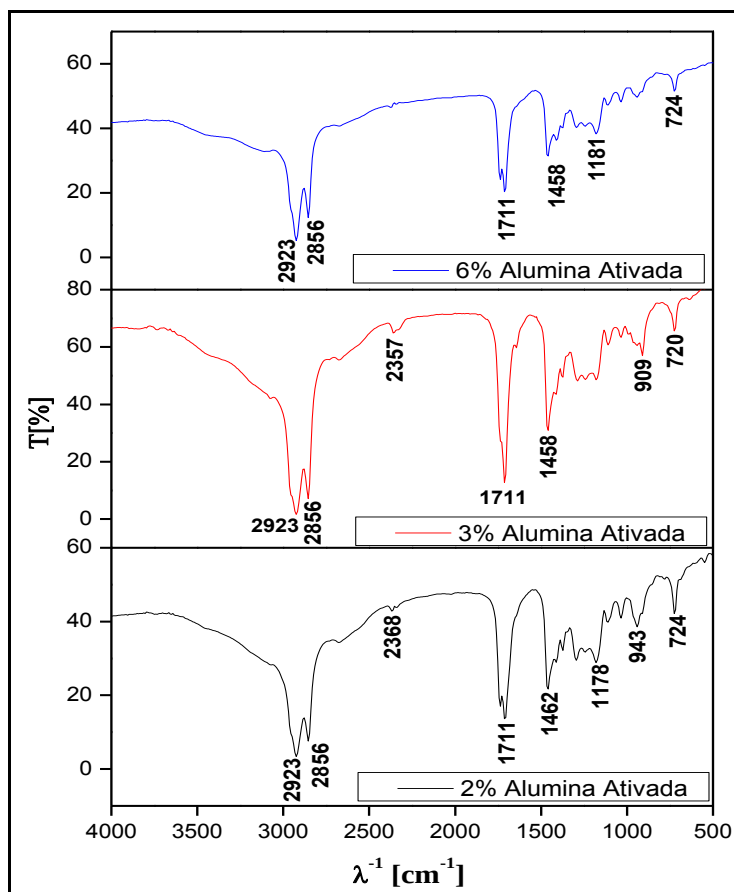


Figura 4 14 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso do catalisador alumina ativada.

Os espectros de FT-IR dos PLO's obtidos usando diferentes percentuais de alumina ativada no leito catalítico do segundo reator mostrou uma banda de deformação axial de carbonila (C=O) intensa em 1711 cm^{-1} . Esta banda de vibração possivelmente está associada a presença de carbonilas de ácidos carboxílicos, corroborado pelo elevado índice de acidez destes PLO's. Apesar da variação do percentual de catalisador no segundo reator, os PLO's apresentaram a mesma banda em 2923 cm^{-1} , característica de deformação axial assimétrica da ligação C-H do grupo CH_2 . Outra banda também visualizada nos três PLO's em 2856 cm^{-1} foi característica de deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo CH_2 . A banda de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) entre $1458\text{--}1462\text{ cm}^{-1}$ também foi constatada nos três espectros. Outra banda de deformação angular fora do plano da ligação C-H em 909 cm^{-1} de alcenos monosubstituídos foi visualizado no espectro com 3% de alumina ativada e a banda em 943 cm^{-1} foi visualizado no espectro de 2% deste catalisador. As bandas entre $720\text{--}724\text{ cm}^{-1}$ observadas indicam uma deformação angular fora do plano

da ligação C-H do grupo metileno, enquanto a banda próxima de 2368 cm^{-1} é característica da deformação axial assimétrica do CO_2 .

A Figura 4.15 mostrou os Espectros de FT-IR dos produtos líquidos, no qual foi avaliado a influência dos percentuais dos catalisadores HY (3% m./m) e HZSM-5 (3 e 6% m./m) no reator catalítico.

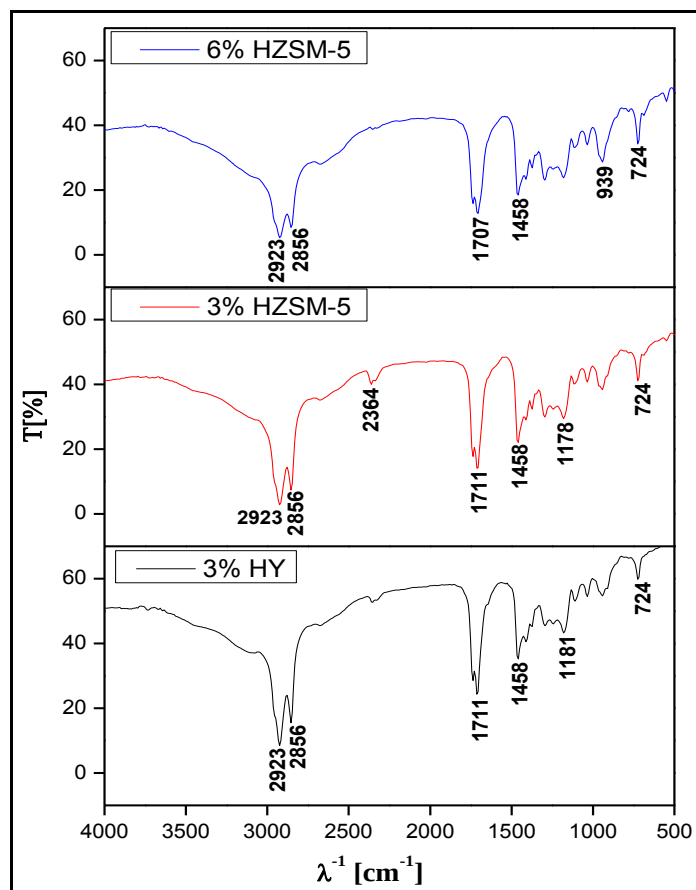


Figura 4 15 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos com o uso dos catalisadores HY e HZSM-5.

Conforme mostrado nas Figuras anteriores dos espectros de FT-IR foi constatado a presença da banda em 2923 cm^{-1} , característica de deformação axial assimétrica da ligação C-H do grupo CH_2 e da banda em 2856 cm^{-1} como característica da deformação axial simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2). Assim como a presença da banda indicativa de carbonila de ácidos carboxílicos em 1711 cm^{-1} . O pico de deformação angular fora do plano da ligação C-H do grupo metileno foi observado em 724 cm^{-1} . Os espectros obtidos com o uso do catalisador HY apresentaram picos semelhantes aos encontrados com o uso do catalisador HZSM-5, como exemplo a banda de deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) em 1458 cm^{-1} . Estes resultados mostram que teor e os tipos de catalisadores não influenciaram de

forma significativa nos espectros dos produtos de craqueamento utilizando um segundo reator catalítico de leito fixo.

4.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA SEMIPILOTO

Nos experimentos na unidade semipiloto foram avaliados os parâmetros de processo como Tipo e Teor de catalisador. Nesta unidade foram realizados 5 (cinco) experimentos com a borra de neutralização do óleo de palma, sendo um do tipo Craqueamento Térmico e 4 (quatro) do tipo Craqueamento Térmico-catalítico.

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros operacionais do processo de craqueamento em escala semipiloto da borra. Cabe salientar que as variáveis operacionais, temperatura de operação de 440 °C, velocidade de rotação do agitador vertical de 600 rpm, taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de gás de arraste (N₂) de 0,04 NL/min, e tempo de craqueamento de 30 min na Temperatura de operação, foram mantidos constantes no processo experimental. Deste momo os parâmetros investigados nessa escala de operação foram o tipo e o teor de catalisador.

Tabela 4. 10 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em escala de semipiloto utilizando borra de neutralização.

Parâmetros de processo	Borra (Térmico)	Borra (5 %) Na₂CO₃)	Borra (10 %) Na₂CO₃	Borra (5 %) Alumina	Borra (10 %) Alumina
Temperatura de Craqueamento (°C)	440	440	440	440	440
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	398	300	360	320	380
Tempo inicial de Craqueamento (min)	92	40	81	85	34
Tempo total de processo (min)	133	125	161	168	80
Produto liquido (%)	78,36	61,59	64,29	71,47	53,32
Resíduo (%)	3,71	15,47	4,60	5,14	6,42
Gás (%)	17,93	8,81	31,12	23,39	33,86
Água residual (%)	*	14,14	*	*	6,41

* Não houve formação de quantidade mínima de água

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.10, constata-se que os processos térmico-catalítico realizados apresentaram redução na temperatura de

craqueamento (início da formação do produto líquido) e consequentemente em um tempo inferior do início do craqueamento, quando comparado com o experimento térmico. Deste modo, os catalisadores empregados contribuíram mais rapidamente na reação de quebra das moléculas da borra de neutralização, favorecendo na diminuição do tempo reacional e da redução da temperatura inicial de craqueamento.

Na análise dos parâmetros operacionais dos experimentos realizados considerando os catalisadores empregados, constata-se que o uso do carbonato de sódio como catalisador favoreceu na redução do tempo inicial de craqueamento e da temperatura inicial da quebra das moléculas da borra, no entanto, ao relacionar o aumento no percentual deste catalisador percebe-se um significativo aumento no tempo de craqueamento (81 min) e na temperatura de craqueamento (360 °C). O aumento do percentual da Al_2O_3 ativada também influenciou na elevação da temperatura inicial de craqueamento, no entanto o tempo inicial de quebra das moléculas foi reduzido com a elevação do teor de catalisador. Este resultado possivelmente está associado à rápida elevação da temperatura no reator, sendo está estabelecida por uma rampa de aquecimento programada, e confirmada pelo menor tempo total de processo experimental em torno de 80 minutos. Este fenômeno relacionado ao processo de transferência de calor no reator, muitas das vezes contribui na redução do tempo total experimental. Além disso, a redução do tempo total de processo experimental favoreceu a um baixo valor do rendimento do produto líquido neste experimento.

Ao relacionar os processos de craqueamento da borra com os catalisadores utilizados nos experimentos com resultados dos rendimentos do produto líquido, conforme observado na Figura 4.16, verifica-se que o processo de craqueamento térmico da borra apresentou rendimento elevado, quando comparado com os experimentos térmico-catalítico. Na análise dos resultados dos experimentos térmico-catalítico com o uso da Al_2O_3 ativada foi constatado o maior rendimento do produto líquido no experimento com o percentual de 5% (m./m.), além disso, houve a formação de uma quantidade não significativa de água de processo e uma baixa quantidade de gases. Na análise do aumento do percentual de catalisador, nos respectivos experimentos térmico-catalítico, percebe-se o aumento do rendimento associado com a elevação do teor de Na_2CO_3 .

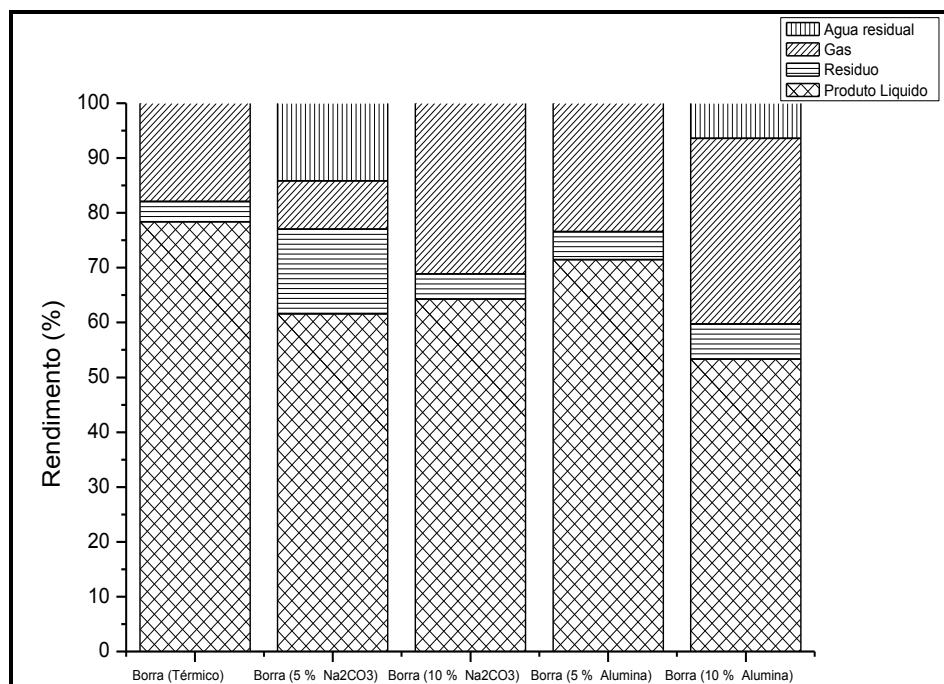


Figura 4 16 Rendimentos dos experimentos em Escala Semipiloto

A caracterização físico-química dos produtos líquidos orgânicos obtidos na Escala semipiloto foi apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4. 11 Características Físico-químicas dos Produtos líquidos orgânicos obtidos em escala Semipiloto.

Parâmetros Físico-químicos	Borra (Térmico)	Borra (5 %) Na ₂ CO ₃	Borra (10 %) Na ₂ CO ₃	Borra (5 %) Alumina	Borra (10 %) Alumina	Diesel S 10 (ANP N°65)
Índice de acidez (mg KOH/g)	57,75	10,16	3,85	38,61	54,44	Anotar
Densidade (g/ml)	0,84	0,82	0,81	0,84	0,85	0,82-0,85
Índice de saponificação (mg KOH/g)	91,62	17,53	46,97	76,35	120,62	*
Índice de refração	1,451	1,451	1,444	1,444	1,45	*
Viscosidade Cinemática (cSt)	5,78	2,436	2,98	4,97	4,79	2,0-4,5

* A norma não estabelece limite para este parâmetro.

De acordo os resultados obtidos na Tabela acima, pode-se observar a influencia dos catalisadores empregados no processo de craqueamento secundário, no qual consiste na desoxigenação dos compostos oxigenados como os ácidos carboxílicos, pois o parâmetro índice de acidez dos PLOs obtidos apresentou uma redução em relação ao PLO obtido no processo de craqueamento térmico, o que demonstra a eficiência dos

catalisadores (Na_2CO_3 e Al_2O_3) empregados nos respectivos experimentos, considerando a avaliação no parâmetro índice de acidez. A Figura 4.17 mostra o índice de acidez dos experimentos térmico-catalítico em relação ao experimento térmico. Na análise deste índice com variação do percentual de catalisador nos experimentos térmico-catalítico, com respectivos catalisadores, pode-se observar que a elevação do percentual do catalisador carbonato de sódio contribuiu de forma significativa para a redução deste índice, o que de certa forma resulta na melhor conversão em hidrocarbonetos (olefinas e parafinas), através das reações de descarboxilação ou descarbonilação dos compostos oxigenados, conforme também relatado por Xu *et al.* (2013), onde o aumento na porcentagem de catalisador básico favorece a reação de craqueamento secundário, resultando em produto com baixa acidez (baixo teor de ácidos graxos livres). No entanto, o aumento no percentual da Al_2O_3 ativada (10%), apresentou uma elevação no valor do índice de acidez, considerando o experimento com 5% deste catalisador, além disso, a redução do índice de acidez do experimento de 10% de Al_2O_3 ativada comparado ao valor obtido para o experimento térmico não foi significativo, o que demonstra que a reação de craqueamento secundário com consequente quebra das moléculas dos ácidos carboxílicos não foi efetiva, considerando este parâmetro avaliado.

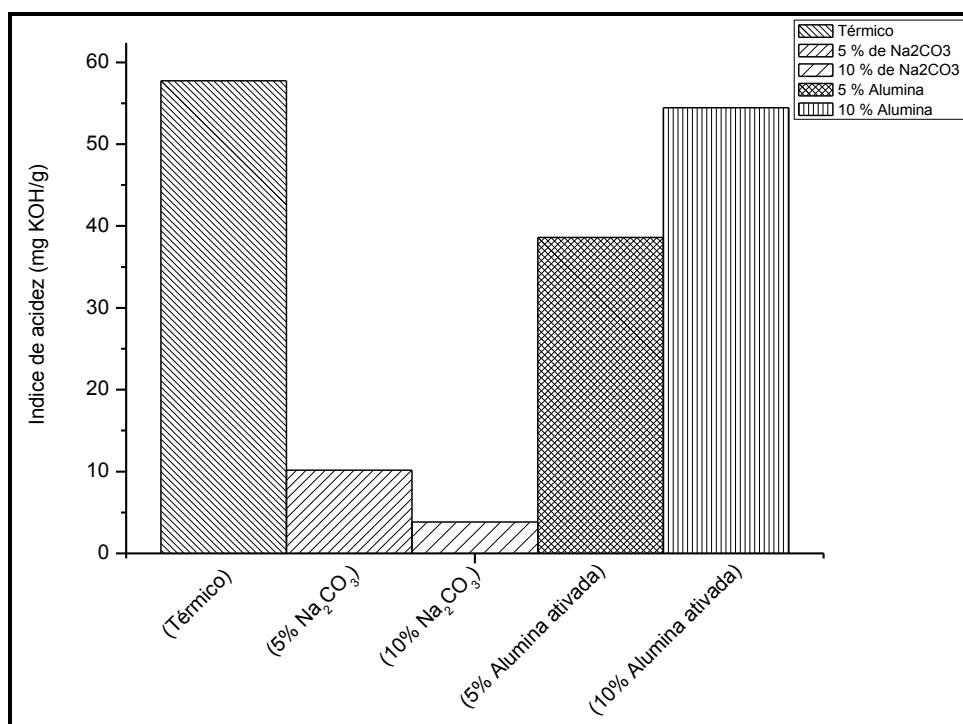


Figura 4 17 Resultados do índice de acidez dos PLOs em escala Semipiloto

Ao analisar o parâmetro da densidade dos PLOs, observa-se que os valores obtidos foram próximos a faixa de valores especificados pela norma (ANP N° 65 para o óleo diesel S10). Ao relacionar o aumento no percentual dos catalisadores com este parâmetro, não foram observadas variações significativas no valor das densidades dos PLOs. Os valores da viscosidade cinemática que apresentaram conformidade com a norma supracitada foram os experimentos obtidos com o catalisador Na_2CO_3 . Este resultado obtido deve-se a presença de compostos mais leves nos PLOs obtidos com Na_2CO_3 , visto que apresentaram menores valores de índice de acidez (baixa concentração de ácidos graxos livres) e Densidade.

Os valores obtidos do índice de saponificação que apresentaram resultados esperados foram os PLOs obtidos com Na_2CO_3 . Pois estes valores devem ser baixos, o que evidencia uma transformação efetiva da matéria-prima (à quebra das moléculas dos sais de ácidos graxos) em frações de hidrocarbonetos. No entanto, os valores elevados nos experimentos térmico e térmico-catalítico com alumina ativada, podem estar relacionados com a presença de materiais graxos no PLO, conforme ratificado com o valor do índice de acidez dos mesmos PLOs.

O índice de refração dos PLOs não apresentaram variação significativa nos valores, no entanto cabe mencionar que estes valores foram próximos aos valores encontrados por derivados do petróleo como querosene (1,448) e do diesel (1,460) obtido por SUZUKI et al. (2008).

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 4.18 apresenta a análise composicional por Espectros de FT-IR dos produtos líquidos obtidos no processo de craqueamento em escala Semipiloto, no qual foi avaliado a influência do percentual do catalisador carbonato de sódio (5 e 10 % m./m.) em relação a matéria prima.

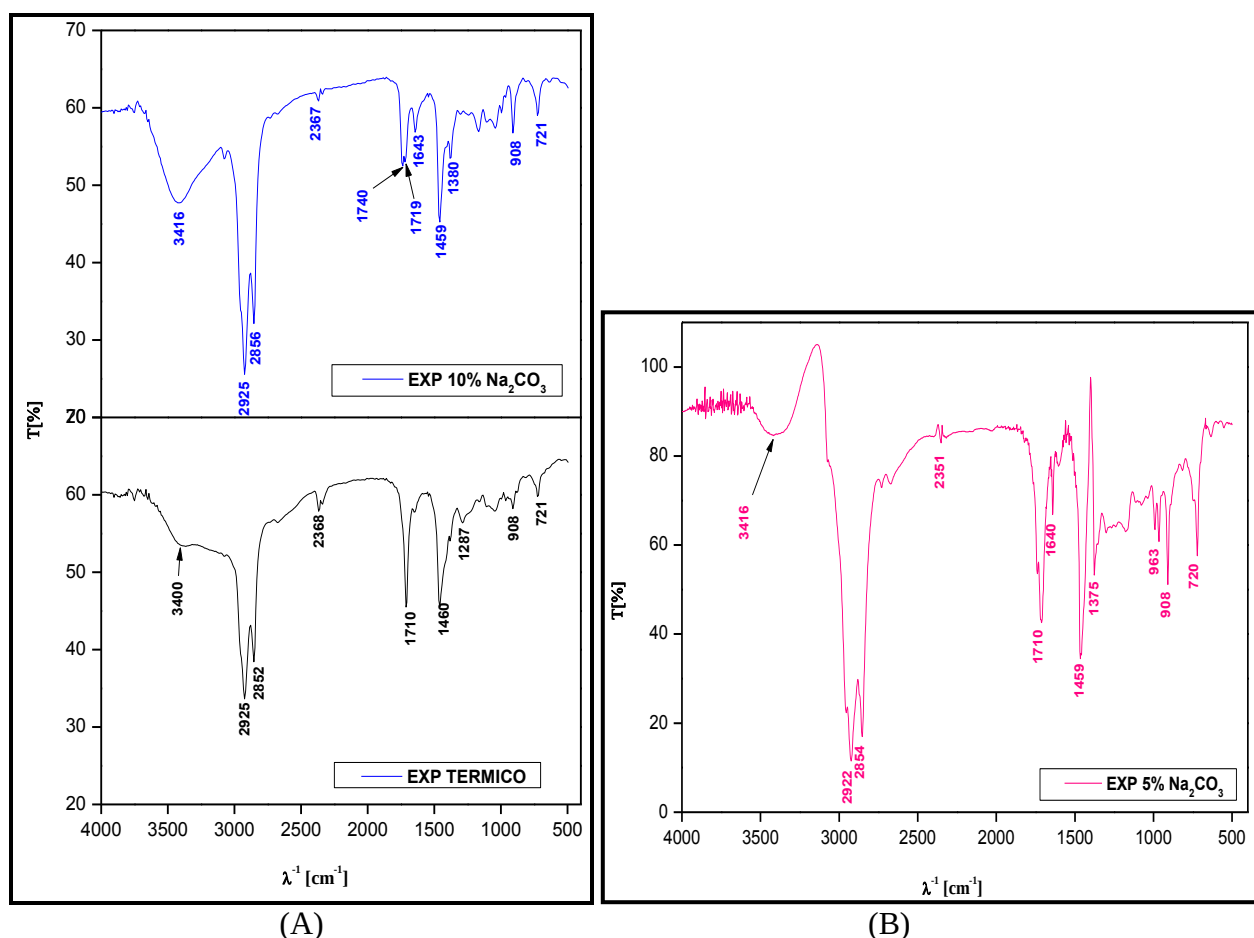


Figura 4 18 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos obtidos da borra: (A) térmico e 10% de Na_2CO_3 (B) 5% de Na_2CO_3 .

De acordo com o espectrograma obtido na Figura acima, é possível constatar a presença de uma banda intensa entre 1630 - 1820 cm^{-1} , a qual correspondente a uma vibração de deformação axial de carbonila (C=O). Nesta região os picos observados em 1710 cm^{-1} nos espectros dos experimentos térmicos e térmico-catalítico (5% de Na_2CO_3), assim como a presença da hidroxila (O-H) caracterizada pela banda de deformação axial intensa compreendida entre 3200-2500 cm^{-1} , indicam a presença de ácidos carboxílicos, enquanto a banda em 1719 cm^{-1} indica a presença da carbonila de cetona. Nos espectros obtidos, com exceção do experimento térmico da borra, notou-se a presença de um estiramento referente uma vibração de deformação axial C=C de alqueno em torno de 1640 cm^{-1} , assim como modos vibracionais característicos da presença de olefina (alqueno) visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas compreendidas entre de 2922-2925 cm^{-1} e 2852-2856 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). A banda compreendida entre 2360-2352

cm^{-1} , visualizadas nos três espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 . Também é possível observar uma banda de vibração axial de carbonila de éster observada em 1740 cm^{-1} no experimento térmico-catalítico (10% de Na_2CO_3).

O produto líquido do Experimento de Craqueamento Térmico-catalítico da borra com 5% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C também foi analisado por espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , conforme mostrado nas Figuras 4.19 e 4.20.

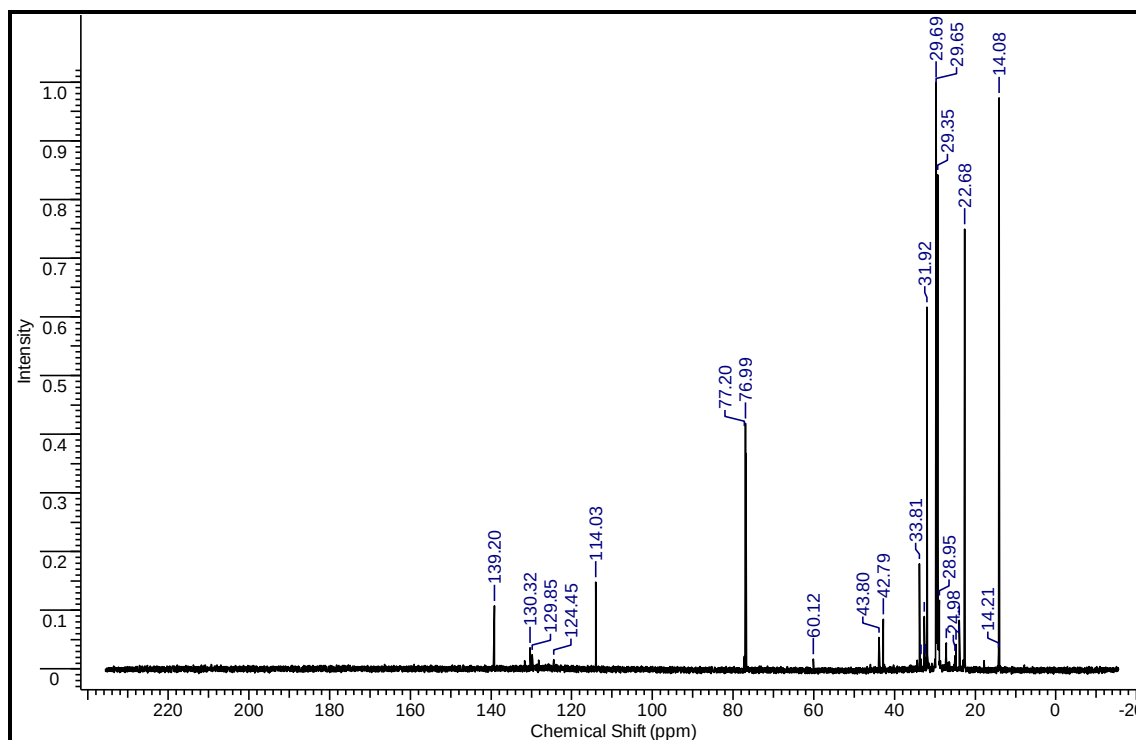


Figura 4 19 Espectros de RMN de ^{13}C do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440°C .

Nos espectros de RMN de ^{13}C do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440°C , notou-se a presença de deslocamentos químicos relativos a carbonos com duplas ligações visualizados na região de 114,03-139,20 ppm, estes picos indicam a ocorrência de compostos hidrocarbonetos olefinicos. Neste espectro há também deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 de cadeia lineares e longas observados na região de 14,08 a 33,81 ppm, o que evidencia a ocorrência de hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 4. 12 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440 °C.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^{13}C
14,08-29,69 ppm	R-CH ₃
31,92-33,81 ppm	R ₂ -CH ₂
42,79-60,12 ppm	R ₃ -CH
76,69-77,20 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 - 139,20 ppm	Olefinas (C=C)

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

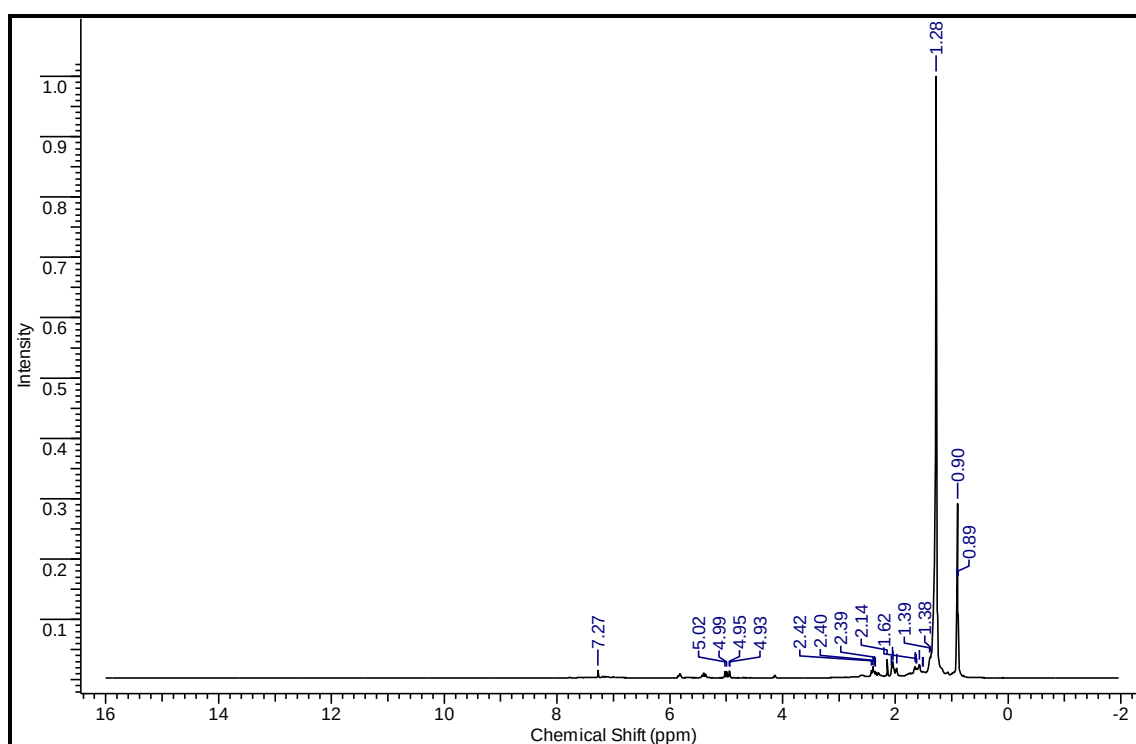


Figura 4 20 Espectros de RMN de ^1H do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440 °C.

Enquanto no espectro de RMN de ^1H também foi visualizado a presença de picos típicos entre 0,89 a 1,39 ppm indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os deslocamentos químicos (picos) entre 1,62 a 2,42 ppm e os picos compreendidos entre 4,93 a 5,02 ppm, ratificam a presença de hidrocarbonetos olefinicos. Apesar da presença de uma banda de vibração característica de carbonila (C=O) observada no espectro de infravermelho para o referido produto líquido, não foi visualizado picos

entre 155 a 185 ppm no espectro de ^{13}C e entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxila.

Tabela 4. 13 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do Produto Líquido Orgânico do Experimento com 5% de Na_2CO_3 a 440 °C.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Hidrogênio ^1H
0,89-1,28 ppm	$-\text{CH}_3$ Grupo Metil
1,38 e 1,39 ppm	$[-\text{CH}_2]_n$ Grupo Metileno
1,62-2,42 ppm	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-$ Grupo acil
4,93-5,02 ppm	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (Olefinas)
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

Os espectros de FT-IR apresentados na Figura 4.21 são referentes aos produtos líquidos obtidos no processo de craqueamento em escala Semipiloto, no qual foi avaliada a influência do percentual do catalisador alumina ativada (5 e 10% m./m.).

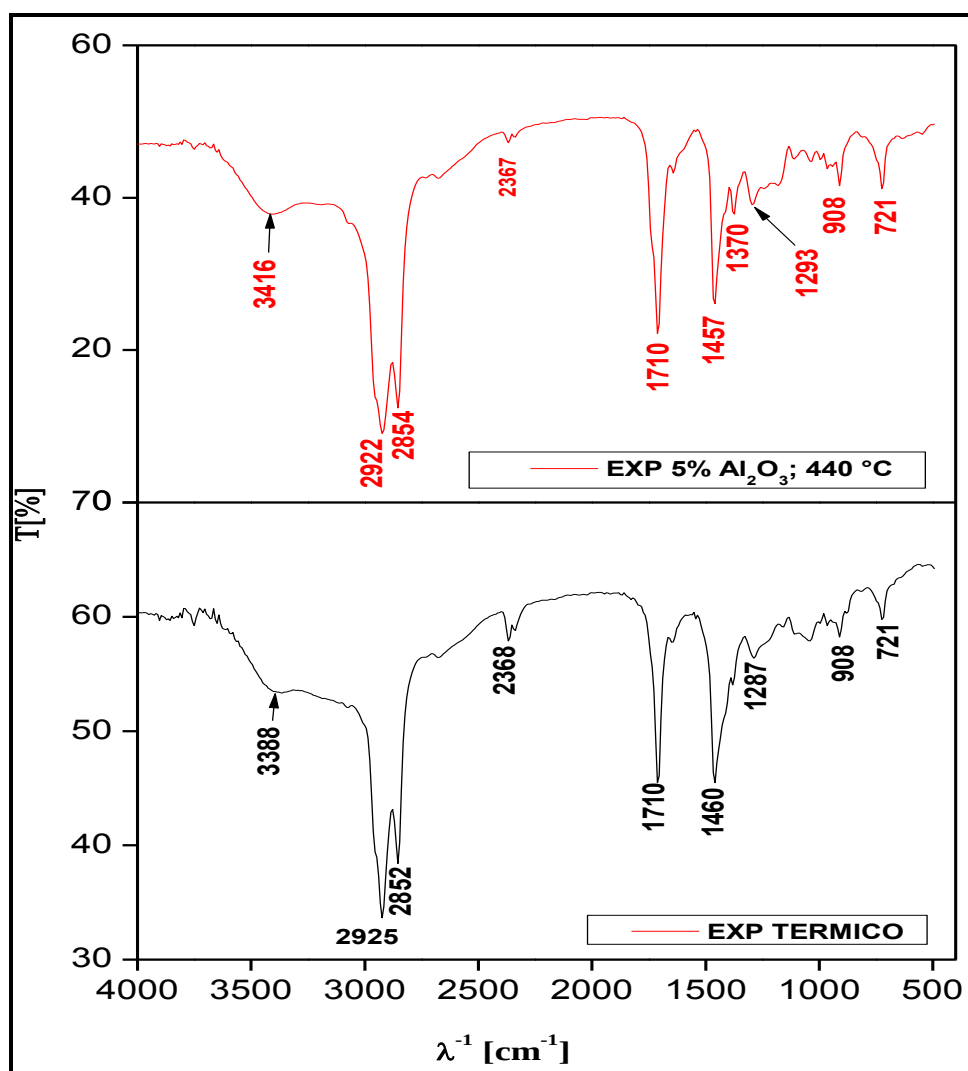


Figura 4 21 Espectros de FT-IR dos Produtos líquidos orgânicos do Craqueamento em escala semipiloto com o catalisador Al_2O_3 ativada.

De acordo com o espectrograma obtido na Figura 4.21, notou-se nos dois espectros a presença de uma banda correspondente a uma vibração de deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em 1710 cm^{-1} , assim como a presença de uma banda de deformação axial intensa compreendida entre $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, característica de hidroxila (O-H), indicando a presença de ácidos carboxílicos. Nos espectros obtidos foram visualizadas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas observadas de 2922 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e as bandas 2852 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metila (CH_3), o que indica a presença de hidrocarbonetos. As bandas observadas em torno de 2368 cm^{-1} , visualizadas nos dois espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente. As bandas compreendidas entre $1350\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$, visualizadas

nos dois espectros, estão relacionadas à presença de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupo metileno (CH₂).

4.4.1 Testes de Craqueamento utilizando um segundo Reator Catalítico em de Leito Fixo

No Teste de craqueamento com um segundo reator catalítico de leito fixo em escala semipiloto foi utilizado a mistura contendo o catalisador zeólita HZSM-5 em pastilhas “pellets” com esferas de vidro. Conforme anteriormente mencionado foi utilizado 5ml de HZSM-5 de densidade aparente $d_A=0,7678$ e 5ml de esferas de vidro. A Tabela 4.14 apresenta os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os dois (02) testes com os parâmetros de processos semelhantes; os quais foram realizados visando avaliar o desempenho do catalisador HZSM-5 na reação de craqueamento catalítico da borra de neutralização como matéria prima nesta unidade.

Tabela 4. 14 Parâmetros operacionais e propriedades físico-químicas do Craqueamento Catalítico no reator de Leito fixo em escala semipiloto

Parâmetros	Teste 1 (Catalítico)	Teste 2 (Catalítico)
Temperatura de Craqueamento do R-1 (°C)	440	440
Temperatura de Craqueamento do R-2 (°C)	480	480
Tempo total de processo (min)	134	106
Biocombustível líquido*(%)	32,01	39,69
Coque (%)	22,56	21,42
Gases** (%)	45,43	38,89
Fase aquosa (%)	12,80	15,99
Fase orgânica – PLO (%)	19,12	23,70
Índice de acidez (mg KOH/g)	31,96	100,26

*Rendimento em base úmida.

**Obtido pela diferença considerando um rendimento total de 100%.

Na análise da viabilidade de transformação pela rota catalítica da borra de neutralização do óleo de palma em misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para utilização como biocombustível, constatou-se que houve a formação de produtos líquidos resultantes da transformação desta matéria prima pela rota catalítica,

evidenciada pelos rendimentos do biocombustível entre 32-39% (m./m.) em relação à massa da carga utilizada. Os testes também mostraram que o coque gerado nos testes apresentou valores relativamente altos. Os resultados obtidos para o coque foram também próximos ao valor do coque obtido por Silva (2010), a qual obteve o valor de 22,38%, no processo de craqueamento do óleo de soja em bancada com o uso do catalisador ácido microporoso HZSM-5. Os resultados apresentados também mostraram valores próximos nos rendimentos do biocombustível líquido, assim como no rendimento da água de processo, no produto líquido orgânico e dos produtos gasosos.

No entanto os testes também apresentaram significativos resultados para os produtos gasosos, variando de 38 a 45% de gases, o que possivelmente pode estar relacionado as características do catalisador empregado HZSM-5, catalisador de sítios ácidos de Lewis que apresenta uma significativa atividade catalítica no craqueamento secundário (desoxigenação dos produtos). O elevado rendimento de gases com o uso do catalisador HZSM-5 no processo craqueamento do óleo de soja em bancada foi relatado por Silva (2010), obtendo o valor de 22,45% de gases no craqueamento, em comparação com o uso de outros catalisadores ácidos como $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (10,36%), $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (5,52%) e Al_2O_3 (12,47%). Ngo *et al.* (2010) também obteve um elevado rendimento de gases (23%) no processo de craqueamento contínuo do óleo de soja em microreator de leito fixo na temperatura de 450 °C, com o uso do catalisador HZSM-5 (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$) quando comparado também com outros catalisadores.

Os resultados para o índice de acidez dos PLOs mostraram uma diferença significativa nos valores apesar dos parâmetros serem iguais nos testes, o que de certa maneira confirma a necessidade de realizar vários testes nesta unidade de craqueamento catalítico com o mesmo tipo de catalisador variando o teor do mesmo no leito catalítico (variação da altura de preenchimento do leito), o que de certa dessa forma possa possibilitar uma melhor investigação da influência da zeólita HZSM-5 (pellets) no processo de desoxigenação (reações de descarboxilação ou descarbonilação) dos produtos inicialmente formados no primeiro reator.

4.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Na investigação do processo de Craqueamento Térmico-catalítico em escala Piloto foram realizados inicialmente 4 (quatro) experimentos no qual foram

investigados o teor do catalisador carbonato de sódio e a variação da temperatura de craqueamento. A investigação também consistiu na coleta de alíquotas, nos respectivos experimentos, em intervalos regulares de tempo (10 minutos), iniciando a partir da temperatura inicial de craqueamento (início da formação do produto líquido condensado).

A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros operacionais de cada experimento de craqueamento térmico-catalítico em escala piloto, assim como a quantidade de água coleta a 100 °C.

Tabela 4. 15. Condições operacionais do craqueamento da borra de neutralização do óleo de palma.

Experimentos	Temperatura de Craqueamento (°C)	Catalisador Na₂CO₃ (%)	Massa da borra inicial (kg)	Massa de Água retirada até 100°C (kg)	Massa borra isenta de água (kg)
Exp. 1	440	5	56	30,5	25,5
Exp. 2	440*	5	30	3,7	26,3
Exp. 3	420	5	50	10,5	39,5
Exp. 4	440	10	56	14,5	41,5
Exp. 5	440	15	50	16,4	33,6

*Experimento mais desidratado

Cabe salientar que borra foi inicialmente submetida ao processo de desidratação, conforme descrito anteriormente na seção (3.1.4.2), a fim de remover o excesso de água oriundo da etapa de desacidificação do óleo de palma. Apesar da realização deste pré-tratamento da matéria prima, a borra continha uma quantidade remanescente de água, a qual foi coletada em todos os experimentos na temperatura próxima de 100 °C durante o processo de craqueamento térmico-catalítico da mesma. A massa de água remanescente obtida na desidratação da borra oscilava para cada experimento, onde o Experimento 1 apresentou uma quantidade significativa de água removida, a partir deste resultado foi necessário realizar outro experimento (Experimento 2), no qual foi avaliado a influencia da borra considerada mais desidratada. As temperaturas de condensação dos produtos iniciaram em temperaturas inferiores a 400 °C, conforme mostra a Tabela 4.16.

Tabela 4. 16 Parâmetros operacionais dos experimentos de craqueamento em escala Piloto.

Parâmetros de processo	Exp1	Exp2*	Exp3	Exp4	Exp5
Teor de Na ₂ CO ₃ (%)	5	5	5	10	15
Temperatura de Craqueamento (°C)	440	440	420	440	440
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	191	332	347	242	296
Tempo inicial de Craqueamento (min)	3 h:24 min	1h:57min	3h:24 min	2h: 44 min	2h:15 min
Tempo total de processo (min)	4 h:57 min	3h: 55 min	5h:2 min	4h:4 min	4h: 25 min

* Experimento mais desidratado

De acordo com os parâmetros operacionais dos experimentos em escala Piloto, constatou-se que não houve uma relação do aumento do percentual do catalisador no processo com a diminuição da temperatura inicial de craqueamento, assim como, na redução do tempo inicial de craqueamento (início da transformação da matéria prima). Os resultados da Tabela acima mostraram que a menor temperatura inicial de quebra das moléculas foi obtida no Experimento 1, o que pode ter sido ocasionado pela grande quantidade de água residual nesta matéria prima (água remanescente do processo desidratação da borra), enquanto o menor tempo inicial de craqueamento foi obtido no experimento 2.

Após a realização dos experimentos térmico-catalítico, o Produto Líquido Orgânico (PLO) de cada experimento foi inicialmente submetido em um pré-tratamento, no qual consistiu de Decantação e Filtração (ver Seção 3.9). Amostras de cada experimento foram retiradas para serem submetidas às caracterizações físico-químicas, com intuito de avaliar a qualidade desses produtos obtidos dos experimentos, a fim de validar o uso dos hidrocarbonetos produzidos, em motores do ciclo diesel.

A Tabela 4.17 apresenta as características físico-químicas dos PLOs obtidos do craqueamento térmico-catalítico. Estes parâmetros foram associados com as especificações do óleo diesel de petróleo conforme a resolução estabelecida pela Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP Nº 65 para o Diesel S10). As especificações estabelecidas pela ANP ao óleo diesel não estabelece limites para o índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação, esta norma apenas

determina que se anotem tais valores. A determinação das características físico-químicas dos PLO's foi realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM, conforme também a resolução citada acima.

Tabela 4. 17 Características dos PLOs obtidos após o craqueamento térmico-catalítico.

Características	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Diesel S 10 (ANP N°65)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,92	0,25	9,14	0,58	1,07	Anotar
Índice de Refração	1,444	1,453	1,453	1,458	1,450	-
Índice de saponificação	17,52	12,85	52,6	163,8	27,52	-
Viscosidade (cSt)	1,82	2,61	3,88	4,63	1,90	2,0 a 4,5
Densidade (g/ml)	0,81	0,82	0,83	0,86	0,80	0, 820 a 0, 85
Corrosividade	1	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	25,5	8	12	26,2	>71	38 (mínimo)
Resíduo de carbono %	0,455	0,724	-	-	0,466	0,25 (máximo)
Rendimento PLO* (%)	37,69	46,65	50,79	53,13	71,37	-
Teor de enxofre	-	-	-	-	24	10 ppm (Máx)
Cor	-	-	-	-	4	3 (máx)
Aspecto	-	-	-	-	Não passa	Passa**

* Rendimento obtido em base seca (sem a massa de água gerada no processo).

**Límpido e isento de impurezas

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que as propriedades de densidade e viscosidade dos cinco PLOs apresentaram valores próximos das faixas respectivas especificadas pela norma supracitada. Os valores baixos dessas propriedades nos Experimentos 1 e 5, quando comparados com a norma supracitada, possivelmente devem estar relacionados à presença de cadeias menores de hidrocarbonetos (compostos mais leves). As propriedades relacionadas à volatilidade e fluidez como densidade e viscosidade são importantes, pois exercem uma influência complexa sobre a injeção de combustível e na preparação da mistura (ar/combustível) para autoignição (ALEME, 2011).

Na análise dos resultados para a propriedade ponto de fulgor, O experimento 5 apresentou a temperatura desejada (valor acima ao especificado na norma supramencionada). No entanto os valores baixos ao especificado estão relacionados à presença de frações mais voláteis nos PLOs, o que certa maneira acaba contribuindo na redução da temperatura mínima de queima desses vapores. No entanto, este parâmetro pode ser usado na detecção da contaminação por materiais relativamente não voláteis ou não inflamáveis em amostras de combustível como é o caso da presença de água no PLO, que pode ser evidenciada pelo aumento do ponto de fulgor da amostra (SANTOS, 2000).

Os valores do resíduo de carbono das amostras analisadas foram acima do valor especificado, no entanto, o aumento nesses valores são esperados, visto que os PLOs apresentam não somente compostos hidrocarbonetos, mas também materiais graxos, resíduo de catalisador e insaponificáveis oriundos da matéria prima, os quais contribuem no aumento do valor do resíduo de carbono das referidas amostras.

Os valores obtidos do índice de saponificação estão de acordo com os resultados esperados para o PLO. Estes valores devem ser baixos, o que evidencia a transformação da matéria-prima (à quebra das moléculas dos sais de ácidos graxos) em frações de hidrocarbonetos. No entanto, para os experimentos 3 e 4 o valor deste índice foi considerado elevado em relação aos outros experimentos. Este aumento no PLO do Experimento 3 pode estar relacionado a não transformação total da matéria prima na temperatura de craqueamento final de 420 °C, além da presença de materiais graxos no neste PLO conforme ratificado com o valor do índice de acidez do mesmo. Enquanto para o Experimento 4, o aumento elevado neste parâmetro possivelmente pode ser devido caráter instável da matéria prima em altas temperaturas, ocasionado o arraste da mesma pelo sistema de condensação, deste modo não houve uma transformação total da mesma durante o processo de craqueamento.

Os valores de Corrosividade a lâmina de cobre dos experimentos foi consoante à norma supracitada, caracterizando os PLOs com baixa capacidade em causar corrosão em peças metálicas.

O índice de refração dos PLOs apresentaram resultados bem proximos aos valores obtidos da frações da querosene (1,448) e do diesel de petróleo (1,460) obtido por SUZUKI et al. (2008). O índice de refração de uma mistura é função dos índices das substâncias puras e de suas concentrações.

O teor de enxofre do PLO do experimento 5 apresentou um valor acima do teor de enxofre do diesel mineral S10. No entanto, este resultado pode ser considerado satisfatório, visto que, normalmente no processo de fracionamento dos derivados do petróleo via hidrocrackeamento catalítico (HCC), são obtidos derivados com elevado teor de enxofre (compostos sulfurados), sendo necessário a utilização de uma unidade de hidrotratamento que remova H_2S , NH_3 e H_2O , por meio de reações com hidrogênio na presença de catalisador (níquel -molibdênio ou cobalto - molibdênio) e sob condições de elevadas temperatura e pressão, a fim de, reduzir o teor de enxofre dos derivados. Na determinação do aspecto e cor notou-se que o PLO do experimento 5 apresentou aspecto não límpido com o parâmetro cor próximo ao valor especificado pela norma.

Os resultados para o índice de acidez dos PLOs mostraram que os valores (com exceção do experimento 3) foram inferiores a 1 mg KOH/g., o que de certa forma resulta na melhor conversão em hidrocarbonetos (olefinas e parafinas), através das reações de descarboxilação ou descarbonilação dos compostos oxigenados, conforme também relatado por Xu et al.(2013). Além disso, pode-se observar que a elevação do percentual do catalisador não influenciou de forma significativa para a redução deste índice, este resultado deve - se principalmente a baixa presença dos ácidos graxos livres na borra (6,63 mg KOH/g da amostra). No entanto, o valor elevado encontrado no Experimento 3, pode estar relacionado a temperatura de craqueamento, o que demonstra que a reação de craqueamento secundário com consequente quebra das moléculas dos compostos oxigenados não foi efetiva, considerando este parâmetro avaliado.

Cabe ainda mencionar que os valores obtidos do índice de acidez foram considerados satisfatórios, levando em conta os valores obtidos nos processos de Craqueamento Térmico de óleos e gorduras não saponificados (FORTES e BAUGH, 1999; SUAREZ, 2007). Estes valores dos PLOs foram também inferiores aos valores obtidos para o craqueamento térmico-catalítico de óleos e gorduras com quantidade equivalente do catalisador carbonato de sódio obtido por SILVA (2010).

Na análise dos experimentos térmico-catalítico também foi avaliado a influência dos rendimentos dos produtos líquidos orgânicos (PLO) sem a fase aquosa do resíduo também chamado de coque (sem o catalisador), Gases não condensáveis, Água do processo e rejeito sólido da Filtração (pré-tratamento do PLO), conforme obtidos nas Equações 6, 7 e 8, onde a massa de matéria prima foi considerada como a massa da borra isenta de água residual obtida nos experimentos na temperatura de 100 °C. Estes resultados são apresentados na Figura 4.22.

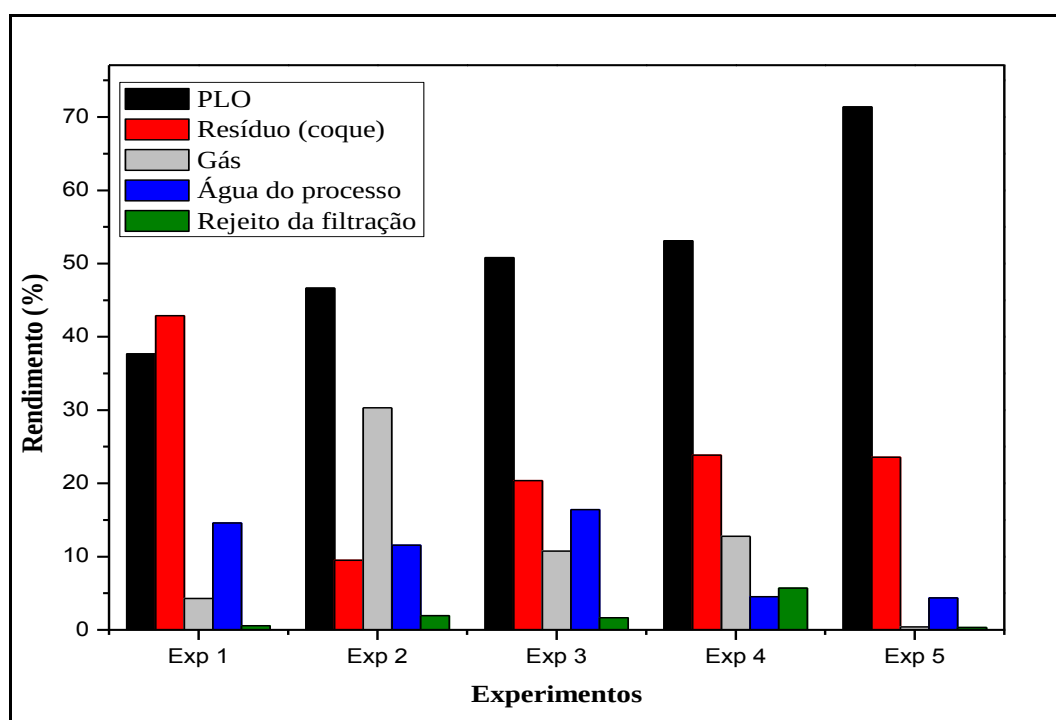


Figura 4 22 Rendimento dos produtos do Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto.

De acordo os resultados mostrados na Figura acima, foi possível constatar a formação de água no processo de craqueamento térmico-catalítico, mas especificamente no Experimento 2 (5% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C) com um percentual de 11,56 %. Notou-se ainda que o Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C) apresentou o maior rendimento de PLO (71,37%). Cabe salientar que os rendimentos para a reação de craqueamento são fortemente influenciados pelo efeito da temperatura, teor de catalisador, natureza da amostra, bem como por uma maior tendência para formação de vapores e água. Este resultado também foi obtido por Santos (2007), que obteve cerca de 20% de água durante o processo de craqueamento térmico da borra de soja.

Nas seções seguintes serão apresentadas a influência dos parâmetros investigados nos experimentos como: temperatura de craqueamento (420 e 440°C), desidratação da borra de neutralização nos Experimentos 1 e 2 (5% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C) e porcentagem de catalisador (5, 10 e 15%).

4.5.1 Influência da desidratação no Craqueamento Térmico-Catalítico em Escala Piloto.

Esta seção apresenta os resultados obtidos dos experimentos com parâmetros de processo semelhantes (temperatura de craqueamento e porcentagem de catalisador), porém com diferença quanto a influência da presença de água ainda remanescente após um processo inicial de pré-tratamento da borra, no qual consistiu de uma desidratação desta matéria no reator de Tanque Agitado, pertencente à usina de Biodiesel LEQ/UFPA, operando com velocidade de agitação de 80 rpm e, sistema de vácuo sob pressão de 600 mbar, na temperatura operacional de 70 °C e tempo reacional em torno de 60 minutos.

Considerando ainda os resultados dos rendimentos dos PLOs na Figura 4.22, onde os Experimentos 1 e 2 foram realizados com as mesmas condições operacionais, não foi constatada uma influência significativa, quanto à desidratação da matéria prima, sobre o rendimento destes PLO's, onde o Experimento 2 mais desidratado (Ver Tabela 4.15) apresentou rendimento superior ao Experimento 1 (matéria prima menos desidratada na etapa de pré-tratamento da borra), correspondendo a 46,65 %. No entanto foi obtido um percentual elevado de gases não condensáveis gerado no Experimento 2, enquanto no Experimento 1 foi gerada uma quantidade significativa no rendimento do resíduo sólido carbonizado (coque) em torno de 43%, o que evidencia uma baixa conversão da carga (matéria prima) em produtos. Este resultado pode está relacionado à remoção de água da matéria prima no Reator (R-01) a 100 °C, visto que esse processo de condensação dos vapores de água pode ter contribuindo no arraste do catalisador até a saída do condensador antes do início do craqueamento, e assim ter diminuído a porcentagem de catalisador efetivo.

A influência da desidratação foi avaliada também pelos espectros de infravermelho, mostrados na Figura 4.23, dos produtos líquidos orgânicos obtidos no craqueamento em escala Piloto.

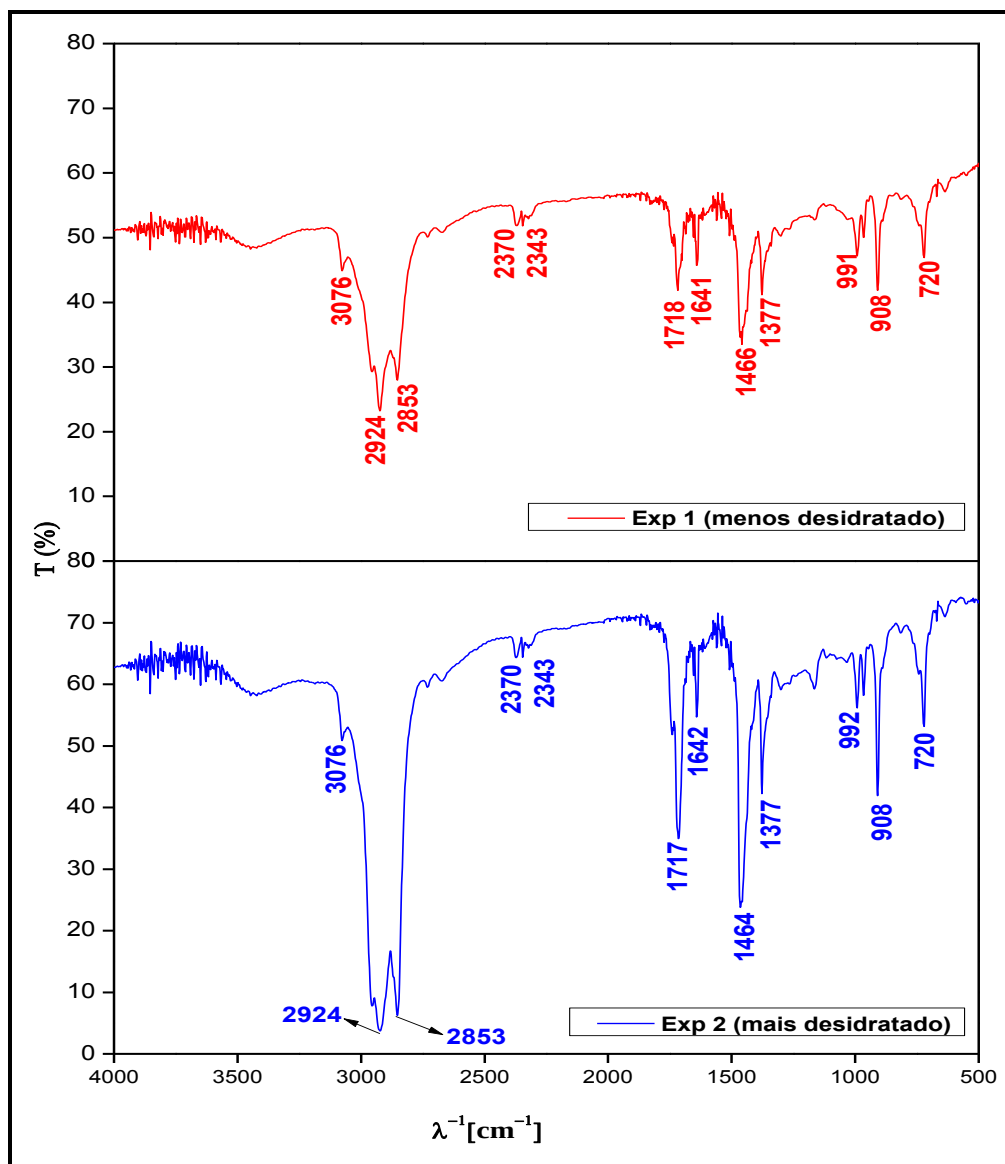


Figura 4 23 Espectros de Infravermelho dos Produtos líquidos orgânicos do Experimento 1 e Experimento 2.

De acordo com o espectrograma obtido na Figura 4.23, notou-se nos dois espectros a presença de uma carbonila ($\text{C}=\text{O}$) caracterizada por uma banda de vibração de deformação axial intensa na região entre $1630 - 1820 \text{ cm}^{-1}$. Nesta região os picos observados nos espectros em 1718 e 1717 cm^{-1} , assim como a ausência de uma banda de deformação axial intensa compreendida entre $3200-2500 \text{ cm}^{-1}$, indicam a presença de carbonilas de cetona. Nos dois espectros obtidos foram visualizados a presença de um estiramento referente a uma vibração de deformação axial $\text{C}=\text{C}$ de alqueno em torno de $1641-1642 \text{ cm}^{-1}$, assim como modos vibracionais característicos da presença de olefina (alqueno) visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas observadas em 2924 cm^{-1} são características de

deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH₂) e as bandas em 2853 cm⁻¹ são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metila (CH₃), o que indicam a presença de hidrocarbonetos. As bandas compreendidas em torno de 2370 cm⁻¹, visualizadas nos dois espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO₂.

4.5.2 Influência da temperatura no Craqueamento Térmico-catalítico em Escala Piloto.

A Tabela 4.18 apresenta a influência da temperatura sobre o processo de craqueamento térmico-catalítico na escala Piloto.

Tabela 4. 18 Influencia da temperatura de craqueamento nos rendimentos dos experimentos.

Rendimentos dos processos	Exp 2 (5 % de Na₂CO₃)	Exp 3 (5 % de Na₂CO₃)
Temperatura de Craqueamento	440 °C	420 °C
PLO (%)	46,65	50,79
Coque (%)	9,50	20,40
Gás (%)	30,35	10,73
Água de processo (%)	11,54	16,42
Resíduo da filtração (%)	1,96	1,66

Na análise do efeito da temperatura sobre o processo de craqueamento térmico-catalítico foi obtido uma redução de forma não significativa no rendimento do produto líquido orgânico associado com o aumento da temperatura. Os resultados encontrados para o rendimento do produto líquido orgânico estão consoantes ao obtido por Wiggers *et al.* (2013), no qual investigou a influência da temperatura de craqueamento térmico (475, 500 e 525 °C) do óleo de fritura residual em uma planta piloto de craqueamento, obtendo o maior rendimento na temperatura de operação de 475 °C (68,5%) quando comparado com outras temperaturas (60,2% para 500 °C e 49,5% para 525 °C). No entanto, a diminuição na temperatura final de craqueamento contribuiu numa menor transformação da matéria prima, evidenciada pelo aumento do rendimento do resíduo gerado no Experimento 3. Além disso, percebe-se que a elevação da temperatura final de craqueamento favoreceu numa maior formação de gases não condensáveis.

O efeito da temperatura também foi investigado via espectros de infravermelho, conforme representado pela Figura 4.24.

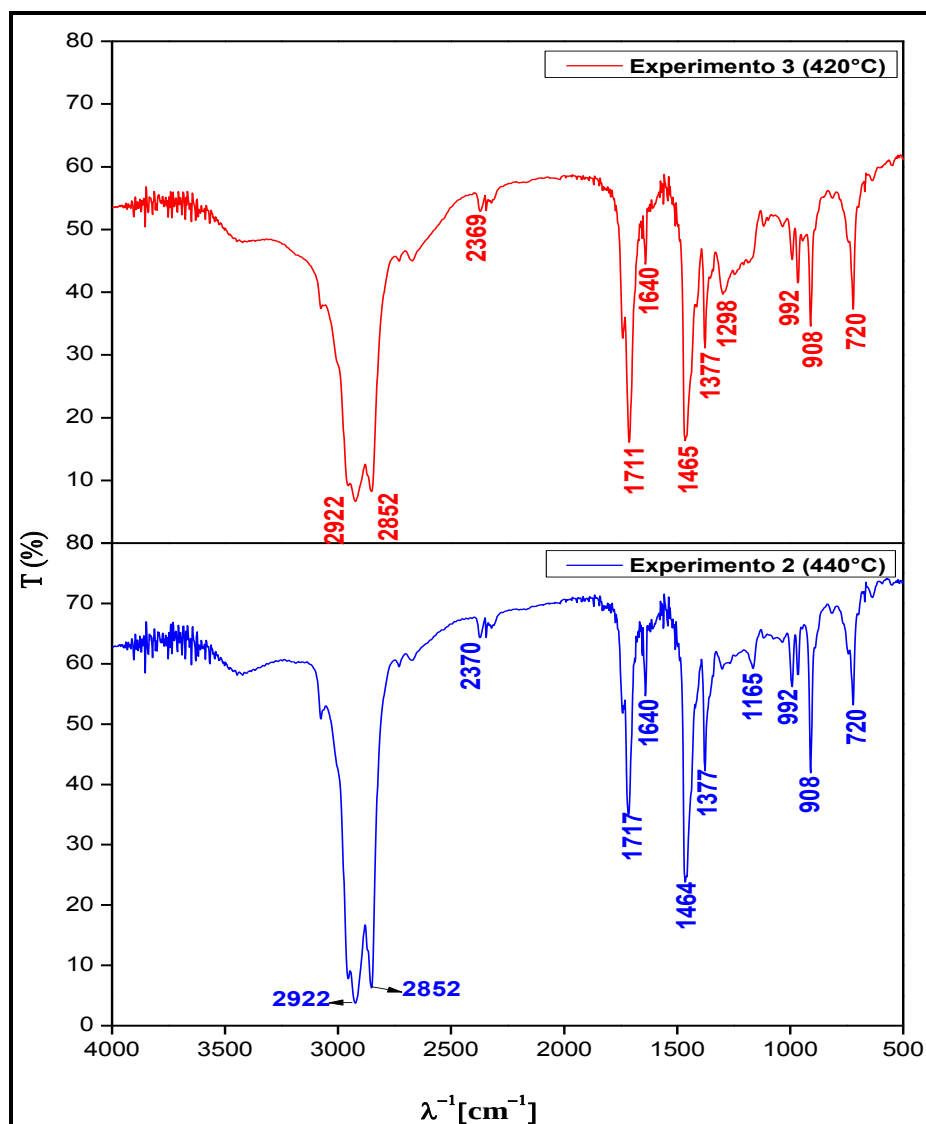


Figura 4.24 Espectros de Infravermelho do Produto Líquido Orgânico do Experimento 2 e Experimento 3.

De acordo com os espectros obtidos na Figura 4.24, constatou-se a presença de uma banda de deformação axial intensa da carbonila (C=O) compreendida entre 1630 - 1820 cm $^{-1}$. Esta banda de vibração foi observada no espectro do Experimento 3 em torno de 1711 cm $^{-1}$, assim como a presença de uma banda de deformação axial larga e intensa, compreendida entre 3200-2500 cm $^{-1}$, evidenciando a presença de hidroxila (O-H) dos ácidos carboxílicos. Este resultado está de acordo com o índice de acidez elevado do PLO com o valor de 9,1 mg KOH/g, onde possivelmente, a diminuição da

temperatura contribuiu em uma menor desoxigenação dos ácidos graxos no craqueamento secundário. No PLO do Experimento 2, o pico observado em 1717 cm^{-1} , assim como a ausência de uma banda de deformação axial larga compreendida entre $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, o que indica a presença de carbonila de cetona. Este resultado pode estar associado ao baixo valor do índice deste PLO, cujo valor foi de $0,3\text{ mg KOH/g}$. Nos dois espectros obtidos foram visualizados a presença de um estiramento referente uma vibração de deformação axial $\text{C}=\text{C}$ de alqueno em torno de 1640 cm^{-1} , assim como modos vibracionais característicos da presença de olefina (alqueno) visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas observadas em 2922 cm^{-1} são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metileno (CH_2) e as bandas 2852 cm^{-1} são características de deformações axiais alifáticas C-H do grupo metila (CH_3), o que indicam a presença de hidrocarbonetos. As bandas compreendidas em torno de 2369 cm^{-1} , visualizadas nos dois espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 , devido ao ambiente. Foram visualizadas também, bandas em 992 cm^{-1} , referentes à vibração de deformação angular, fora do plano de alcenos. Assim como bandas compreendidas entre de $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, relacionadas à presença de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupo metileno (CH_2).

4.5.3 Influência do teor do catalisador (Na_2CO_3) no Craqueamento Térmico-catalítico em Escala Piloto.

A Tabela 4.19 apresenta a influência da porcentagem do catalisador sobre o processo de craqueamento termocatalítico na escala Piloto, onde Experimentos 2, 4 e 5 foram realizados na mesma temperatura final de 440°C com 5, 10 e 15% de catalisador, respectivamente.

Tabela 4. 19 Influencia da porcentagem de catalisador nos rendimentos dos experimentos.

Rendimentos dos processos	Exp 2 (440 °C)	Exp 4 (440 °C)	Exp 5 (440 °C)
Teor de catalisador	5 % de Na ₂ CO ₃	10 % de Na ₂ CO ₃	15 % de Na ₂ CO ₃
PLO (%)	46,65	53,13	71,37
Coque (%)	9,50	23,85	23,55
Gás (%)	30,35	12,85	0,41
Água de processo (%)	11,54	4,52	4,35
Resíduo da filtração (%)	1,96	5,65	0,34

De acordo os resultados da Tabela 4.19, o aumento no percentual de catalisador contribuiu de forma significativa no aumento do rendimento do PLO, onde o maior percentual de catalisador (15% de Na₂CO₃) proporcionou um rendimento em torno de 71,35%, assim como gerou menores quantidades percentuais na somatória dos gases não condensáveis com o resíduo sólido e a água de reação.

Ao relacionar estes resultados obtidos com a literatura, constata-se uma conformidade com os resultados obtidos por DANDIK e AKSOY (1998) e SILVA (2010), onde constataram que os rendimentos em produtos líquidos craqueados aumentam com o teor do catalisador empregado. Vale ainda mencionar que os rendimentos dos produtos líquidos craqueados de sabão são mais baixos comparados a outras fontes de matérias primas graxas, normalmente entre 50 e 70% em massa, em consequência de uma maior formação de resíduo sólido e gases nos experimentos com materiais saponificados (RODRIGUES, 2007; SILVA 2010).

Estes resultados obtidos para os rendimentos dos produtos líquidos orgânicos também estão em conformidade com Mota (2013), o qual investigou a influência da porcentagem do catalisador carbonato de sódio (10, 20%) no Craqueamento Térmico-catalítico do óleo de palma bruto em escala piloto na temperatura de 450 °C, neste estudo foi constatado uma elevação do rendimento associado com o aumento no teor de catalisador empregado, onde foram obtidos os rendimentos de 68,36% (para 20% de Na₂CO₃) e 63,60 % para 10% de Na₂CO₃.

O efeito da porcentagem do catalisador carbonato de sódio também foi investigado por espectros na região de infravermelho dos produtos do craqueamento termocatalítico, conforme mostra a Figura 4.25.

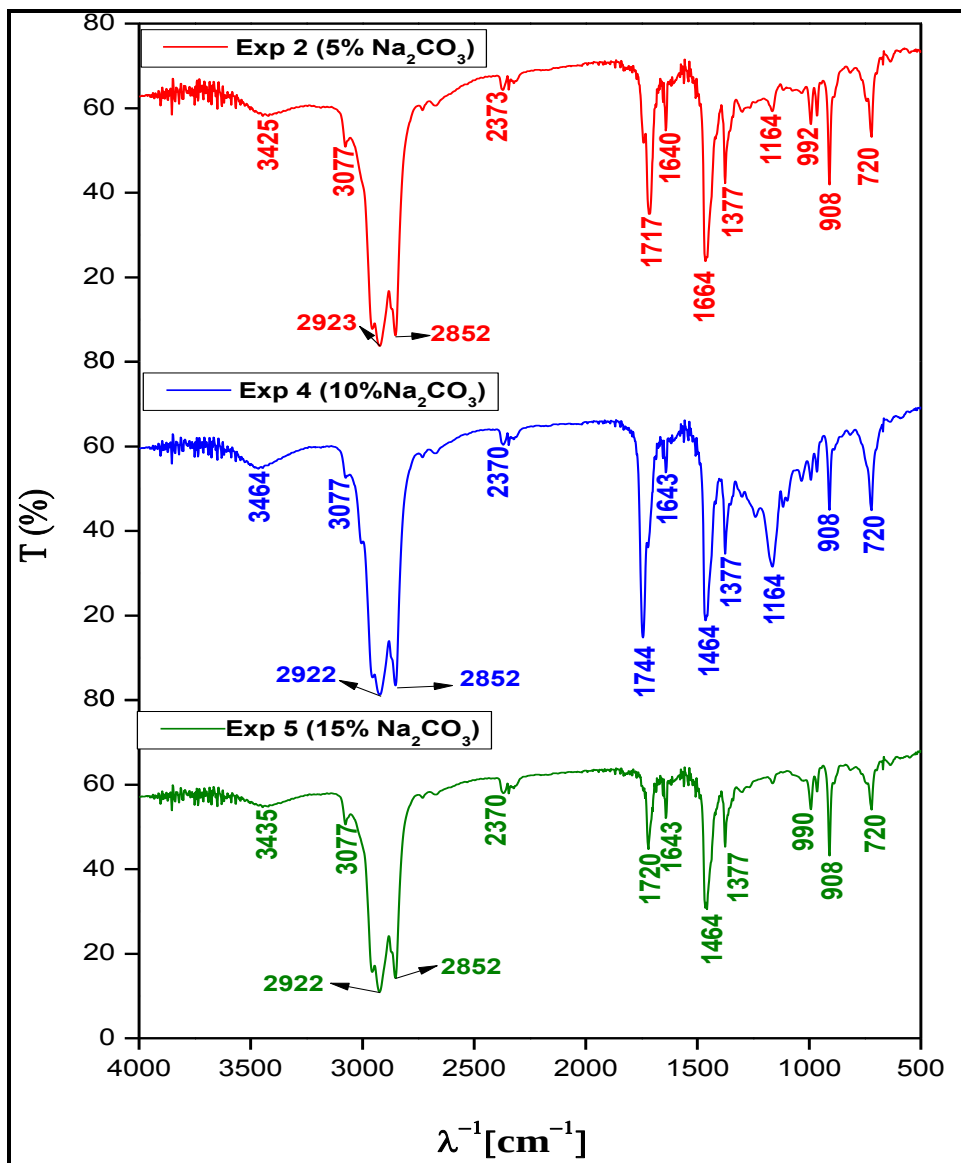


Figura 4 25 Espectros de FT-IR dos Produtos Líquidos Orgânicos do Experimento 2, Experimento 4 e Experimento 5.

Assim como os espectrogramas anteriormente discutidos, este apresentado na Figura acima também foi visualizado a presença de uma banda intensa na região entre 1630-1820 cm $^{-1}$, a qual corresponde a vibração de deformação axial de carbonila (C=O). Para o Experimento 2 nota-se esta banda de vibração sendo observada em torno de 1717 cm $^{-1}$, e no Experimento 5 foi observada em 1720 cm $^{-1}$, nestes dois espectros também constatou-se a ausência de uma banda de deformação axial larga e intensa na

região entre 3200-2500 cm^{-1} , o que evidencia a presença de cetonas. No Experimento 4, esta banda de deformação axial foi observada em torno de 1744 cm^{-1} , sendo característica de carbonilas de ésteres dos triglicerídeos. A presença da carbonila de éster no PLO é um indicativo do arraste de matéria-prima pelo sistema de condensação até o vaso de coleta (V-01), visto que nesta matéria prima foram utilizados 50 kg de borra com 6 kg de óleo de palma, perfazendo um total de 56 kg (ver tabela 4.15). A presença desta banda no experimento 4, também pode ser corroborada pelo elevado valor do índice de saponificação obtido no PLO do experimento 4 (ver Tabela 4.17). Nos três espectros obtidos foi visualizado um estiramento referente a uma vibração de deformação axial C=C de alqueno próximo de 1643 cm^{-1} , assim como modos vibracionais característicos da presença de olefina (alqueno) visualizados pelas bandas de deformação angular fora do plano de C-H em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . As bandas próximas de 2922 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} são características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3), respectivamente, o que indicam a presença de hidrocarbonetos. As bandas próximas de 2373 cm^{-1} , visualizadas nos três espectros, são características da deformação axial assimétrica do CO_2 . Foram visualizadas também bandas em 990 cm^{-1} (Experimento 4 e 5), referentes à vibração de deformação angular fora do plano de alcenos. Assim como bandas compreendidas entre de 1350-1150 cm^{-1} , relacionadas à presença de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do grupo metileno (CH_2). No produto do Experimento 4 foi visualizado duas bandas de deformação axial, sendo uma de O-H em ligação hidrogênio intermolecular, 3364 cm^{-1} , e a outra de C-H de aromático, 3077 cm^{-1} , além de uma banda de deformação axial de C-O, 1166 cm^{-1} , o que evidenciam a presença de alcoóis e fenóis neste produto.

O PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 à 440°C) também foi analisado por espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , conforme mostrado nas Figuras 4.26 e 4.27.

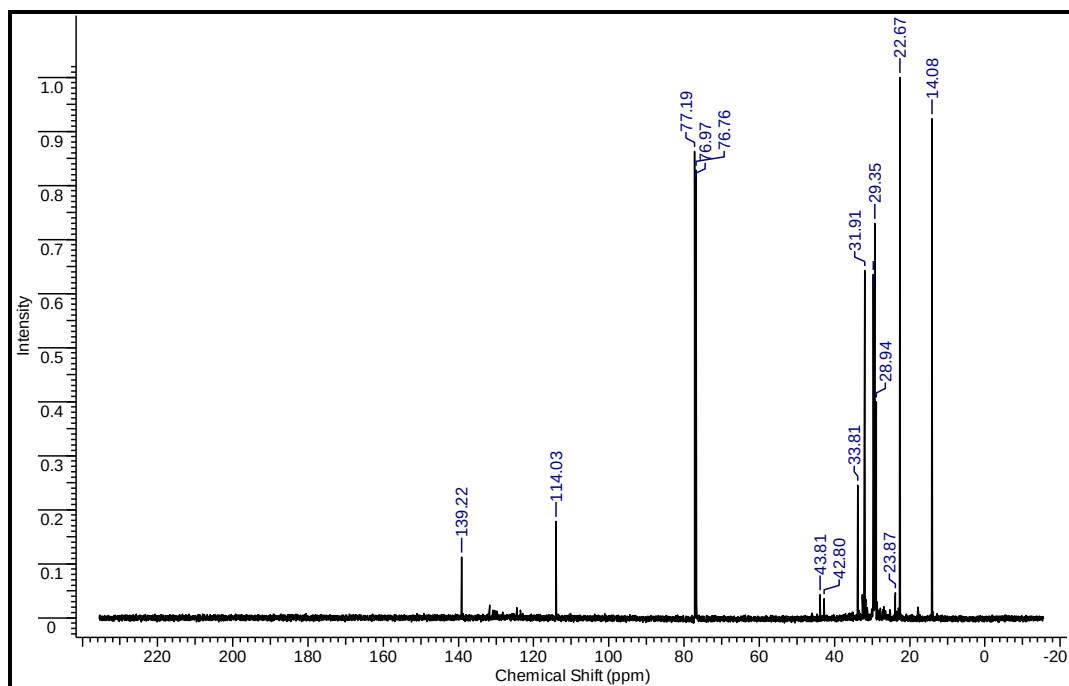


Figura 4 26 Espectros de RMN de ^{13}C do PLO do Experimento 5.

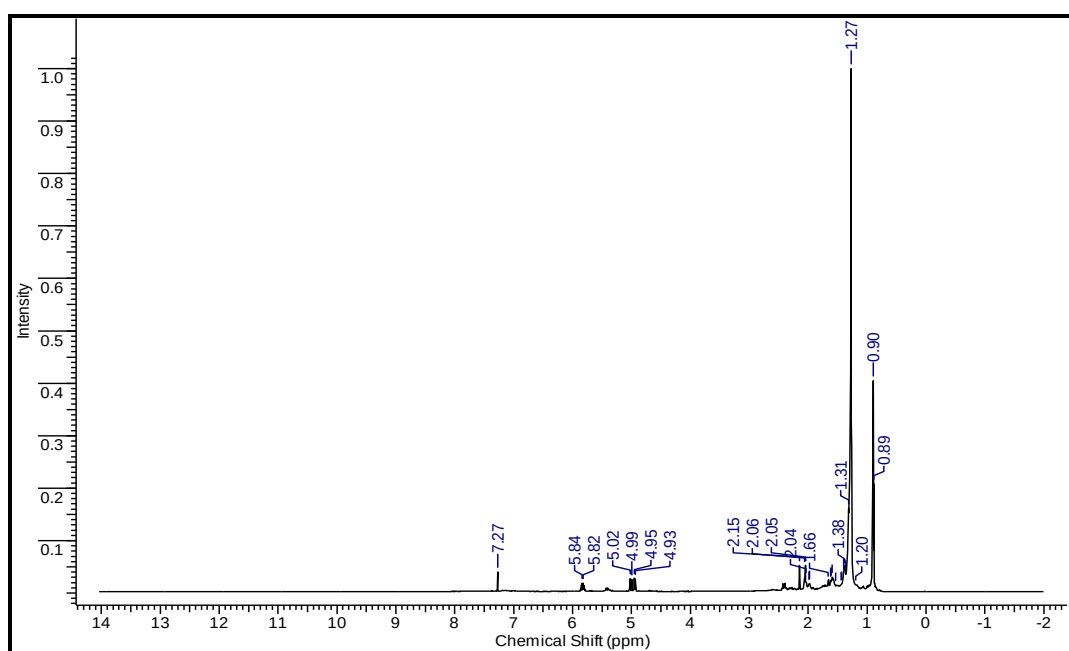


Figura 4 27 Espectros de RMN de ^1H do PLO do Experimento 5.

Os espectros de RMN da amostra apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,22 ppm no espectro de RMN de ^{13}C e hidrocarbonetos alifáticos lineares com deslocamentos químicos típicos de carbonos de cadeia longas CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) entre 14 a 33 ppm no espectro de RMN de ^{13}C . O mesmo pode ser observado no espectro de RMN de ^1H com picos

(deslocamento químico) em 0,89 a 1,38 ppm, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos, enquanto os picos entre 1,66 a 2,15 e próximos de 5 ppm, confirmam a presença de hidrocarbonetos olefinicos no experimento 5, corroborado pelos espectros de infravermelho apresentados. Nota-se ausência de picos entre 155 a 185 ppm no espectro de ^{13}C e entre 12 a 11 ppm no espectro de ^1H , os quais são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxila não são evidentes nos espectros devido aos baixos índices de acidez.

As Tabelas 4.20 e 4.21 apresentam as bandas dos espectros de RMN do PLO do Experimento 5.

Tabela 4. 20 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do Exp. 5.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^{13}C
14,08-29,35 ppm	R-CH ₃
31,91-33,81 ppm	R ₂ -CH ₂
42,80-43,81 ppm	R ₃ -CH
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,22 ppm	Olefinas (C=C)

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

Tabela 4. 21 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do Exp. 5.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Hidrogênio ^1H
0,89-1,27 ppm	-CH ₃ Grupo Metil
1,27-1,38 ppm	[-CH ₂] _n Grupo Metileno
1,66-2,15 ppm	CH ₂ =CH-CH- Grupo acil
4,93-5,84 ppm	C=C-H (Olefinas)
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

O PLO do Experimento 2 (5% de Na₂CO₃ à 440°C) também foi analisado por espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , conforme mostrado nas Figuras 4.28 e 4.29.

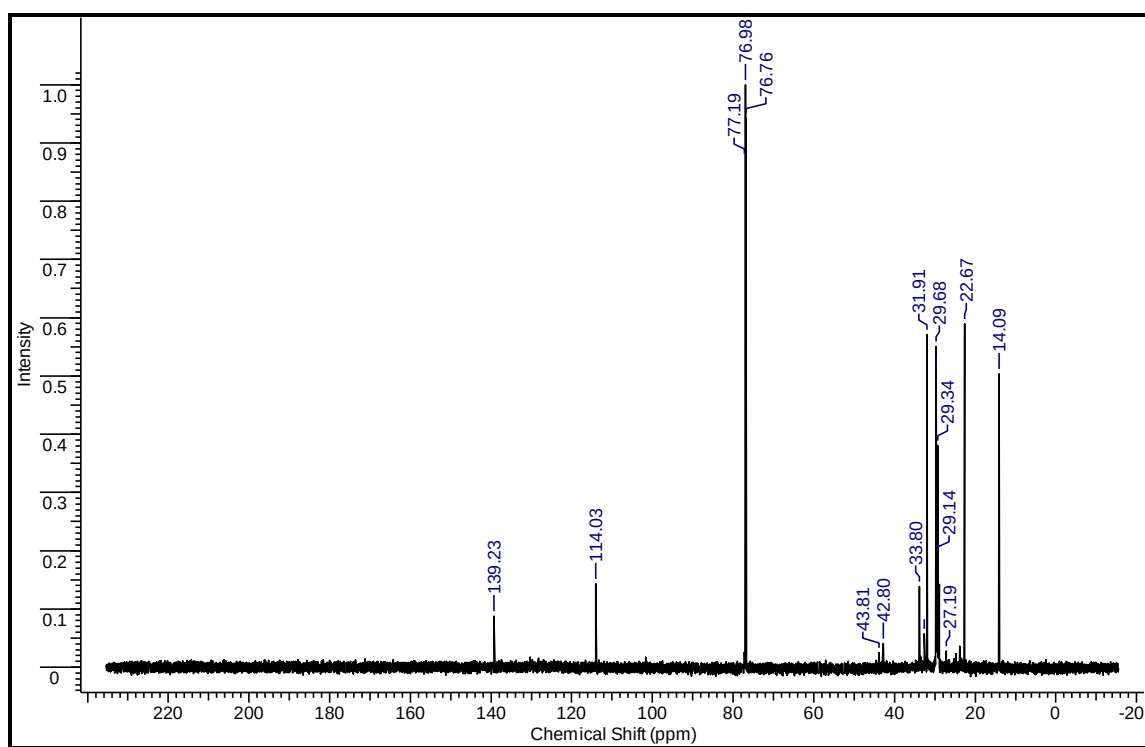


Figura 4 28 Espectros de RMN de ¹³C do PLO do Experimento 2.

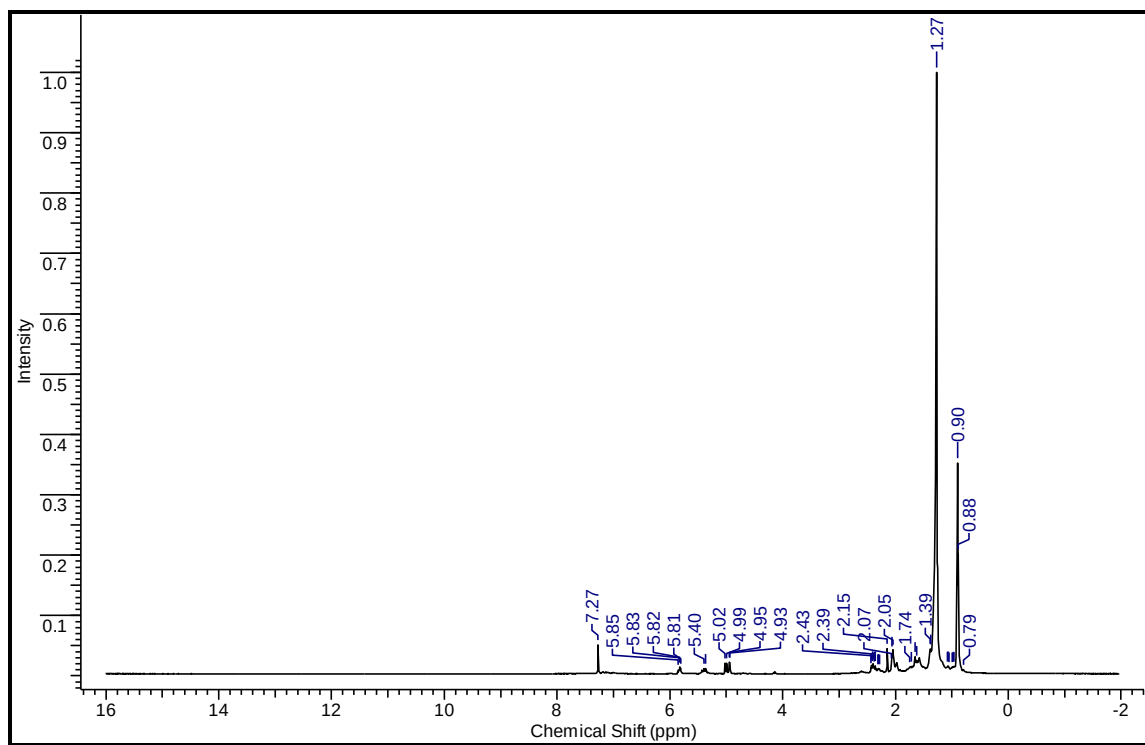


Figura 4 29 Espectros de RMN de ¹H do PLO do Experimento 2.

O espectro de RMN de ^{13}C do PLO (Experimento 2) também apresentou deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações característicos de hidrocarbonetos olefínicos, observados nos picos típicos em 114,03 e 139,23 ppm no espectro de RMN de ^{13}C e deslocamentos químicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia longas e lineares observados entre 14,09 a 33,80 ppm no espectro de RMN de ^{13}C , indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 4. 22 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do PLO do Exp. 2.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^{13}C
14,09-29,68 ppm	R- CH_3
31,91-33,80 ppm	$\text{R}_2\text{-CH}_2$
42,80-43,81 ppm	$\text{R}_3\text{-CH}$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,23 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

No espectro de RMN de ^1H também foi observado deslocamentos químicos em 0,79 a 1,39 ppm, como indicativo da presença de hidrocarbonetos alifáticos; assim como deslocamentos químicos entre 1,74 a 2,43 ppm e próximos de 5 ppm, o que indicam a presença de olefinas no PLO do experimento 2. Do mesmo modo como foi obtido para o experimento 5, também foi observado para o experimento 2, uma ausência de picos entre 155 a 185 ppm no espectro de ^{13}C e entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais são relativos ao carbono de carbonila e ao hidrogênio de carboxila, respectivamente, o que corrobora com o baixo valor do índice de acidez para este PLO.

Tabela 4. 23 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do PLO do Exp. 2.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Hidrogênio ^1H
0,79-1,27 ppm	$-\text{CH}_3$ Grupo Metil
1,27-1,39 ppm	$[-\text{CH}_2]_n$ Grupo Metileno
1,74-2,15 ppm	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-$ Grupo acil
4,93-5,85 ppm	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (Olefinas)
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

4.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.

No decorrer do processo Craqueamento Térmico-catalítico em Escala Piloto foi realizado um estudo do comportamento reacional do processo, o qual consistiu na coleta das amostras dos respectivos experimentos em intervalos de 10 minutos, perfazendo um total de 10 amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do PLO. Neste estudo foram considerados dois Experimentos (2 e 5) com porcentagens diferentes do catalisador Na_2CO_3 (5 e 15%) realizados na temperatura final de craqueamento de 440 °C.

4.6.1 Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C)

Na Tabela 4.24 foram apresentados os resultados das características das 10 amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o Experimento 5 de craqueamento térmico-catalítico.

Tabela 4. 24 Características das amostras coletadas no Experimento 5.

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

*Não houve quantidade suficiente para a realização da análise.

Os resultados para o índice de acidez de todas as alíquotas apresentaram valores relativamente baixos, indicando uma redução ao longo do tempo de experimento, o que evidencia uma transformação efetiva da matéria prima, desoxigenação dos ácidos graxos da borra, com o aumento da temperatura, assim como pela ação efetiva do catalisador carbonato de sódio.

Os resultados do índice de saponificação apresentaram uma redução acentuada ao longo dos primeiros 50 minutos de reação, indicando também ser satisfatório quanto ao processo de desoxigenação com o tempo e temperatura de reação.

Os resultados dos parâmetros de índice de refração e corrosividade mostraram-se com uma determinada estabilidade em função do tempo e temperatura, o mesmo verificado por LHAMAS (2013). Para os valores dos parâmetros de Viscosidade e Densidade foram constatados uma redução em função do tempo de reação, o que corrobora na melhor transformação da matéria prima (quebra das cadeias carbônicas) com o tempo reacional no reator e o aumento da temperatura, com a consequente formação de cadeias menores de hidrocarbonetos. Na análise dos resultados para o ponto de fulgor foi observado uma inconsistência no valor deste parâmetro com tempo

no reator e com o aumento de temperatura. Este resultado possivelmente está relacionado à formação de frações mais voláteis, o que certa maneira acaba contribuindo na variação deste parâmetro.

O comportamento dos diferentes parâmetros ao longo do tempo de reação é apresentado na Figura 4.30.

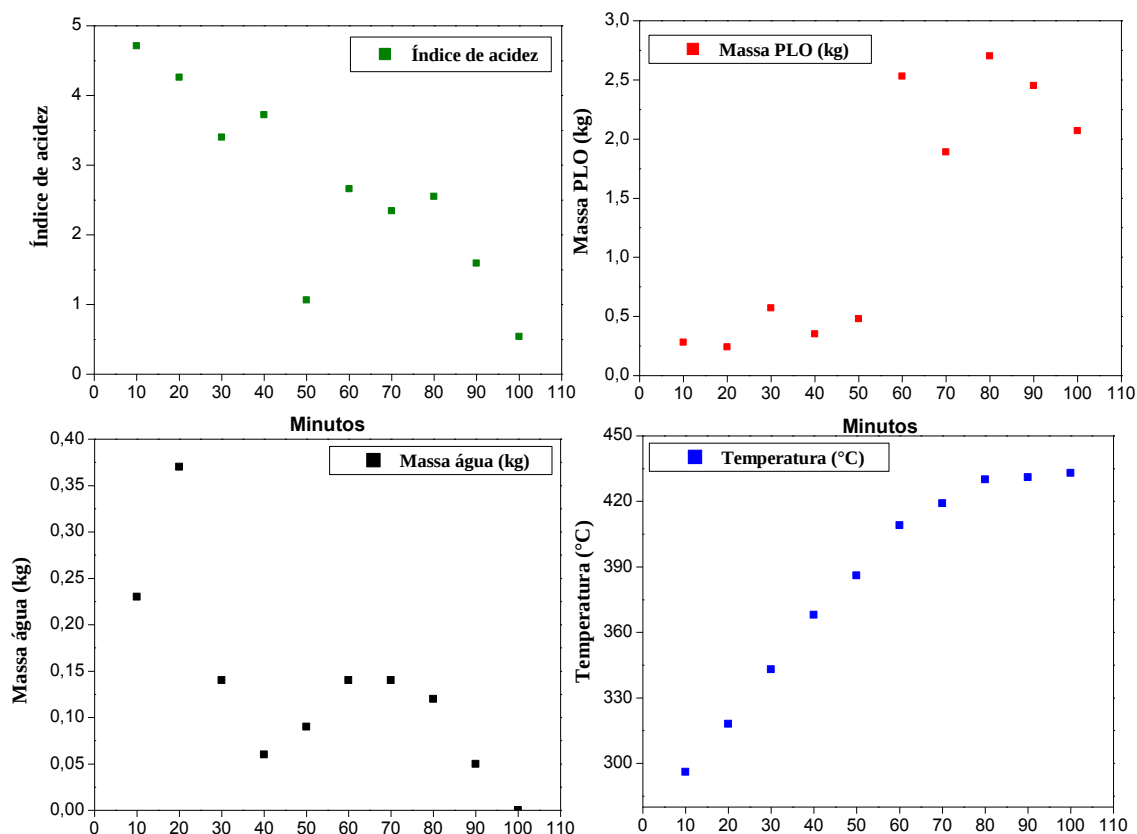


Figura 4.30 Comportamento reacional dos valores do índice de acidez, Massa do PLO, Massa da água residual e temperatura de coleta, em relação ao tempo do Experimento 5.

À medida que o tempo e a temperatura de reação avançam foi possível observar uma efetiva transformação da matéria prima com o tempo, evidenciada pelo aumento na taxa das reações do craqueamento (aumento da massa de PLO com o tempo), assim como na redução do índice de acidez. A água gerada tende a diminuir com o tempo e temperatura, levando em conta que a maior parte seria de água residual contida na borra retirada nos primeiros 30 minutos de reação.

A Figura 4.31 apresenta os espectros de infravermelho das dez amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o processo de Craqueamento Termocatalítico do Experimento 5 (15% Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C).

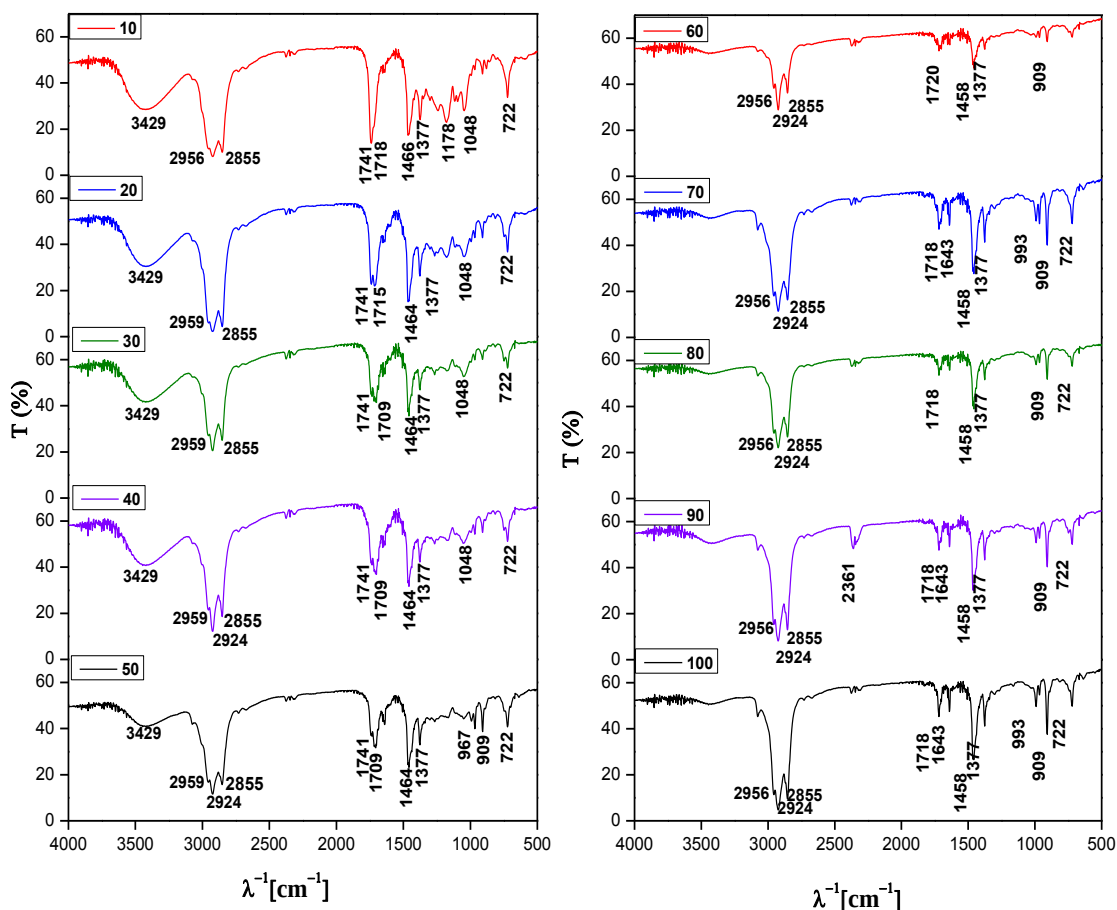


Figura 4.31 Espectros de FT-IR das amostras coletadas durante o Experimento 5 (15% Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C).

Comparando os espectros de infravermelho obtidos das alíquotas coletadas durante o processo de craqueamento notou-se que a maioria apresenta bandas de vibração semelhantes na mesma região de cada espectro, porém algumas variando apenas na intensidade. Deste modo percebe-se que a variação no tempo reacional e na temperatura de craqueamento contribuiu, na maioria dos casos, na formação de compostos semelhantes, porém em diferentes proporções. No entanto, nestes espectros a vibração de deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) apresentou variação entre 1720 a 1709 cm^{-1} , sendo que no tempo de 100 min, esta banda associada com a ausência de uma vibração axial larga e intensa ($3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) pode ser evidência de uma carbonila de cetona.

Os espectros da vibração de deformação axial $\text{C}=\text{C}$, indicativos da presença de olefina (alceno) foram observados em 1643 cm^{-1} , de forma mais acentuada a partir de 70 minutos do comportamento reacional. As bandas características da presença de hidrocarbonetos, próximas de 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} (deformações axiais alifáticas C-H do grupo CH_2 e CH_3 , respectivamente) foram observadas a partir de 10 minutos iniciais

da formação do produto craqueado. Também foi visualizada uma banda de deformação axial larga de O-H em ligação hidrogênio intermolecular, 3429 cm⁻¹, especialmente nos 50 minutos iniciais.

4.6.2 Experimento 2 (5% de Na₂CO₃ a 440 °C)

Na Tabela 4.25 foram apresentados os resultados das características das nove amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o Experimento 2 de craqueamento termocatalítico.

Tabela 4. 25 Características das amostras coletadas no Experimento 2.

Características	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min
Temperatura (°C)	332	362	386	408	422	431	438	441	427
Índice de Acidez (mg KOH/g)	*	46,61	64,18	56,88	28,54	3,15	2,19	1,54	1,10
Índice de Refração	1,449	1,454	1,45	1,449	1,448	1,456	1,457	1,456	1,453
Índice de saponificação	165,1 1	140,9	128,5	94,92	28,2	16,12	7,59	4,71	3,34
Viscosidade (cSt)	*	6,98	*	5,43	*	*	3,30	2,96	*
Densidade (g/ml)	0,862	0,86	0,848	0,836	0,810	0,809	0,815	0,814	0,801
Corrosividade	*	*	1	1	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	33	*	8	4		24	4
PLO (kg)	0,283	0,244	0,569	0,356	0,485	0,427	0,386	0,501	0,453
Água (kg)	0,659	0,343	0,108	0,154	0,126	0,154	0,247	0,110	0,889

*Não houve quantidade suficiente para a realização da análise.

Na análise dos resultados para o índice de acidez das alíquotas avaliadas foi constatado uma redução significativa neste parâmetro ao longo do tempo reacional, indicando também uma clara desoxigenação dos ácidos graxos da borra com o aumento da temperatura, assim como também pela ação do catalisador carbonato de sódio utilizado com um percentual de 5% em relação à massa de matéria prima.

A pequena variação do índice de refração ao longo do tempo foi considerado esperado, visto que este parâmetro depende da composição da amostra, além disso, estes

valores foram próximos aos obtidos para as frações dos derivados do petróleo (SUZUKI et al., 2008). A corrosividade apresentou uma estabilidade em função do tempo e temperatura reacionais, o que também é considerado satisfatório, pois estes valores apresentam baixa tendência à corrosão metálica.

Os valores obtidos dos parâmetros de Viscosidade e Densidade foram decrescentes ao longo do tempo de reação, evidenciando uma possível quebra das cadeias de sais de ácidos graxos (borra), com a consequente formação de compostos de cadeia menores (hidrocarbonetos). Os valores obtidos para o ponto de fulgor com o tempo de reação foram inconsistentes, estes valores foram muito baixos, possivelmente devido à presença de frações mais voláteis, o que acaba influenciando na determinação deste parâmetro.

Assim como para o comportamento reacional do Experimento 5 (15 % de Na_2CO_3), os valores do índice de saponificação do comportamento reacional do Experimento 2 também foi decrescendo de forma acentuada ao longo do tempo, indicando a transformação efetiva da matéria prima.

O comportamento dos diferentes parâmetros do Experimento 2 ao longo do tempo de reação é apresentado na Figura 4.32.

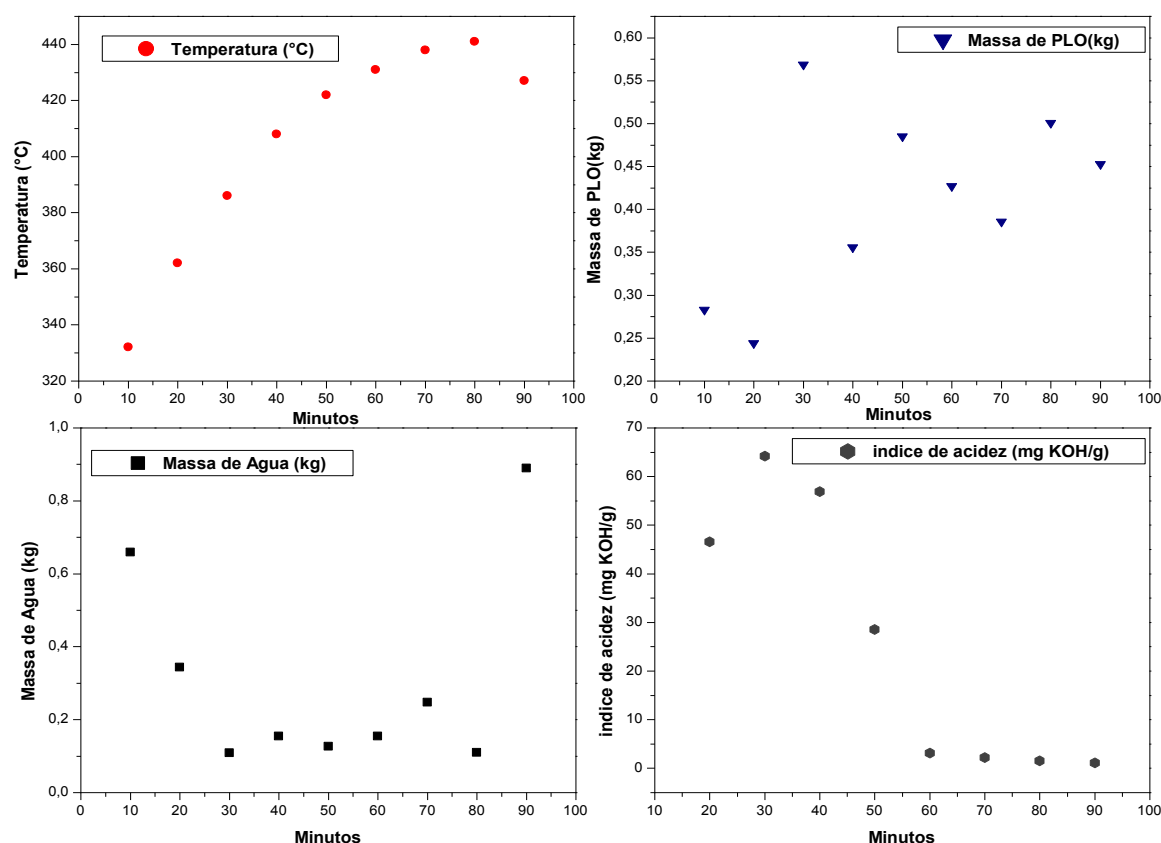


Figura 4 32 Comportamento reacional dos valores de: Massa do PLO, Massa da água residual e temperatura de coleta, em relação ao tempo do Experimento 2.

A partir da Figura acima, percebe-se uma clara tendência de transformação da matéria prima em produtos, ao longo do aumento do tempo e da temperatura de reação, corroborada pelo aumento da taxa das reações do craqueamento (aumento da massa de PLO com tempo). Do mesmo modo, a água reacional tende a diminuir com o tempo e temperatura, levando em conta que uma parte seria também da água residual remanescente após a desidratação, coletada nos primeiros 20 minutos de reação.

Também foi possível observar conforme foi obtido para o experimento 5, que à medida que o tempo e a temperatura de reação avançam foi constatado uma redução do índice de acidez com tempo reacional, isso reflete também uma evidencia clara da transformação efetiva da matéria prima.

A Figura 4.33 apresenta os espectros de infravermelho das nove amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o processo de Craqueamento Termocatalítico do Experimento 2 (5% Na_2CO_3 na temperatura de 440 °C).

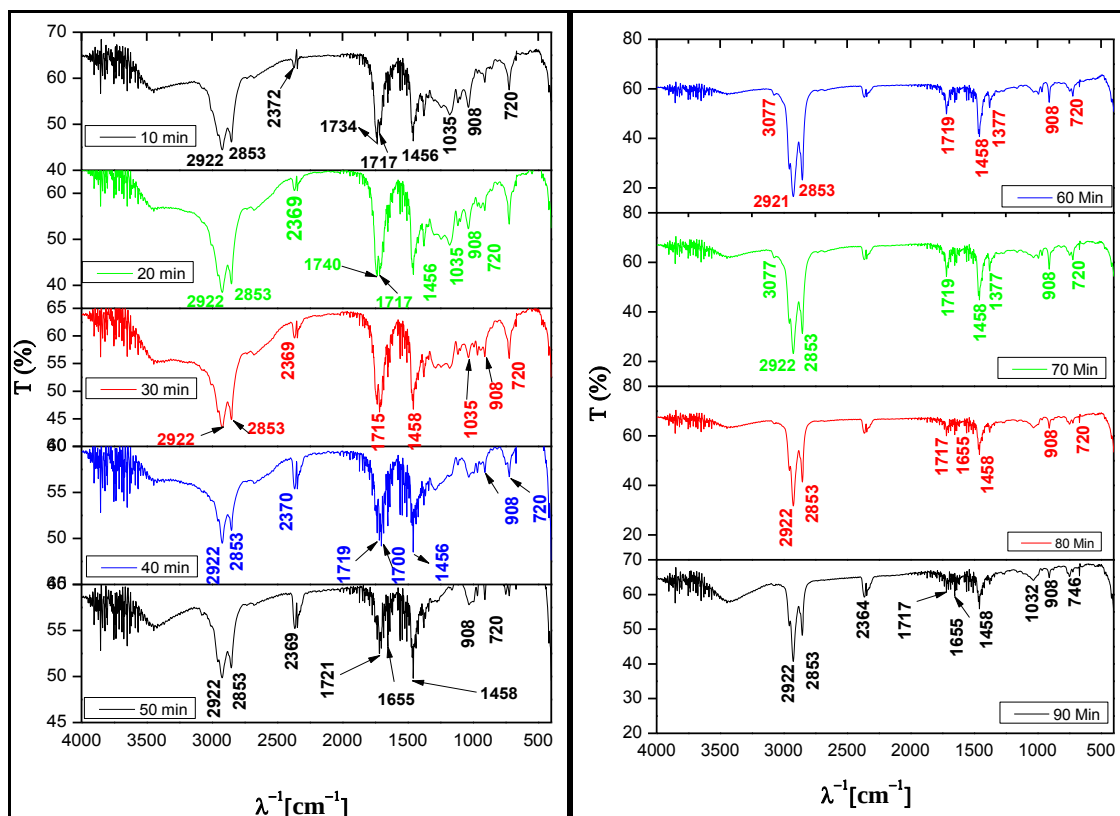


Figura 4.33 Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 2 (5% Na_2CO_3 na temperatura de 440°C).

Comparando os espectros de infravermelho obtidos das alíquotas coletadas durante o processo de craqueamento do Experimento 2, observou-se que os picos de vibração, em sua maioria, apresentam bandas vibracionais similares na mesma região para cada espectro. Deste modo percebe-se a formação de compostos semelhantes ao longo do tempo reacional. Os modos vibracionais de deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) foram observados na faixa de 1715 a 1721 cm^{-1} , sendo que a partir de 60 minutos, esta banda associada com a ausência de uma vibração axial larga e intensa ($3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) é caracterizada como uma carbonila de cetona. As bandas características da presença de hidrocarbonetos, próximas de 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} (deformações axiais alifáticas C-H do grupo CH_2 e CH_3 , respectivamente) foram observadas em todas as alíquotas da formação do produto craqueado.

4.7 DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

A destilação do produto líquido orgânico foi realizada em escala de bancada, a fim de obter frações de corte, Figura 4.34, na faixa da gasolina (40°C - 175°C),

querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C), de acordo as faixas de temperaturas dos derivados do petróleo (SZKLO e ULLER, 2008).



Figura 4 34 Frações destiladas em Escala de bancada do Experimento 5.

A Figura 4.35 apresenta os rendimentos obtidos na destilação em escala de bancada dos PLOs.

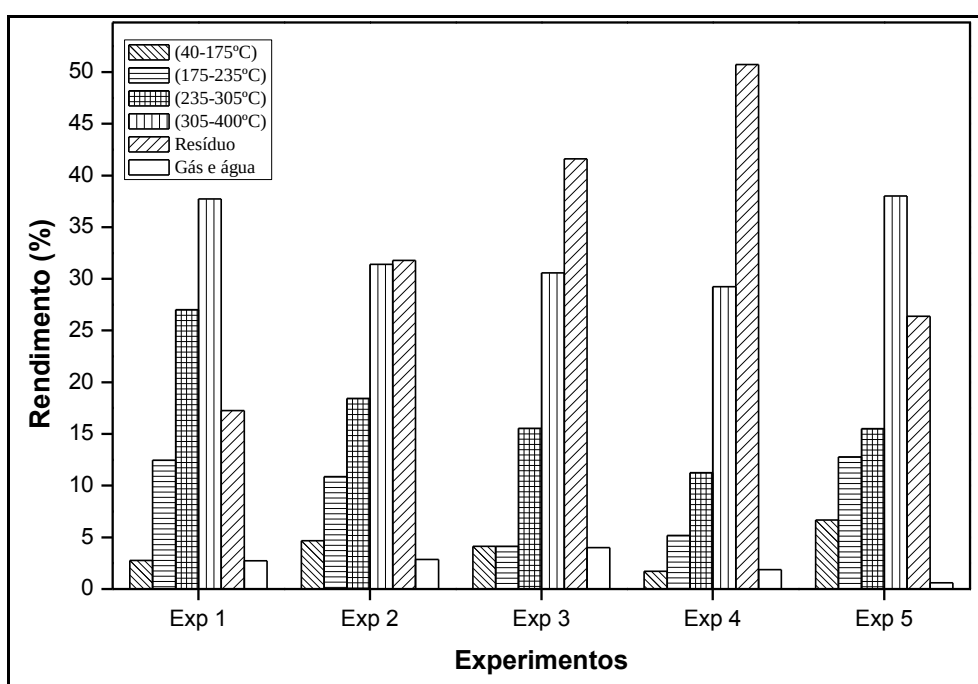


Figura 4 35 Rendimentos das frações em cada faixa de destilação

Observou-se nesta Figura que os maiores rendimentos para as frações de corte foram nas faixas do diesel leve e diesel pesado. Este resultado pode estar relacionado ao tamanho das cadeias dos sais de ácidos, pois sabe-se que estes sais são formados a partir

de ácidos graxos livres de cadeia longa, assim como a influência dos catalisadores básicos mesoporosos, os quais contribuem para o aumento do rendimento das frações de diesel (XU et al. 2013). Cabe mencionar a conformidade destes resultados com os dados apresentados por diferentes autores (WIGGER, 2009; RODRIGUES, 2007; LHAMAS, 2013; MOTA, 2013).

As frações correspondentes às faixas de gasolina e querosene apresentaram os menores rendimentos nos cinco PLOs, indicando uma baixa quantidade de misturas constituídas por hidrocarbonetos mais leves (C_5 - C_{12}) nos produtos líquidos orgânicos dos cinco experimentos.

Os Experimentos 1, 2 e 5 apresentaram os maiores rendimentos nas frações destiladas, enquanto a destilação dos Experimentos 3 e 4 apresentaram valores significativos no rendimento do resíduo de fundo. O valor elevado do rendimento do resíduo de fundo da destilação do Experimento 4 (50,74 %) pode estar relacionado à presença de materiais saponificáveis contidos no PLO, corroborado pelo elevado índice de saponificação deste PLO (ver Tabela 4.17), o que de certa maneira está relacionado a não transformação efetiva da borra em produtos (hidrocarbonetos) com um possível arraste desta matéria prima ao sistema de condensação durante o processo de craqueamento do referido experimento.

A Tabela 4.26 apresenta os resultados das características físico-químicas das frações da destilação dos experimentos 1, 2, e 5. Estas frações foram analisadas de acordo com os métodos e normas descritos anteriormente. Para efeito de comparação, a Tabela apresenta também as especificações conforme a norma ANP N° 65 para o óleo diesel de petróleo S10. Em virtude do baixo rendimento das frações destiladas e ao mesmo tempo em virtude de um elevado rendimento de resíduo dos Experimentos 3 e 4; a caracterização das frações destiladas destes experimentos não serão detalhados neste trabalho.

Tabela 4. 26 Parâmetros físico-químicos após a destilação fracionada.

Características	(40-175°C)	(175-235°C)	(235-305°C)	(305-400°C)	Resíduo	Diesel S10 ANP N°65
Destilação fracionada do Experimento 1						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,67	1,58	1,18	2,59	3,33	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,50	1,05	1,67	3,26	57,66	2,0-4,5
Densidade	0,72	0,75	0,79	0,81	0,91	0, 82-0,85
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	17	40,3	38	174	38 (mín)
Índice de refração	1,404	1,419	1,44	1,455	-	Anotar
Destilação fracionada do Experimento 2						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,55	2,26	3,27	12,89	10,86	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,79	0,97	1,46	3,19	50,10	2,0-4,5
Densidade	0,70	0,74	0,78	0,81	0,90	0, 82-0,85
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	50	37	50	38 (mín)
Índice de refração	1,396	1,416	1,437	1,456	-	Anotar
Destilação fracionada do Experimento 5						
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,69	0,67	1,09	0,67	17,30	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,83	0,99	1,44	2,65	11,64	2,0 -4,5
Densidade	0,69	0,74	0,77	0,81	0,89	0, 82-0,85
Corrosividade	*	*	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	44	60	60,2	38 (mín)
Índice de refração	1,398	1,417	1,437	1,45	-	anotar
Resíduo de carbono (10% finais da destilação),	-	-	1,00	0,86	-	0,25 (Máximo)

*Não houve quantidade suficiente para a realização desta análise.

Os resultados obtidos para o índice de acidez não mostram uma relação na variação dos valores obtidos com as faixas de destilação. Este resultado já era esperado, pois os produtos líquidos orgânicos dos Experimentos 1, 2 e 5 utilizados nos processos de destilação em escala bancada já apresentam valores relativamente baixos quando

comparados com outros produtos líquidos orgânicos obtidos a partir de oleaginosas como o óleo de palma. Deste modo, cabe mencionar que os valores do índice de acidez das faixas de destilação apresentaram resultados inferiores aos índices de acidez das faixas de destilação obtidos dos PLOs resultante do processo de craqueamento do óleo de palma com catalisador básico, conforme foi relatado por Lhamas (2013).

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que os parâmetros de densidade e viscosidade da faixa de corte do diesel pesado (305–400 °C) dos três experimentos apresentaram valores em conformidade ao diesel S10 especificada pela norma supracitada, o que evidencia a viabilidade do uso da faixa de diesel pesado como substituto do diesel S10, considerando as análises destes parâmetros. No entanto a não conformidade das outras faixas com a norma supracitada, deve-se principalmente a composição das mesmas, pois são obtidas em temperaturas de ebulição inferiores, produzindo cadeias de hidrocarbonetos mais leves (menores que C_{18}); levando em conta essa relação, percebe-se que as frações nas faixas leves (compreendida de 40 a 235°C) e nas faixas pesadas (compreendida de 235 a 400 °C) apresentaram aumento de densidade e viscosidade de acordo com o aumento da cadeia dos hidrocarbonetos.

Os valores de Corrosividade a lâmina de cobre de todas as frações quando analisados foram consoantes à norma citada na Tabela 4.26, deste modo às frações são caracterizadas como de baixa capacidade em causar corrosão em peças metálicas dos veículos automotores.

Na análise dos resultados para o ponto de fulgor das frações analisadas, apenas a faixa do querosene (175-23°C) do Experimento 1 apresentou temperatura inferior ao valor especificado na norma, o que está relacionado a presença de frações mais voláteis nesta faixa, o que certa maneira acaba contribuindo na redução da temperatura mínima de queima desses vapores. Assim a retirada das frações de hidrocarbonetos mais leves promoveu um aumento do ponto de fulgor nas faixas mais pesadas após a destilação, estes resultados foram também observados por Lappi e Alén (2011), os quais identificaram no produto obtido na pirólise do sabão do óleo de palma a presença de compostos altamente voláteis, porém em quantidades menores.

Os valores do índice de refração das faixas de destilação foram comparados ao valores obtidos por SUZUKI et al. (2008), nota-se que os valores da faixa de destilação dos três experimentos foram próximos aos valores obtidos para as amostras de combustível, nas faixas correspondentes, esses valores são: para a gasolina (1,409), para o querosene (1,448) e para o diesel de petróleo (1,460).

Os valores do resíduo de carbono das amostras analisadas do diesel leve e diesel pesado do experimento 5 estão acima do valor especificado, estes resultados advêm da presença de materiais graxos oriundos da matéria prima não transformada totalmente, deste modo contribuindo no aumento do resíduo de carbono nestas frações.

A caracterização das propriedades das frações pesadas da destilação em escala de bancada do PLO obtido do Experimento 5 também foi realizada mediante a determinação da curva de destilação – método da destilação atmosférica, conforme a norma ASTM D-86, para determinar a composição na cadeia de hidrocarbonetos leves e pesados em função da temperatura. A Figura 4.36 apresenta a curva de destilação das faixas de frações pesadas (compreendida de 235 a 400 °C) proveniente da destilação em escala de bancada do produto líquido orgânico obtido do Experimento 5, e da amostra da Diesel de petróleo como padrão de referência.

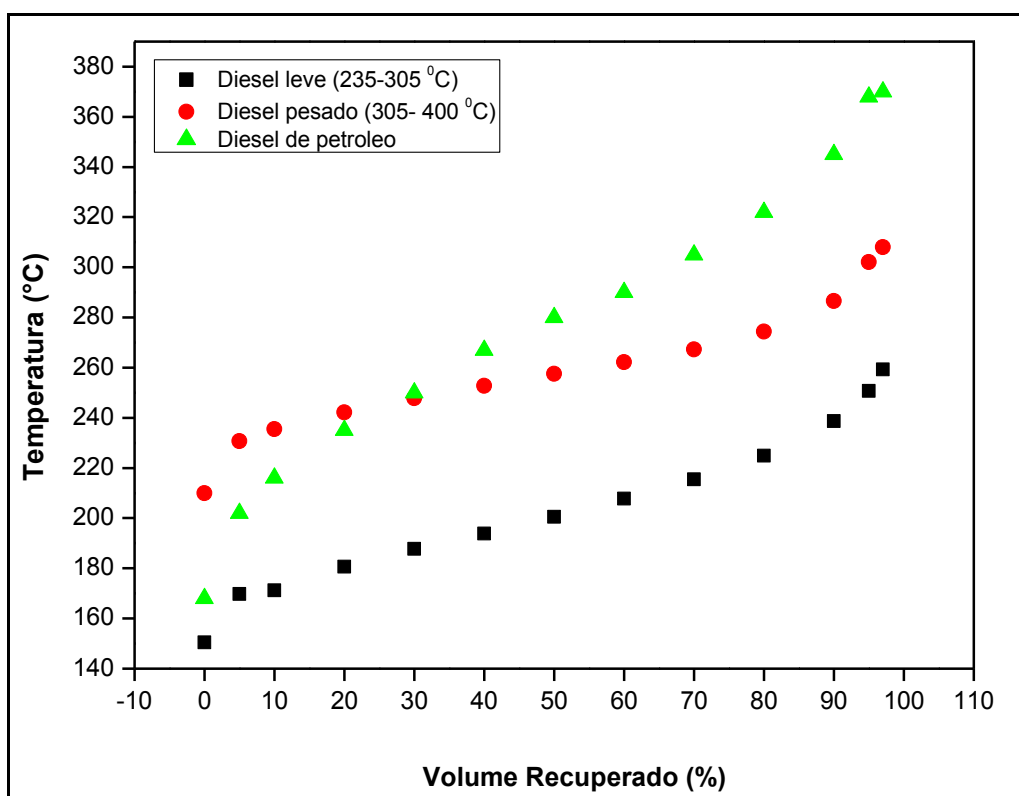


Figura 4 36 Curvas de destilação do Diesel de petróleo; Diesel leve e Diesel pesado da destilação em bancada do Experimento 5.

De acordo a Figura 4.36 observa-se inicialmente um aumento acentuado da temperatura de ebulição com o volume recuperado para a fração de diesel pesado. Isto ocorre, provavelmente por concentrar frações de hidrocarbonetos com maior número de carbonos até 20% (v./v.) do volume dessa amostra. No entanto, à medida que aumenta a temperatura de ebulição das amostras, percebe-se que a fração de diesel pesado

apresenta maior concentração de componentes leves quando comparado à amostra de diesel de petróleo (padrão de referência), sendo constatado na temperatura T_{95} (95% do volume do líquido destilado) bem inferior à referida temperatura no diesel de petróleo. Na comparação do diesel leve com o diesel de petróleo, nota-se também a presença de compostos de cadeias menores, em virtude da menor variação da temperatura de ebulição com o volume recuperado da fração do diesel leve do que a amostra de diesel de petróleo. Na comparação destes resultados com a literatura, constatou-se que os resultados obtidos para a fração de diesel leve e diesel pesado foram de acordo ao resultado obtido por Mota *et al.* (2014) para a fração de diesel verde (235-305°C) obtida da destilação em escala de bancada do produto líquido orgânico proveniente do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma na escala piloto, com o uso de Na_2CO_3 como catalisador

A caracterização das propriedades das frações pesadas da destilação do produto líquido orgânico obtido do Experimento 3 (5% de Na_2CO_3 a 420 °C) também foi realizada mediante a determinação da curva de destilação – método da destilação atmosférica, conforme a norma ASTM D-86. A Figura 4.37 apresenta a curva de destilação das frações pesadas (Diesel leve e Diesel pesado) e da amostra do Diesel de petróleo como padrão de referência.

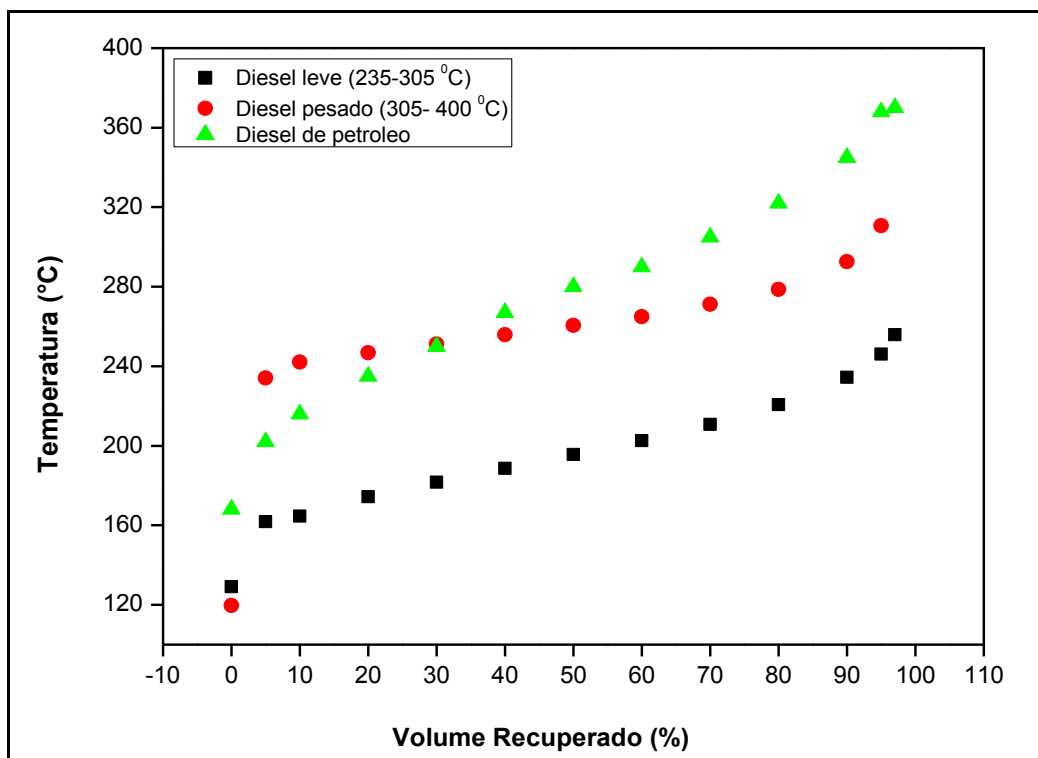


Figura 4 37 Curvas de destilação do Diesel de petróleo; Diesel leve e Diesel pesado da destilação em bancada do Experimento 3.

Os resultados obtidos na Figura 4.37 mostra que a curva da fração do diesel pesado apresenta uma faixa de temperatura de ebulição acima da curva do diesel de petróleo no início da destilação (até 20 % do volume recuperado), o que indica a concentração de hidrocarbonetos pesados, de cadeias longas, nesta faixa de temperatura, no entanto, com o aumento da temperatura observa-se uma mudança no perfil da curva do diesel pesado, no qual apresenta uma redução no perfil de temperatura de ebulição com o volume recuperado em comparação ao perfil da amostra do diesel derivado do petróleo para a fração de diesel pesado, a partir da temperatura T_{40} até a temperatura PFE (ponto final de ebulição). Este resultado está relacionado ao baixo teor de hidrocarbonetos pesados na fração de diesel pesado a partir da temperatura de T_{40} , levando em comparação o diesel de petróleo como padrão de referência. Assim como o diesel pesado, o mesmo comportamento foi observado para o perfil da fração de diesel leve, sendo constatada a variação da temperatura de ebulição com o percentual de volume recuperado bem inferior ao perfil do diesel de petróleo. A presença de hidrocarbonetos mais leves nas frações de diesel leve e diesel pesado em comparação ao diesel fóssil deve-se a significativa influência da matéria prima, assim como dos parâmetros do processo de craqueamento do referido experimento, resultando na

obtenção dos produtos com quantidades de hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos diferentes, o que resultará em diferentes perfis da curva de destilação.

Também foi realizada a caracterização por análises de espectros na região de infravermelho das frações destiladas. A Figura 4.38 apresenta os espectros de Infravermelho da faixa da gasolina (40–175°C) para os três experimentos (1, 2 e 5).

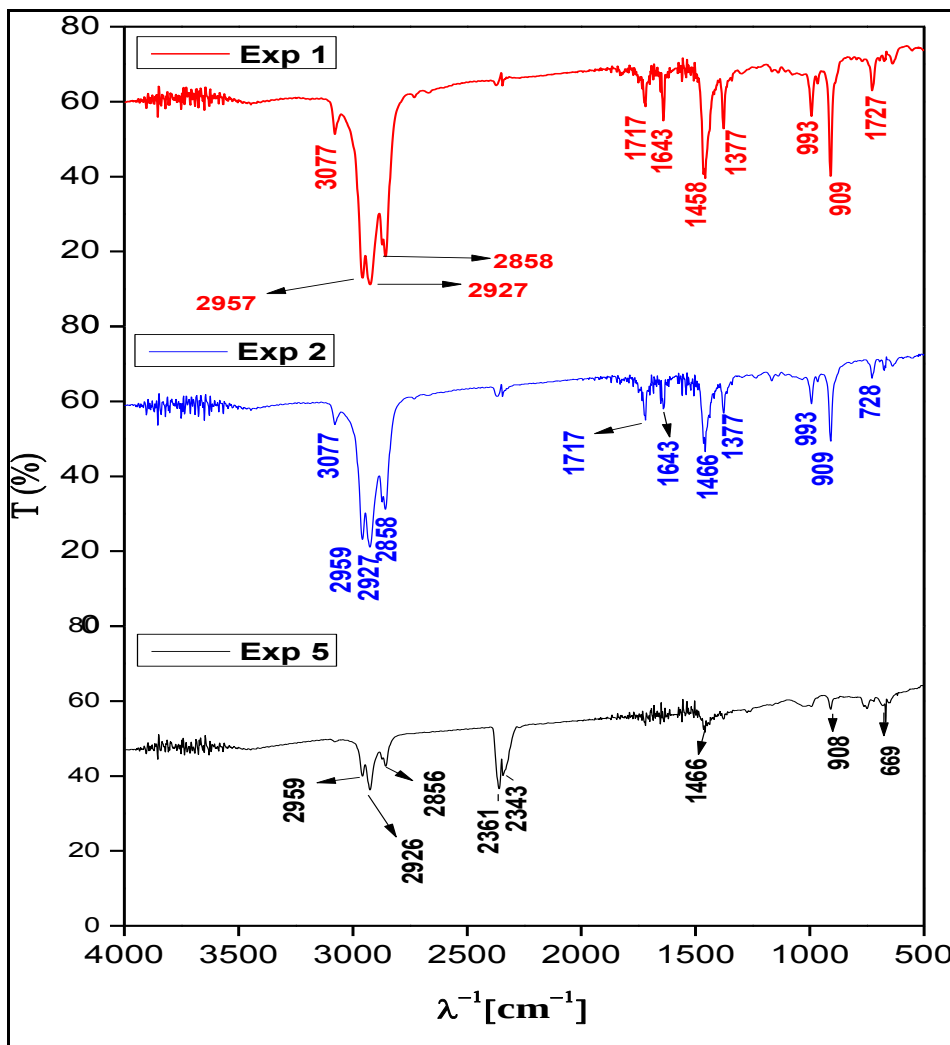


Figura 4 38 Espectros de FT-IR da faixa da gasolina (40-175°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.

Comparando os espectros de infravermelho obtidos da faixa da gasolina (40–175°C) para os três experimentos (1, 2 e 5), constatou-se bandas vibracionais próximas na mesma região para cada espectro. Os modos vibracionais de deformação axial de carbonila (C=O) também foram observados em 1717 cm^{-1} , para os experimentos 1 e 2, possivelmente associado à presença de carbonila de uma cetona. As bandas características da presença de hidrocarbonetos, próximas de 2926 cm^{-1} e 2856 cm^{-1}

(deformações axiais alifáticas C-H do grupo CH_2 e CH_3 , respectivamente) foram observadas em todas as frações de gasolinas. Os espectros da vibração de deformação axial $\text{C}=\text{C}$, indicativos da presença de alcenos foram observados em 1643 cm^{-1} , sendo observados nos experimentos 1 e 2, assim como bandas de deformação angular fora do plano de C-H de alceno em torno de 908 cm^{-1} e 720 cm^{-1} foram constatados nos três experimentos. As bandas próximas de 2361 cm^{-1} visualizadas no espectro do experimento 5 é característica da deformação axial assimétrica do CO_2 . Foram visualizadas também bandas em 993 cm^{-1} (Experimento 1 e 2), referentes à vibração de deformação angular fora do plano de alcenos.

A Figura 4.39 apresenta os espectros de infravermelho das frações destiladas da faixa do querosene ($175\text{-}235^\circ\text{C}$) para os três experimentos (1, 2 e 5).

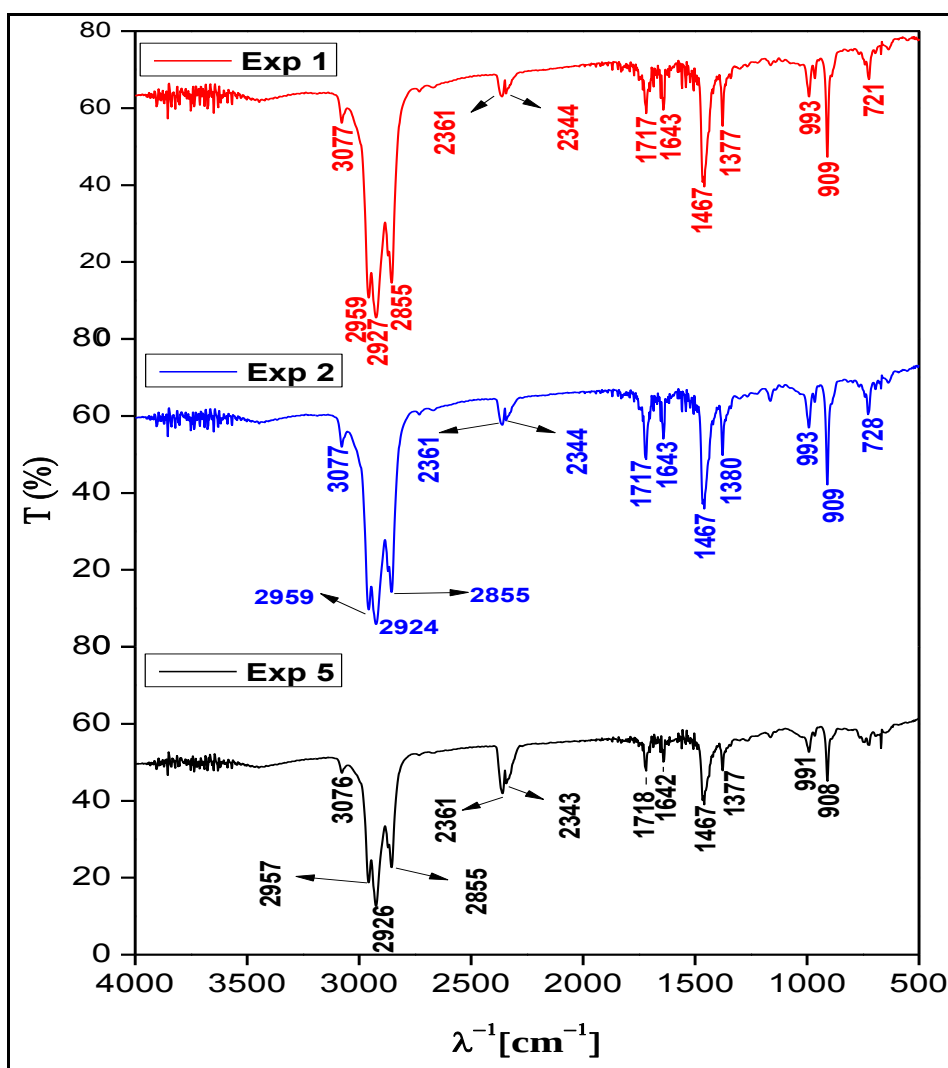


Figura 4.39 Espectros de FT-IR da faixa do querosene ($175\text{-}235^\circ\text{C}$) dos Experimentos 1, 2 e 5.

Nestes espectros também foram observados a presença da carbonila como indicativo de cetona (1717 cm^{-1}), além da ausência de uma banda de deformação axial larga ($3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$). Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos também foram visualizadas próximas de $2926\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ e 2855 cm^{-1} , assim como bandas de média intensidades próximas de 1465 e 1375 cm^{-1} , indicando a presença de hidrocarbonetos. A presença de alceno, deformação axial $\text{C}=\text{C}$, foi observada entre $1642\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$. As bandas de deformação angular fora do plano de C-H próximas de 909 cm^{-1} foram constatados nos três experimentos. As bandas em 2361 cm^{-1} indicam a deformação axial assimétrica do CO_2 .

A Figura 4.40 apresenta os espectros de FT-IR das frações destiladas da faixa do diesel leve ($235\text{-}305^\circ\text{C}$), para os três experimentos (1, 2 e 5). Assim como para o óleo diesel de petróleo.

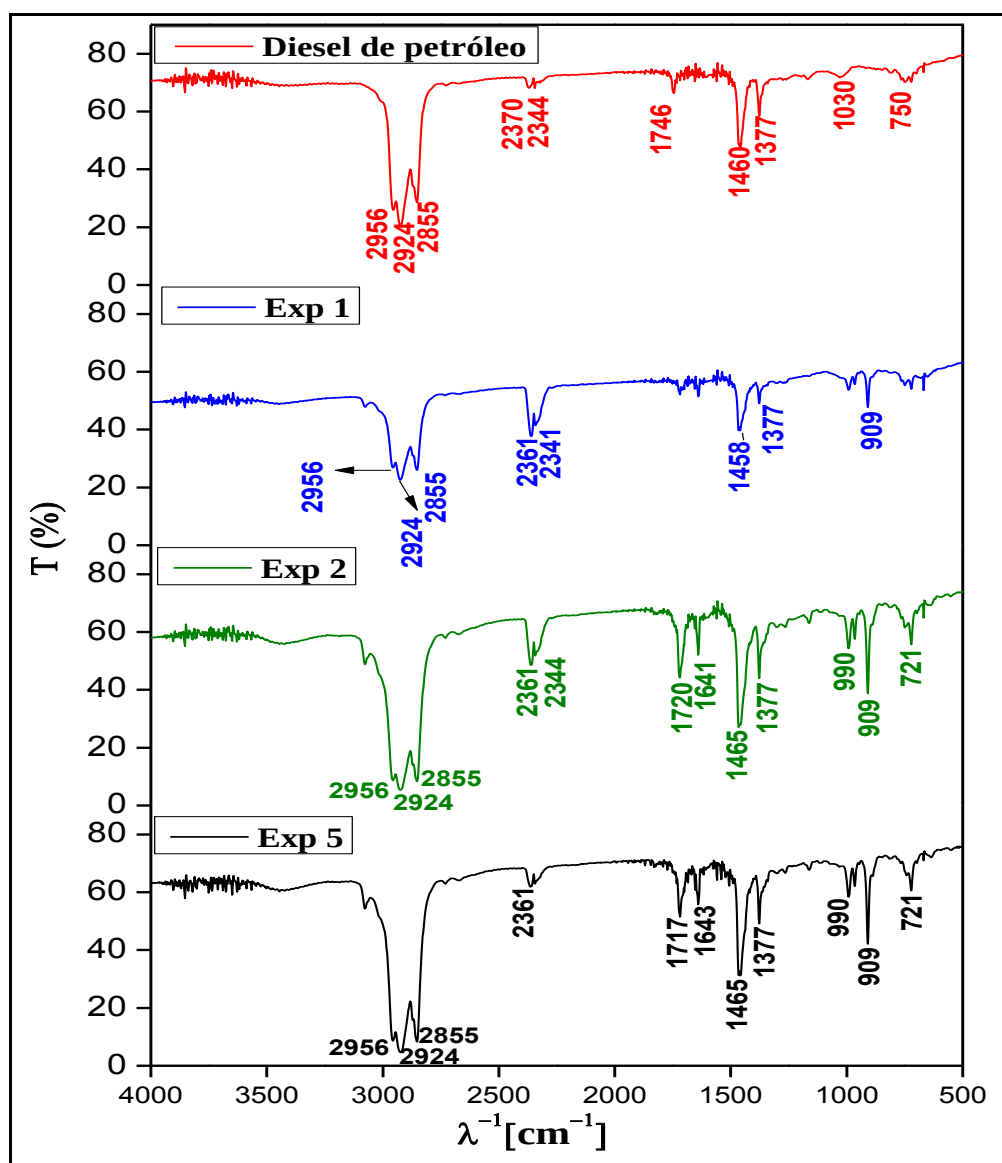


Figura 4 40 Espectros de FT-IR da faixa do óleo diesel de petróleo e das faixas do diesel leve (235-305°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.

Nos espectros das frações do diesel leve dos experimentos 2 e 5 também foram observados a presença da carbonila como indicativo de compostos oxigenados entre 1717-1720 cm^{-1} . Também nesses dois espectros foi observada a presença de alcenos, deformação axial C=C entre 1641-1643 cm^{-1} . Assim como bandas características de hidrocarbonetos visualizados próximas de 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , assim como bandas de média intensidade próximas de 1465 e 1377 cm^{-1} , indicando a presença de hidrocarbonetos. Na comparação dos espectros desta faixa de destilação dos experimentos 1, 2 e 5 com o espectro do diesel de petróleo, pode-se observar a similaridade das bandas de vibração do diesel de petróleo com as bandas de vibração da fração do diesel leve do Experimento 1. Dentre estas bandas foram semelhantes às

bandas de vibração de alifáticos entre 2855-2956 cm^{-1} , além de bandas de vibração de 1458 e 1377 cm^{-1} , características também de alcanos. No entanto a presença da banda de deformação axial de carbonila (C=O) observada somente no diesel de petróleo em 1745 cm^{-1} é referente ao biodiesel, o qual é adicionado no diesel de petróleo.

A Figura 4.41 apresenta os espectros FT-IR das frações destiladas da faixa do diesel pesado (305-400°C) para os três experimentos (1, 2 e 5). Assim como para o óleo diesel de petróleo.

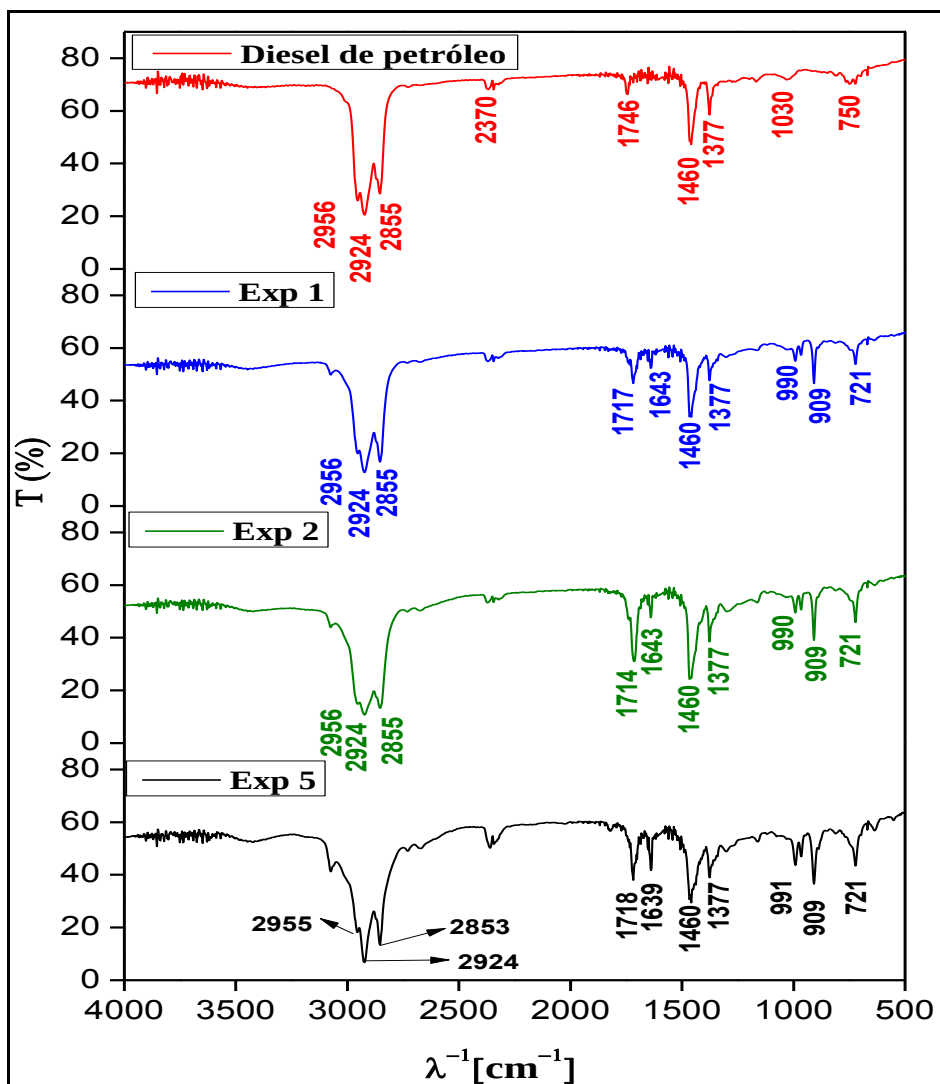


Figura 4.41 Espectros de FT-IR da faixa do óleo diesel de petróleo e das faixas do diesel pesado (305-400°C) dos Experimentos 1, 2 e 5.

Nos espectros dos Experimentos 1, 2 e 5 também foram observados a presença de compostos oxigenados caracterizada pela carbonila (1714-1720 cm^{-1}). As bandas características da presença de alcenos, deformação axial C=C, foram observadas entre 1639-1643 cm^{-1} e pelas bandas de 990 cm^{-1} . Assim como bandas características de hidrocarbonetos visualizados próximos de 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , assim como bandas

de média intensidade próximas de 1465 e 1377 cm^{-1} . Na comparação dos espectros com o diesel de petróleo, todos os experimentos (1, 2 e 5) apresentam bandas de vibração próximas às bandas de vibração do diesel de petróleo, especialmente as bandas de vibração de hidrocarbonetos alifáticos entre 2855-2956 cm^{-1} e as bandas de vibração de 1460 e 1377 cm^{-1} , características também de alcanos.

4.8. DESTILAÇÃO EM ESCALA PILOTO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

A destilação do produto líquido orgânico do experimento 5 foi realizada em escala Piloto utilizando uma coluna de destilação com recheios, anteriormente descrita na seção 3.10.2, a fim de obter frações de corte na faixa da Gasolina ou biogasolina (40°C-175°C) e Querosene ou bioquerosene (175°C-235°C).

Tabela 4. 27 Parâmetros físico-químicos após a destilação em Escala Piloto.

Características	Frações leves		Resíduo	Diesel S10 ANP N°65
	(40-175 °C)	(175-235°C)		
Destilação Piloto do experimento 5				
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,489	4,046	-	Anotar
Viscosidade (cSt)	0,14	0,17	5,52	2,0-4,5
Densidade	0,74	0,76	0,85	0,82-0,85
Corrosividade	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	37	22	81	38 (mín)
Teor de enxofre (ppm)	16	-	-	10 (máx)
Cor	1	-	-	3 (máx)
Aspecto	Passa	-	-	Passa*
Resíduo de carbono **	1,3	-	-	0,25 (máx)

*Límpido e isento de impurezas

**Obtido com 10% finais da curva de destilação.

Os resultados obtidos para o índice de acidez também mostram valores relativamente baixos quando comparados com as frações destiladas de produtos líquidos orgânicos obtidos a partir de oleaginosas. No entanto estes valores aumentaram em relação às mesmas frações destiladas obtidas na escala de bancada para o mesmo PLO.

Os valores de Corrosividade a lâmina de cobre destas frações foi considerado como de baixa capacidade corrosiva em peças metálicas.

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que os parâmetros de Densidade e Viscosidade para as faixas de gasolina e querosene apresentaram valores inferiores ao diesel S10 especificada pela norma ANP N°65. Conforme discutido anteriormente, essa não conformidade destas faixas com a norma citada ocorre devido à composição dessas frações serem formadas a partir de cadeias de hidrocarbonetos menores (cadeias aproximadas de C₄-C₁₂).

O resultado do teor de enxofre da fração de gasolina apresentou um teor próximo ao diesel mineral S10. No entanto ao compará-lo com o teor de enxofre da biogasolina comum do Tipo A estabelecido pela norma ANP N° 57, cujo valor é 800 ppm, constatou-se um baixo teor de enxofre da fração gasolina ou biogasolina em relação a gasolina comercial Tipo A. Esta característica indica que este biocombustível pode ser utilizado em substituição, ou misturado a gasolina tipo A. Na determinação do aspecto e cor notou-se que a fração de gasolina apresentou aspecto límpido e isento de impurezas com o parâmetro cor atendendo ao valor especificado pela norma.

Na análise dos resultados para o ponto de fulgor das frações analisadas, apenas a faixa da gasolina apresentou temperatura próxima ao valor especificado na norma. O resíduo da destilação apresentou um valor acima do diesel S10. Este aumento da temperatura mínima de queima dos vapores no resíduo da destilação ocorre devido à presença de frações de hidrocarbonetos mais pesados (hidrocarbonetos de maior peso molecular) nesta amostra ocasionada pela retirada das frações de hidrocarbonetos mais leves após a destilação.

O valor do resíduo de carbono da fração de biogasolina foi acima do valor especificado para o diesel S10. Este resultado indica a presença compostos com temperatura elevada como os materiais graxos oriundos da matéria prima. Ao fazer a comparação com a norma relacionada à gasolina mineral do tipo C, conforme mencionado na ANP N° 57, constata-se que o valor da biogasolina foi satisfatório, pois a norma para a gasolina do tipo C estabelece como valor máximo de resíduo de carbono o valor de 2% (v./v.).

A faixa destilada da gasolina (40°C-175°C) foi caracterizada mediante determinação da curva de destilação – método da destilação atmosférica, conforme a norma ASTM D-86, para determinar a composição na cadeia de hidrocarbonetos leves e pesados, em função da temperatura. A Figura 4.42 apresenta a curva de destilação da

fração de gasolina (40°C-175°C) proveniente da destilação em escala piloto do produto líquido orgânico obtido do Experimento 5, e da amostra da gasolina tipo C (com etanol) relatado por Botton *et al.* (2012).

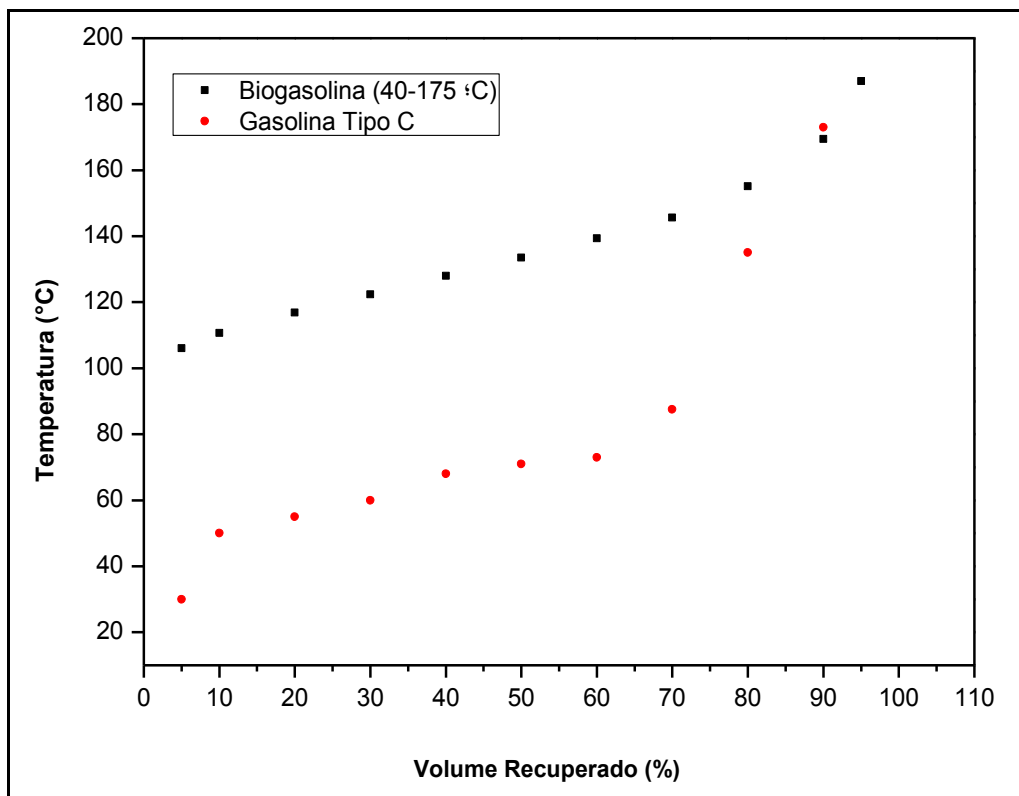


Figura 4 42 Curvas de destilação da fração de gasolina (40°C-175°C) proveniente da destilação piloto do Experimento 5.

A partir das curvas de destilação acima verificou-se que para a destilação de 10-80% do volume recuperado de fração da biogasolina (40°C-175°C) foi necessária temperaturas superiores a gasolina tipo C, isto indica uma significativa presença de hidrocarbonetos com cadeias maiores aos encontrados na amostra de gasolina do tipo C usada como referência, ou seja, a amostra de biogasolina apresenta uma quantidade elevada de hidrocarbonetos acima da faixa C₄-C₁₂ presentes na amostra de referência, porém na análise da temperatura T₉₀ constata-se características bem semelhantes entre a fração da biogasolina e da gasolina tipo C em se tratando ao tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes na amostra. Ao relacionar os resultados da fração de biogasolina (40°C-175°C) com a norma ANP N° 57 para a amostra da gasolina tipo C foi constatado que a fração da biogasolina apresentou a temperatura T₉₀ inferior ao especificado pela norma citada acima para a gasolina tipo C, cujo valor de 90% (v./v.) do volume recuperado foi de 190°C, enquanto que as temperaturas de T₁₀ e T₅₀

apresentaram valores superiores ao da gasolina tipo C, cujos valores são de 65 °C para 10% (v./v.) de volume recuperado e 80 °C para 50% (v./v.) de volume recuperado e segundo a norma supracitada.

A Figura 4.43 apresenta os rendimentos da destilação em escala piloto.

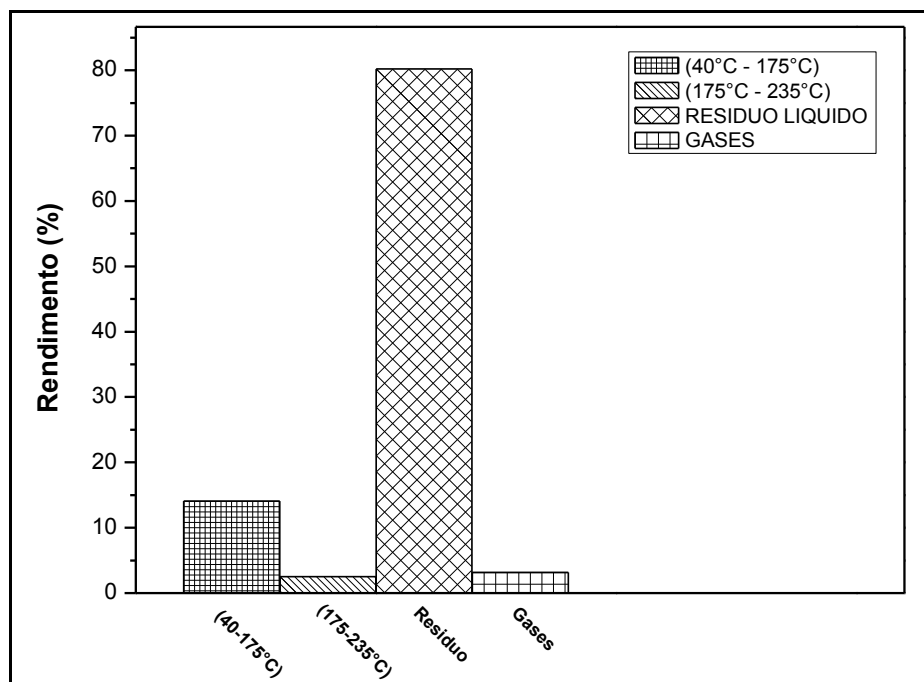


Figura 4 43 Rendimentos das faixas de destilação em escala piloto

Os resultados obtidos mostraram que a faixa da gasolina ou biogolina obtida apresentou rendimento superior a mesma faixa de destilação obtida na escala de bancada, enquanto a faixa de querosene ou bioquerosene apresentou um rendimento inferior, quando comparado à mesma faixa obtida na escala de bancada. Estes resultados, além de serem realizados em escalas diferentes, podem estar relacionados aos diferentes processos de destilação, visto que o processo realizado em escala de bancada foi à destilação fracionada enquanto o processo de destilação piloto foi realizado em coluna de recheios com anéis de rasching.

A Figura 4.44 apresenta os espectros de FT-IR das frações destiladas da faixa gasolina (40-175°C) e da faixa do querosene (175-235°C) obtido do processo de destilação em escala piloto para o Experimento 5.

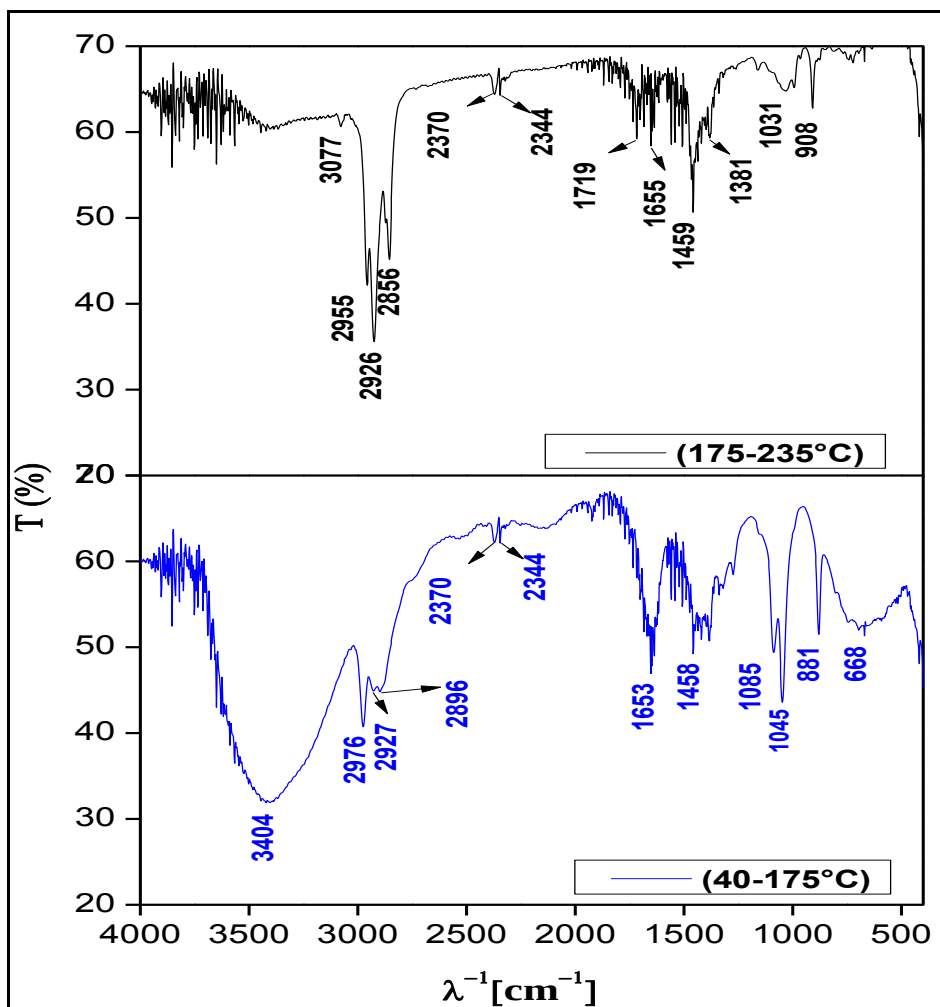


Figura 4 44 Espectros de FT-IR das frações destiladas do Experimento 5.

Nos espectros de infravermelho notou-se a presença de bandas características de alkenos, caracterizadas pela deformação axial ($\text{C}=\text{C}$) visualizada em 1655 cm^{-1} para a faixa do querosene ($175\text{-}235 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e próximo de 1653 cm^{-1} (banda de intensidade forte) para a faixa da gasolina ($40\text{-}175 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A presença de alkenos também foi caracterizado pela deformação angular fora do plano de C-H em torno de 908 cm^{-1} (espectro do querosene) e 881 cm^{-1} (espectro da gasolina). As bandas características de hidrocarbonetos compreendidas entre $2856\text{-}2976 \text{ cm}^{-1}$ (deformações axiais alifáticas C-H) foram observadas nas duas faixas de destilação, assim como bandas de média intensidade próximas de 1459 cm^{-1} . Os modos vibracionais de deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) também foram observados em 1719 cm^{-1} , porém apenas no espectro da faixa do querosene. As bandas próximas de 2370 cm^{-1} , visualizadas nos dois espectros é característica da deformação axial assimétrica do CO_2 . Na faixa do querosene foi visualizada uma banda de deformação axial de C-H de aromático em 3077 cm^{-1} . No entanto na faixa da gasolina ($40\text{-}175 \text{ }^{\circ}\text{C}$) foi observada uma banda de deformação axial

de O-H em ligação hidrogênio intermolecular, 3404 cm^{-1} , provavelmente devido à presença de água nesta fração.

A fração destilada da faixa da gasolina (40-175°C) do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 à 440°C) também foi analisada por espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , conforme mostrado nas Figuras 4.45 e 4.46.

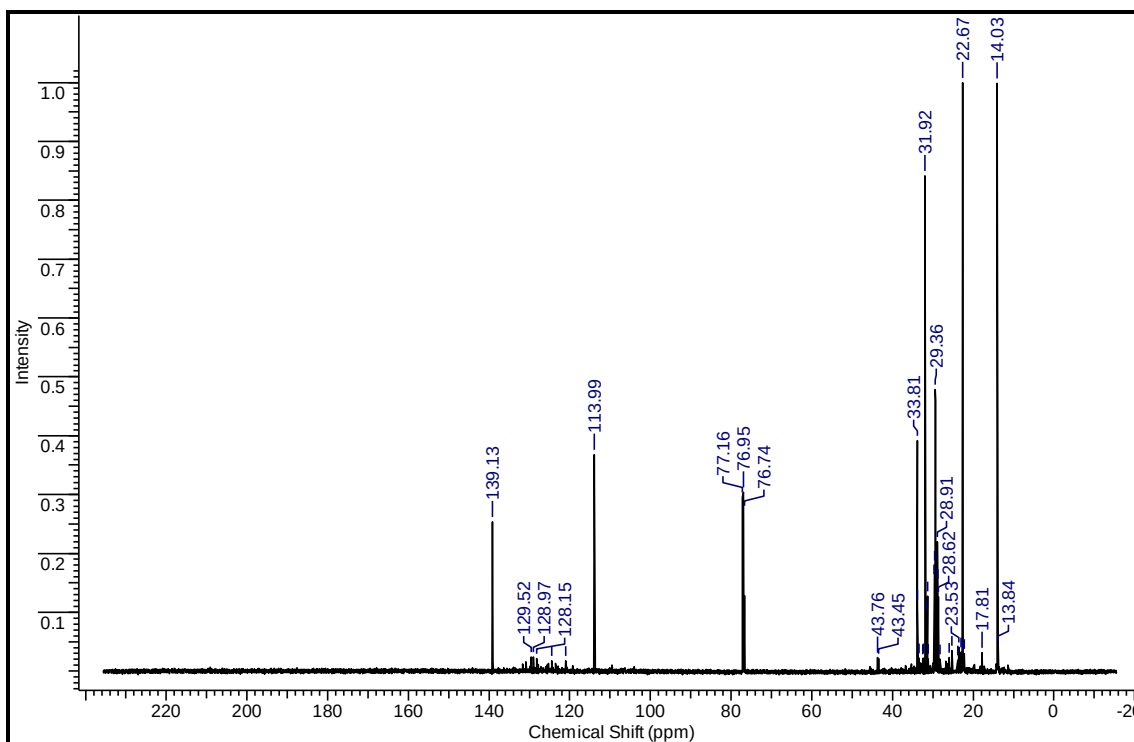


Figura 4 45 Espectros de RMN de ^{13}C da faixa da gasolina (40-175°C) do Experimento 5 obtido da destilação em escala piloto.

Ao analisar os espectros de RMN de ^{13}C da fração da biogasolina, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos insaturados (com duplas ligações) observados entre 113,99-139,13 ppm, o que indica a presença de olefinas, Assim como picos típicos de carbonos CH_2 e CH_3 de cadeia lineares e longas entre 13,84 a 33,81 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos.

Tabela 4. 28 Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos da fração da gasolina.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Carbono ^{13}C
13,84-29,36 ppm	R-CH ₃
31,92-33,81 ppm	R ₂ -CH ₂
43,45-43,76 ppm	R ₃ -CH
76,74-77,16 ppm	Clorofórmio deuterado
113,99 - 139,13 ppm	Olefinas (C=C)

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

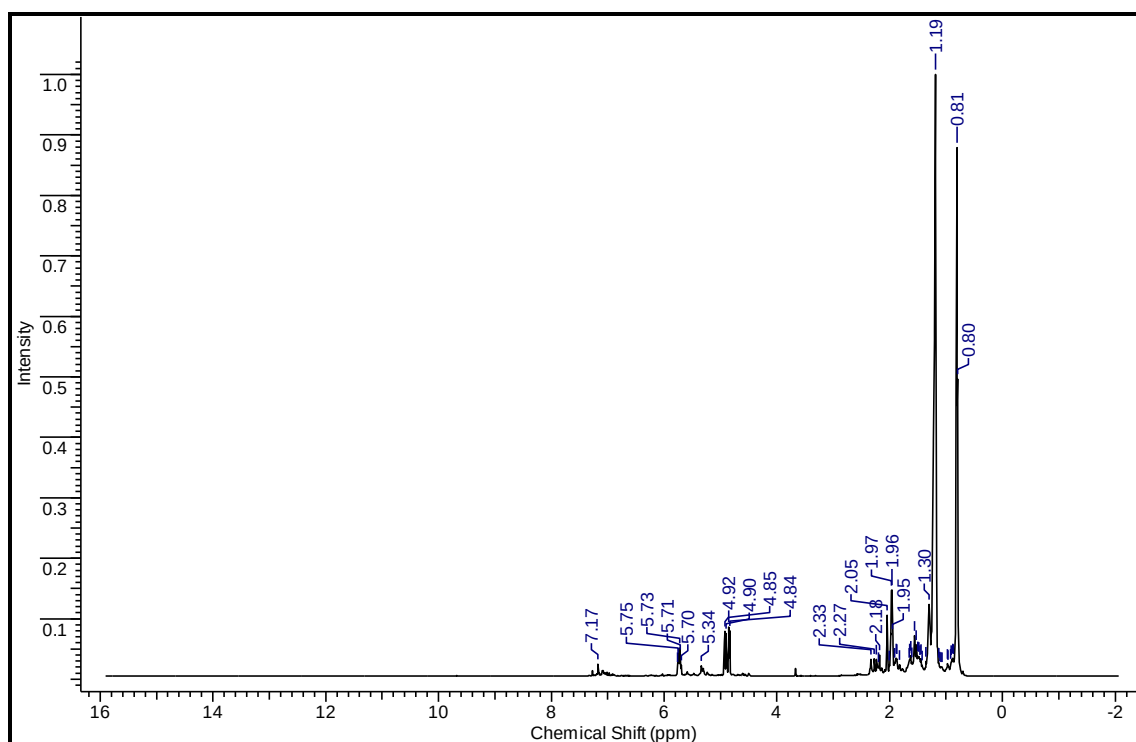


Figura 4 46 Espectros de RMN de ^1H da faixa da gasolina (40-175°C) do Experimento 5 obtido da destilação em escala piloto.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,80 a 1,30 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e deslocamentos químicos de hidrogênio com picos entre 1,95-2,33 ppm e picos entre 4,84 a 5,75 ppm, o que ratificam a presença de hidrocarbonetos olefinicos mostrados também no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de destilação. Cabe mencionar a ausência de picos entre 155 a 185 ppm no espectro de

^{13}C e entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxílica.

Tabela 4. 29 Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos da fração da gasolina.

Deslocamentos Químicos (ppm)	Tipo de Hidrogênio ^1H
0,80-1,30 ppm	$-\text{CH}_3$ Grupo Metil
1,30 ppm	$[-\text{CH}_2]_n$ Grupo Metileno
1,95-2,33 ppm	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$ Grupo acil
4,84-5,75 ppm	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (Olefinas)
7,17 ppm	Clorofórmio deuterado

FONTE: (PAVIA *et al*, 2009).

4.9. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

Os cromatogramas obtidos dos produtos líquidos orgânicos obtidos em escala piloto com 15 % de catalisador carbonato de sódio (Experimento 5) e 5 % de carbonato de sódio (Experimento 2). A Figura 4.47 apresenta o cromatograma do PLO do Experimento 5.

Os componentes foram identificados pela comparação dos tempos de retenção do picos não conhecidos com os tempos de retenção do padrão conhecido e pela análise por cromatografia gasosa de detecção por espectrometria de massa (GC-MS), de forma a determinar o seu perfil de pontos de ebulição do número de carbonos por comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB.

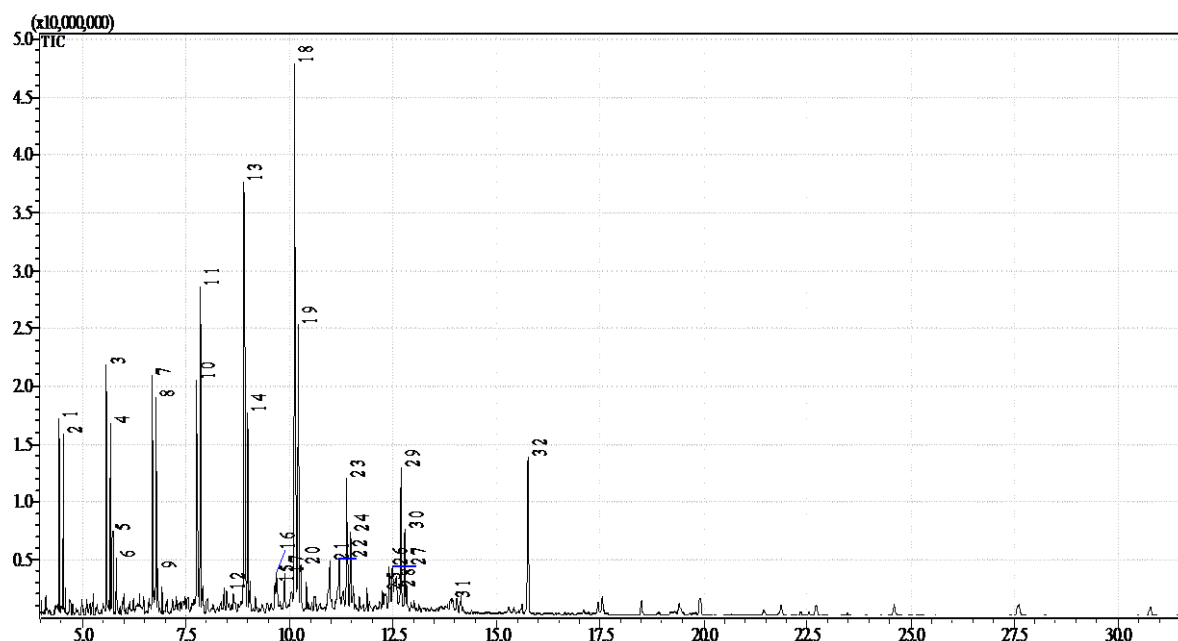


Figura 4 47 Cromatograma do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3) em escala piloto.

De acordo o cromatograma do PLO do Experimento 5 mostrado na Figura acima observa-se a presença de vários picos associados a quantidades elevada de substâncias presentes nesta amostra analisada.

A Tabela 4.30 mostra os resultados da análise cromatográfica dos picos identificados na Figura 4.47 de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,443 a 15,764 minutos.

Tabela 4. 30 Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃)

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.443	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3,38	872-5-9
2	4.541	Decano	C ₁₀ H ₂₂	2,76	124-18-5
3	5.585	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	4,14	821-95-4
4	5.677	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	3,35	1120-21-4
5	5.730	1-pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	1,46	41977-33-7
6	5.831	1-hexil-2-propil-ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	0,86	74630-58-3
7	6.690	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	4,88	112-41-4
8	6.775	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3,62	112-40-3
9	6.824	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	0,72	7206-13-5
10	7.768	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	4.71	2437-56-1
11	7.857	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	5.88	629-50-5
12	8.475	1-Octil-1-ciclopenteno	C ₁₃ H ₂₄	0.96	52315-44-3
13	8.915	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	10.05	1120-36-1
14	8.999	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	3.94	544-76-3
15	9.650	Nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	0.86	2882-98-6
16	9.694	1-Heptil-1-ciclopenteno	C ₁₂ H ₂₂	0.79	4292-0-6
17	9.887	1-Decil-1-ciclohexeno	C ₁₆ H ₃₀	1.18	62338-41-4
18	10.132	1- pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	14.12	13360-61-7
19	10.216	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	6.19	629-62-9
20	10.266	5-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.76	7206-21-5
21	10.971	n-Nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	1.32	2883-2-5
22	11.196	1-Heptil-1-ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₄	1.07	15232-86-7
23	11.391	1- Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2.81	6765-39-5
24	11.482	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	1.90	629-78-7
25	12.251	9-Octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	1.22	143-28-2
26	12.418	(Z)-14-Formiato de tricosenil	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	1.17	77899-10-6
27	12.493	1,19 Icosadieno	C ₂₀ H ₃₈	1.72	14811-95-1
28	12.600	5 Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	1.87	74685-30-6
29	12.695	1-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	3.99	112-88-9
30	12.782	n-Docosano	C ₂₂ H ₄₆	1.93	629-97-0
31	13.892	n-Hexadecan-1-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	1.05	36653-82-4
32	15.764	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	5.34	2922-51-2

O resultado do cromatograma representado na Tabela acima evidencia que o PLO, obtido no processo de Craqueamento Térmico-catalítico na escala piloto com o

percentual de 15% de Na_2CO_3 , apresenta em sua composição hidrocarbonetos na forma de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, conforme também relatado na literatura (MOTA, 2014; LHAMAS, 2013; XU *et al.* 2013; NAM *et al.* 2011; PRADO, 2009); assim como compostos oxigenados contendo carbonos na faixa de C_{16} - C_{34} na forma de alcoóis, éteres e cetonas. Este resultado evidencia uma significativa transformação da borra de neutralização (matéria prima) em hidrocarbonetos contendo carbonos na faixa de C_9 - C_{20} . Nesta Tabela 4.26 não foi constatado a presença de ácidos graxos (compostos oxigenados) neste PLO; este resultado é esperado em virtude da matéria prima apresentar a sua composição formado principalmente por sais de ácidos graxos (sabão de sódio), e também corroborado pelo baixo valor do índice de acidez deste PLO (1,07 mg KOH/g de amostra).

A Tabela 4.31 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO do Experimento 5, de acordo com os picos identificados no cromatograma da Figura 4.47 e a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 4.30.

Tabela 4. 31 Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3)

Compostos	Composição (%) do PLO (15% de Na_2CO_3)
Parafinas	30,75
Olefinas	53,72
Aromáticos	2,25
Naftênicos	4,5
Total de hidrocarbonetos	91,22
Alcoóis	2,27
Cetonas	5,34
Eter	1,17
Total de compostos oxigenados	8,78

Analisando os resultados apresentados na Tabela acima, constatou-se uma efetiva desoxigenação dos produtos líquidos orgânicos resultantes da reação de craqueamento térmico-catalítico com o uso do catalisador carbonado de sódio, indicada pela elevada porcentagem de hidrocarbonetos com o percentual de 91,22 %, assim como pela baixa porcentagem dos compostos oxigenados (8,78 %). Os principais hidrocarbonetos presentes no diesel de petróleo são alcanos, olefinicos, naftênicos e

aromáticos (SZKLO e ULLER, 2008), deste modo, este resultado confirma a similaridade dos componentes do PLO obtido neste experimento com os componentes do diesel de petróleo, o que de certa maneira, contribui para que o PLO obtido seja um substituto ou aditivo misturado no diesel de petróleo. Dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar que o maior percentual foi para as Cetonas (5,34%), além disso, não foram obtidos ácidos carboxílicos, confirmado pelo baixo valor do índice de acidez e pela ausência das bandas características da carbonila dos ácidos. Na análise dos resultados com a literatura constata-se que o percentual obtido para os compostos oxigenados foi inferior ao obtido por LAPPI e ALÉN (2009) no processo de pirólise de compostos comerciais de sais de sódio do ácido oléico ($C_{18:1}$) e do ácido linoleico ($C_{18:2}$) no cromatografo a gás (Py-GC) na temperatura de 500 °C para o oleato de sódio e 450°C para o linolato de sódio, no qual foi obtido o percentual de 12,1% de compostos oxigenados (aldeídos e álcool) com oleato de sódio e o percentual de 69% de compostos oxigenados (aldeído, cetonas e ácidos) para o linolato de sódio. Além disso, os autores observaram nos produtos líquidos orgânicos da pirólise dos sabões de sódio de ácidos graxos a formação de alcanos, alcenos (olefinas) como principais produtos.

O cromatograma do produto liquido orgânico do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3) em escala piloto está apresentado na Figura 4.48.

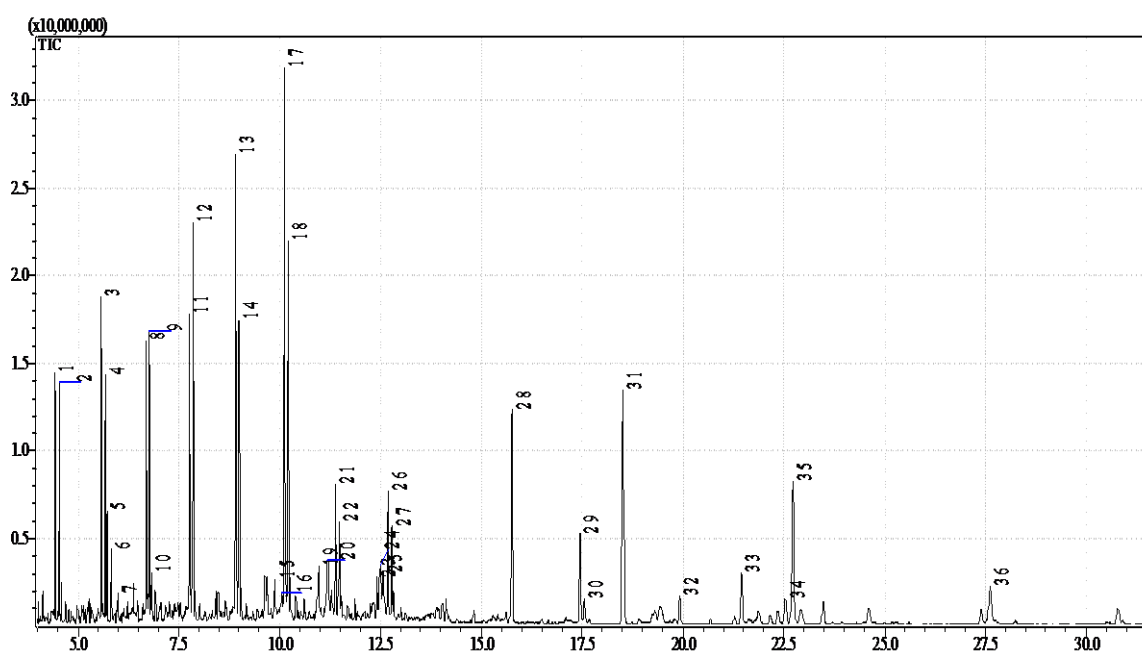


Figura 4 48 Cromatograma do PLO do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3) em escala piloto.

O cromatograma do PLO do Experimento 2 representado na Figura acima mostrou a identificação de um número elevado dos compostos presentes na amostra,

indicados pela presença de vários picos indicativos do tempo de retenção (massa molar) no cromatograma respectivo.

A Tabela 4.32 apresenta a identificação quantitativa dos picos com tempo de retenção variando de 4,443 a 27,611 minutos.

Tabela 4. 32 Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO do Experimento 2 (5% de Na₂CO₃)a 440 °C.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.443	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.00	872-5-9
2	4.541	Decano	C ₁₀ H ₂₂	2.45	124-18-5
3	5.584	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	3.64	821-95-4
4	5.676	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	2.72	1120-21-4
5	5.730	1-pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	1.35	41977-33-7
6	5.831	1,2-Dibutylciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	0.77	41977-32-6
7	6.001	Trimetilsiloxano-1-metilbenzeno	C ₁₀ H ₁₆ OSi	0.65	1009-2-5
8	6.689	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	4.05	112-41-4
9	6.774	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.63	112-40-3
10	6.822	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	0.64	7206-13-5
11	7.767	Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	4.34	2437-56-1
12	7.856	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	5.09	629-50-5
13	8.912	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	7.94	1120-36-1
14	8.998	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	3.99	544-76-3
15	9.886	1-Octil-1-ciclohexeno	C ₁₄ H ₂₆	0.75	15232-87-8
16	10.050	9-Octadeceno, (E)	C ₁₈ H ₃₆	0.84	7206-25-9
17	10.126	1- Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	9.24	13360-61-7
18	10.215	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	6.11	629-62-9
19	10.971	n-Nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	1.00	2883-2-5
20	11.195	1-Nonil-1-ciclohexeno	C ₁₅ H ₂₈	1.22	15232-88-9
21	11.390	Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	2.07	74685-29-3
22	11.482	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	1.69	629-78-7
23	12.417	Cis-9-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	0.76	143-28-2
24	12.497	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	1.56	36653-82-4
25	12.574	1-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	1.40	629-76-5
26	12.692	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2.30	6765-39-5
27	12.780	n-Docosano	C ₂₂ H ₄₆	1.70	629-97-0
28	15.764	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	5.30	2922-51-2
29	17.454	Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.39	628-97-7
30	17.554	4-Octadecanona	C ₁₈ H ₃₆ O	0.62	18261-92-2
31	18.514	Palmitato de	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	7.19	55520-89-3

trimetilsiloxano					
32	19.927	2-Pentadecanona	C ₁₅ H ₃₀ O	0.78	2345-28-0
33	21.459	Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1.69	111-62-6
34		9,12-Octadecadienoato	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ Si		56259-7-5
	22.544	de trimetilsiloxano		0.65	
35		9-Octadecenoato de	C ₂₁ H ₄₁ O ₂ Si		21556-26-3
	22.728	Trimetilsiloxano		5.27	
36	27.611	1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O	1.21	506-52-5

De acordo com o resultado da Tabela acima referente ao cromatograma da Figura anterior, verificou-se que o teor de catalisador não modificou significativamente no tamanho das cadeias dos hidrocarbonetos obtidos, sendo que neste PLO (experimento 2) formaram-se hidrocarbonetos de cadeias longas (mais pesados) com número de carbonos variando de C₁₀-C₂₂, constatados como hidrocarbonetos na forma de parafinas (C₁₁-C₂₂), olefinas (C₁₀-C₂₀), naftênicos e aromáticos. Em se tratando da influencia da porcentagem de catalisador na formação dos compostos oxigenados, houve um aumento considerável relacionado ao teor de catalisador, ou seja, a diminuição no percentual de catalisador contribuiu no aumento do percentual dos compostos oxigenados. Este resultado confirma que a quantidade de catalisador empregado está diretamente relacionado com a desoxigenação dos produtos formados durante a etapa de craqueamento primário. Estes compostos oxigenados contendo o número de carbonos na faixa de C₁₅-C₂₆ são formados por alcoóis, ésteres, cetonas e outros. De acordo ainda com os resultados obtidos no PLO do Experimento 2, também foi constatado a ausência de ácidos carboxílicos, o que corrobora com o baixo valor do índice de acidez deste PLO (0,25 mg KOH/g de amostra), sobretudo justificado pela composição da matéria prima constituída principalmente por sais de sódio de ácidos graxos do óleo de palma. Na análise dos resultados com a literatura, também foi reportado que o aumento no percentual de catalisador, 30% em relação a 10 e 20% de bauxita termo-ativada, influenciou na redução dos compostos oxigenados do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de soja comercial realizado por Prado (2009).

A Tabela 4.33 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO obtido do Experimento 2 (5% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4. 33 Composição dos compostos presentes no PLO do Experimento 2 (5% de Na_2CO_3)

Compostos	Composição (%) do PLO (5% de Na_2CO_3)
Parafinas	27,38
Olefinas	38,06
Aromáticos	1,97
Naftênicos	3,12
Total de hidrocarbonetos	70,53
Alcoóis	4,93
Cetonas	6,7
Ésteres	4,08
Outros	13,76
Total de compostos oxigenados	28,82

A partir dos resultados da Tabela acima, evidencia-se que houve uma transformação significativa da matéria prima em virtude de uma elevada porcentagem de hidrocarbonetos com o percentual de 70,53 %, sendo constituídos principalmente por compostos parafínicos, olefinicos, além de naftênicos e aromáticos. Cabe mencionar que estes hidrocarbonetos também são característicos do diesel derivado de petróleo. O resultado da Tabela também mostra o aumento do percentual de compostos oxigenados em relação ao percentual desses compostos no PLO obtido do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3); no entanto ao analisar a variação do percentual dos compostos Alcoóis, Ésteres e Cetonas não houve variação significativa desses compostos com a variação do teor de catalisador no processo de Craqueamento Termico-catalítico. Cabe salientar que alguns compostos não foram classificados nestas três funções orgânicas, porém são compostos constituídos por oxigênio na sua estrutura, o que contribui para a instabilidade química e outras características físicas indesejáveis dos biocombustíveis. Considerando ainda os resultados na Tabela acima, as Cetonas apresentaram o maior percentual dentre os compostos oxigenados (6,7%), enquanto o resultado do percentual dos ésteres (4,08%) possivelmente pode estar associado à presença de óleo de palma neutro contido na matéria prima não efetivamente transformado durante a reação de craqueamento. O percentual de 13,76% (outros) refere-se a derivatização da amostra. Na análise dos resultados com a literatura constata-se que os hidrocarbonetos parafínicos (alcanos) e olefinicos (alcenos) encontrados foram similares aos obtidos por LAPPI e ALÉN (2011) que investigaram o processo de craqueamento térmico do sabão de sódio do óleo de palma em um microreator de quartzo na temperatura de 750 °C por

20s. Estes autores relataram que o produto pirolisado foi caracterizado principalmente por monoalcenos lineares (até C₁₉) com o percentual de 23% e alcanos (até C₁₇) com o percentual de 8%, alcenos com dupla ligação (7% percentual da área total) e compostos voláteis constituídos por alcenos e alcanos (C₃-C₆) com o percentual de 37%, assim como compostos oxigenados (Cetonas e fenóis) com o percentual de 3%.

4.10. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS

A Figura 4.49 mostra o cromatograma da faixa de querosene (175°C-235°C) obtida no processo de destilação em escala de bancada produto liquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C).

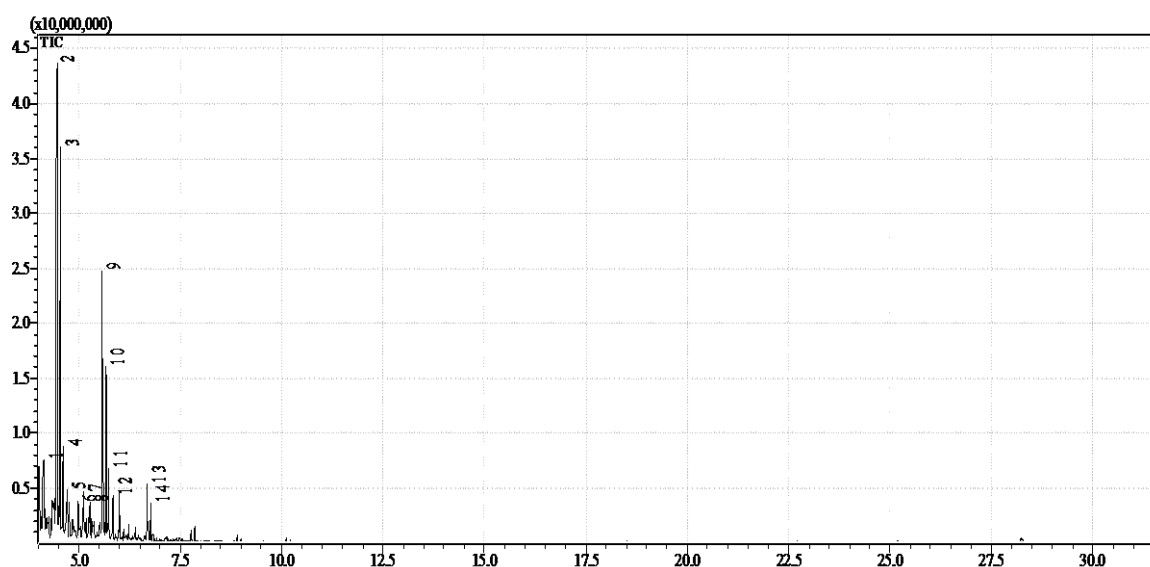


Figura 4 49 Cromatograma da fração de querosene obtido em escala de bancada do PLO do Experimento 5.

O cromatograma da faixa de querosene (175°C-235°C) do PLO do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C) apresenta a identificação de 14 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção (massa molar) de cada composto.

A Tabela 4.34 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,123 a 6,775 minutos.

Tabela 4. 34 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do querosene da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.123	1-propil-1-ciclohexeno	C ₉ H ₁₆	2.79	2539-75-5
2	4.449	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	26.72	872-5-9
3	4.546	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	19.85	1120-21-4
4	4.601	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.44	20063-97-2
5	4.699	cis-2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	3.22	20348-51-0
6	4.983	n-butilciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	3.56	1678-93-9
7	5.123	Trimetilfenoxisiloxano	C ₉ H ₁₄ OSi	3.50	1529-17-5
8	5.269	1-butil-1-ciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	4.13	3282-53-9
9	5.585	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	13.10	821-95-4
10	5.677	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	8.85	112-40-3
11	5.729	1,2-Dibutilciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.64	41977-32-6
12	5.833	1-pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₃ H ₂₈	2.07	41977-33-7
13	6.686	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	3.28	112-41-4
14	6.775	n-tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1.85	629-50-5

Na Tabela acima da fração de querosene (175°C-235°C) foi possível obter hidrocarbonetos de cadeia longa (mais pesados) com números de carbonos variando de C₉-C₁₃, o que torna a fração de querosene do PLO do experimento 5 obtida na destilação em bancada, muito semelhante ao querosene derivado de petróleo, no que se refere ao número de carbonos presente nesta faixa (C₉-C₁₃), conforme mencionado na literatura (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO e ULLER, 2008). Estes hidrocarbonetos encontrados consistiram de parafinas (C₁₁-C₁₃), olefinas (C₁₀-C₁₂), naftênicos e aromáticos. Estes resultados do tamanho da cadeia dos hidrocarbonetos parafinicos e olefinicos foram próximos aos obtidos por Lhamas (2014) para a cadeia de parafinicos com números de carbonos variando de C₇-C₁₅ e para a cadeia de olefinicos com números de carbonos variando também de C₇-C₁₅, para a mesma faixa de destilação em escala de bancada do PLO resultante do craqueamento termocatalítico do óleo de palma com o uso do catalisador carbonato de cálcio. Em se tratando da influencia do processo de destilação no melhoramento da qualidade da fração destilada, constatou-se a ausência de compostos oxigenados, em comparação ao resultado do cromatograma do produto

líquido orgânico do Experimento 5 (ver Tabela 4.47), confirmando a eficiência da destilação no processo de melhoramento do produto do craqueamento.

A Tabela 4.35 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos da faixa do querosene (175°C-235°C) obtido na destilação em escala de bancada produto líquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 4.34.

Tabela 4. 35 Composição dos compostos presentes na faixa do querosene da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.

Compostos	Composição (%) do querosene
Parafinas	30,55
Olefinas	49,76
Aromáticos	6,92
Naftênicos	9,27
Total de hidrocarbonetos	96,5
Outros	3,50
Total de Outros	3,50 %

Conforme os resultados mostrados da Tabela acima, percebe-se que todos os compostos obtidos na faixa de querosene (175°C-235°C) foram de hidrocarbonetos, no qual os maiores percentuais encontrados foram de hidrocarbonetos olefinicos (49,76%) e parafinicos (30,55%). Além disso, a fração de querosene obtida da destilação em bancada do PLO (15% de Na₂CO₃ a 440°C) não apresentou compostos oxigenados, especialmente os ácidos carboxílicos que contribuem para a instabilidade química e outras características físicas indesejáveis dos biocombustíveis. Deste modo, esta fração resultante da destilação do PLO na faixa de (40-175°C), apresentou resultados satisfatórios em hidrocarbonetos. Estes resultados também foram satisfatórios quando comparados aos resultados obtidos por Lhamas (2013), no qual foram obtidos percentuais elevados de parafinicos (50,9 %) e olefinicos (43,8%), assim como baixos percentuais de naftenicos (3,4%) e aromáticos (0,8%) 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.

A Figura 4.50 mostra o cromatograma da fração de diesel leve (235°C-305°C) obtida no processo de destilação em escala de bancada produto líquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C).

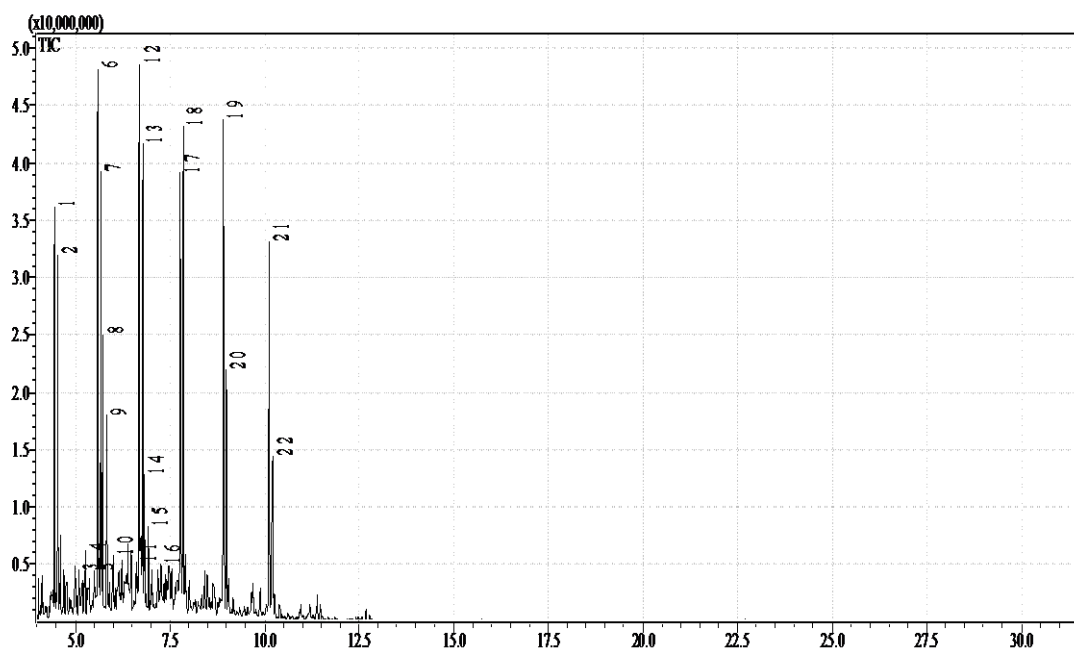


Figura 4 50 Cromatograma da fração de diesel leve obtido na destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.

O cromatograma obtido da faixa de Diesel leve (235°C-305°C) do PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C) apresenta a identificação de 22 compostos químicos presentes nesta fração, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção (massa molar) de cada composto.

A Tabela 4.36 apresenta a identificação dos picos identificados no cromatograma da Figura acima, com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,449 a 10,211 minutos.

Tabela 4. 36 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel leve da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.449	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	5.77	872-5-9
2	4.546	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	5.03	1120-21-4
3	5.100	1-pentil-1-ciclopenteno	C ₁₀ H ₁₈	1.29	4291-98-9
4	5.271	1-butil-1-ciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	1.52	3282-53-9
5	5.510	3-Hexil-1,1-dimetilciclopentano	C ₁₃ H ₂₆	1.46	61142-65-2
6	5.593	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	9.26	821-95-4
7	5.685	n-tridecano	C ₁₃ H ₂₈	6.97	629-50-5
8	5.735	1-pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.75	41977-33-7
9	5.833	5-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	2.84	4941-53-1
10	6.002	Trimetilsiloxano-1-metilbenzeno	C ₁₀ H ₁₆ OSi	1.24	1009-2-5
11	6.611	(5Z)-2-Metil-5-undeceno	C ₁₂ H ₂₄	1.06	74630-63-0
12	6.698	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	9.85	112-41-4
13	6.782	1-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	7.29	112-40-3
14	6.826	(5E)-5-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.73	41446-66-6
15	6.926	Ciclododecano	C ₁₂ H ₂₄	1.31	294-62-2
16	7.274	1-Hexil-3-metilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	2.27	61142-68-5
17	7.774	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	7.31	2437-56-1
18	7.864	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	8.03	629-59-4
19	8.915	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	9.07	13360-61-7
20	9.000	n-Hexadecano (cetano)	C ₁₆ H ₃₄	3.51	544-76-3
21	10.125	(9E)-9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	6.72	74685-29-3
22	10.211	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	2.72	629-62-9

De acordo com a Tabela acima da fração de diesel leve (253°C-305°C) foi constatado a presença de hidrocarbonetos parafínicos, olefinicos, naftênicos e aromáticos e olefinicos, com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₀, o que torna a fração de diesel leve do PLO do experimento 5, muito semelhante ao gásóleo leve derivado de petróleo, no que se refere ao número de carbonos presente nesta faixa (C₁₃-C₁₇), conforme citado na literatura (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO e ULLER, 2008). Estes hidrocarbonetos obtidos na Tabela referem-se as parafinas (C₁₁-C₁₆), olefinas (C₁₀-C₂₀), naftênicos e aromáticos, além disso, estes resultados referentes ao tamanho da

cadeia dos hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos foram próximos aos obtidos por Lhamas (2014) para a cadeia de parafínicos com números de carbonos variando de C₇-C₁₆ e para a cadeia de olefínicos com números de carbonos variando também de C₈-C₁₅, para a mesma faixa de destilação em escala de bancada do PLO resultante do craqueamento termocatalítico do óleo de palma com o uso do catalisador carbonato de cálcio. Os resultados mostrados na Tabela acima também indicaram a ausência de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados. Este resultado quando comparado com o resultado do PLO do Experimento 5 (ver Tabela 4.47), confirma a eficiência satisfatória da destilação fracionada no melhoramento da qualidade do biocombustível.

A Tabela 4.37 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos da faixa do diesel leve (235°C-305°C) obtido na destilação em escala de bancada do produto líquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa dos compostos apresentados na Tabela 4.36.

Tabela 4. 37 Composição dos compostos presentes na faixa do diesel leve da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.

Compostos	Composição (%) do diesel leve
Parafinas	33,55
Olefinas	54,90
Aromáticos	1,52
Naftênicos	8,79
Total de hidrocarbonetos	98,76
Outros	1,24
Total de outros	1,24

De acordo os resultados mostrados da Tabela acima, percebe-se uma mistura rica de hidrocarbonetos (98,76%) obtidos na faixa de diesel leve (235°C-305°C), constituídos principalmente por hidrocarbonetos olefínicos (54,90%) e parafínicos (33,55%). Os hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos apresentaram baixos percentuais, além disso, a fração de diesel leve obtida da destilação em bancada do PLO (15% de Na₂CO₃ a 440°C) apresentou ausência de compostos oxigenados. Estes resultados também foram semelhantes aos resultados obtidos por Lhamas (2013), no qual foram obtidos os maiores percentuais de hidrocarbonetos parafínicos (37,63 %) e olefínicos (43,47%), assim como baixos percentuais de naftênicos (10,55%) e aromáticos (1,02%) 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.

A Figura 4.51 mostra o cromatograma da fração de diesel pesado (305°C-400°C) obtido no processo de destilação em escala de bancada do produto líquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C).

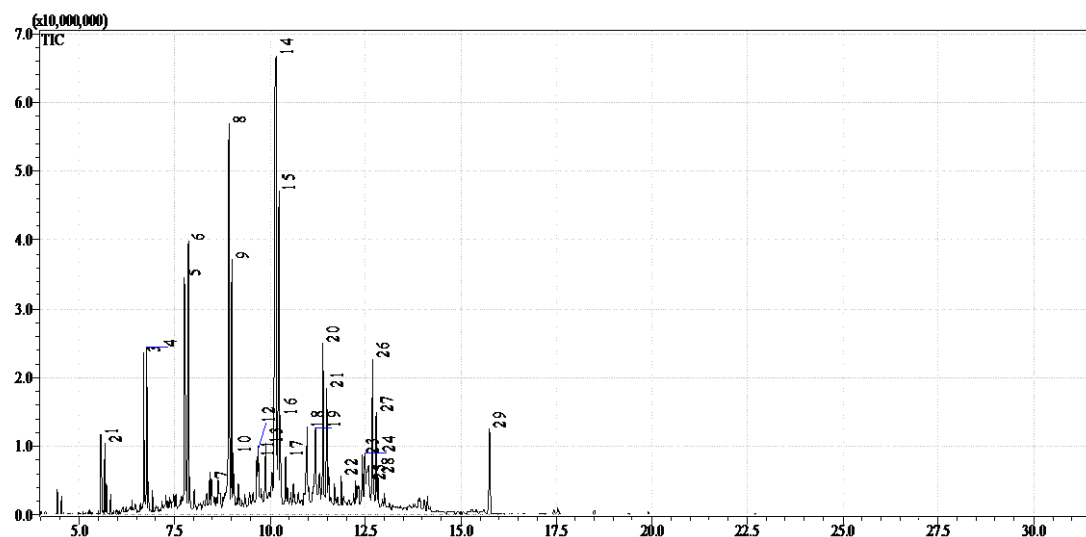


Figura 4 51 Cromatograma da fração de diesel pesado obtido na destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.

O cromatograma obtido da faixa de Diesel pesado (305°C-400°C) do PLO do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C) apresenta a identificação de 29 substâncias químicas encontradas nesta fração, indicadas pelos respectivos picos do tempo de retenção (massa molar) de cada substância.

A Tabela 4.38 apresenta a identificação dos picos identificados no cromatograma da Figura acima, com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados dos espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB, com tempo de retenção variando de 5,582 a 15,759 minutos.

Tabela 4. 38 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel pesado da destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	5.582	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	1.31	821-95-4
2	5.675	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1.19	1120-21-4
3	6.689	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	3.01	2437-56-1
4	6.774	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.02	112-40-3
5	7.772	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	5.11	1120-36-1
6	7.863	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	6.10	629-59-4
7	8.475	1-Octil-1-ciclopenteno	C ₁₃ H ₂₄	1.08	52315-44-3
8	8.925	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	12.16	13360-61-7
9	9.006	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	5.54	629-62-9
10	9.050	(5E)-5-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0.89	7206-21-5
11	9.651	1-Nonilciclopentano	C ₁₄ H ₂₈	1.44	2882-98-6
12	9.700	1-Heptil-1-ciclopenteno	C ₁₂ H ₂₂	1.25	4292-0-6
13	9.888	1-Decil-1-ciclohexeno	C ₁₆ H ₃₀	1.80	62338-41-4
14	10.152	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	17.00	6765-39-5
15	10.231	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	8.77	629-78-7
16	10.274	(9E)-9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1.34	7206-25-9
17	10.413	(7Z)-7-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1.02	35507-9-6
18	10.973	n-Nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	2.11	2883-2-5
19	11.197	1-Decil-1-ciclohexeno	C ₁₆ H ₃₀	1.61	62338-41-4
20	11.394	(9E)-9-Icoseno	C ₂₀ H ₄₀	3.84	74685-29-3
21	11.483	Hexadecano (cetano)	C ₁₆ H ₃₄	2.18	544-76-3
22	11.865	12-Heptadecin-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O	0.71	56554-76-8
23	12.417	Ciclododecilmetanol	C ₁₃ H ₂₆ O	2.42	1892-12-2
24	12.492	1,19-Icosadieno	C ₂₀ H ₃₈	2.11	14811-95-1
25	12.600	1-Tricoseno	C ₂₃ H ₄₆	2.36	18835-32-0
26	12.695	1-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	4.50	112-88-9
27	12.781	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	2.47	629-97-0
28	12.833	1-Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0.78	1454-85-9
29	15.759	2-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	2.88	2922-51-2

Os resultados mostrados na Tabela acima da composição da fração de diesel pesado (305°C-400°C) indicou que esta fração apresenta a sua composição formada por de hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), olefínicos, naftênicos e aromáticos, abrangendo uma cadeia carbônica constituída por carbonos na faixa C₁₁-

C₂₃. Segundo Szklo e Uller (2008) estes hidrocarbonetos são os principais componentes das frações destiladas do petróleo. Estes autores relataram que a composição da cadeia carbônica do diesel pesado do fracionamento do petróleo é constituída por carbonos compreendidos entre C₁₈ a C₂₅. Deste a fração de diesel pesado do PLO do experimento 5 apresentou uma composição intermediária da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos quando comparado com a literatura citada acima. De acordo ainda esta Tabela, estes hidrocarbonetos referentes as parafinas (C₁₁ a C₂₂), olefinas (C₁₁-C₂₃), naftênicos e aromáticos foram dispares aos obtidos por Lhamas (2013) para a cadeia de parafínicos com números de carbonos variando de C₇-C₁₈ e para a cadeia de olefínicos com números de carbonos variando também de C₈-C₁₉, para a mesma faixa de destilação (305°C-400°C) em escala de bancada do PLO resultante do craqueamento termocatalítico do óleo de palma com o uso do catalisador carbonato de cálcio. Os resultados mostrados na Tabela acima também indicaram a presença de alcoóis e cetonas como compostos oxigenados, porém com ausência de ácidos carboxílicos.

A Tabela 4.39 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados da fração de diesel pesado (305°C-400°C) da destilação em escala de bancada do PLO do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa de cada composto encontrado na Tabela 4.38.

Tabela 4. 39 Composição dos compostos presentes na faixa do diesel pesado da destilação em bancada do PLO do Experimento 5.

Compostos	Composição (%) do diesel leve
Parafinas	29,27
Olefinas	56,98
Aromáticos	3,41
Naftênicos	3,55
Total de hidrocarbonetos	93,21
Cetonas	2,88
Alcoóis	3,91
Total de Compostos Oxigenados	6,79

De acordo os resultados mostrados da Tabela acima, constata-se que esta fração foi caracterizada como uma mistura rica de hidrocarbonetos devido ao elevado percentual de 93,21% obtidos nesta faixa, os quais foram constituídos principalmente por hidrocarbonetos olefínicos (56,98%) e parafínicos (29,27%). Os hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos apresentaram baixos percentuais próximos de 3%. Os resultados também mostraram baixos percentuais de cetonas (2,88%) e alcoóis (3,91%) como compostos oxigenados.

Na comparação destes resultados com a literatura pode-se constatar que os percentuais de hidrocarbonetos obtidos foram superiores aos hidrocarbonetos obtidos por Lhamas (2014), no qual foram obtidos os maiores percentuais de hidrocarbonetos parafínicos (35,42 %) e olefinicos (38,71%), assim como baixos percentuais de naftênicos (11,74%) e aromáticos (0,42%), perfazendo um total de 86,27% para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (305-400°C). Assim como, superiores aos hidrocarbonetos obtidos por Mota (2013), no qual foram obtidos os maiores percentuais de hidrocarbonetos parafínicos (25,30 %) e olefinicos (35,84%), assim como baixos percentuais de naftênicos (9,64%), perfazendo um total de 70,78% para a fração destilada com a mesma faixa de temperatura (305-400°C). Na comparação dos compostos oxigenados também foi constatado resultados inferiores aos obtido por estes autores com valores de 13,72 % (Lhamas, 2013) e 29,22 % (Mota, 2013).

A Figura 4.52 mostra o cromatograma da fração de Gasolina ou biogasolina (40°C-175°C) obtida no processo de destilação em escala piloto do produto liquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C).

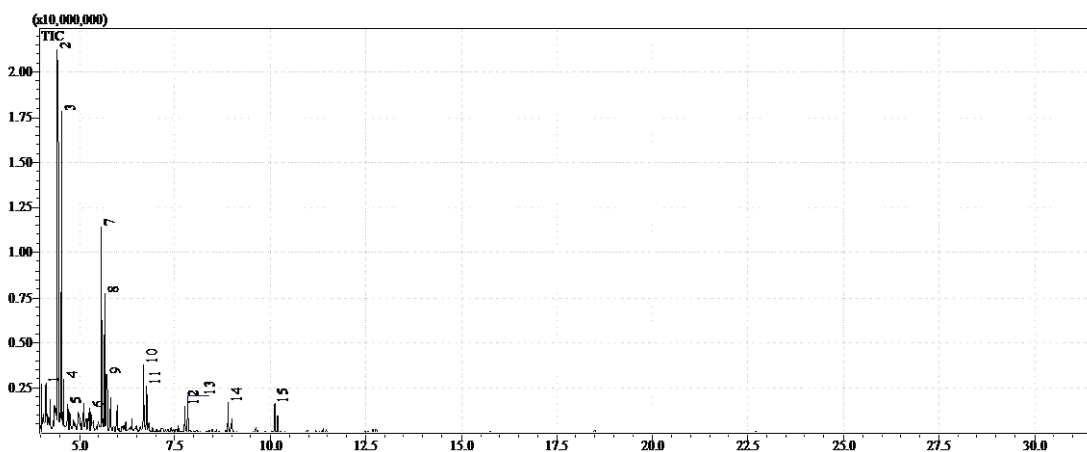


Figura 4 52 Cromatograma da fração de gasolina obtido na destilação em escala Piloto do PLO do Experimento 5.

O cromatograma obtido da faixa de gasolina (40°C-175°C) do PLO do Experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C) apresenta a identificação de 15 substâncias presentes nesta fração, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção (massa molar) de cada substância.

A Tabela 4.40 apresenta a identificação dos picos identificados no cromatograma da Figura acima, com sua composição quantitativa de acordo com o

banco de dados dos espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB, com tempo de retenção variando de 4,122 a 10,114 minutos.

Tabela 4. 40 Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa de gasolina da destilação em escala piloto do PLO do Experimento 5.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.122	1-Propil-1-ciclohexeno	C ₉ H ₁₆	3.80	2539-75-5
2	4.443	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	26.63	872-5-9
3	4.540	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	20.35	124-18-5
4	4.598	Trans-2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	2.93	20063-97-2
5	4.692	Cis-2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	2.18	20348-51-0
6	5.267	1-Butil-1-ciclohexeno	C ₁₀ H ₁₈	2.05	3282-53-9
7	5.582	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	12.88	112-41-4
8	5.674	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	8.79	1120-21-4
9	5.727	1-Pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.54	41977-33-7
10	6.684	1-Nonilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	4.88	2882-98-6
11	6.770	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	3.16	112-40-3
12	7.758	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	1.94	2437-56-1
13	7.849	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	2.34	629-50-5
14	8.902	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	2.16	1120-36-1
15	10.114	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	2.37	13360-61-7

De acordo com a Tabela acima da fração de gasolina (40°C-175°C) da destilação em escala piloto foi obtido hidrocarbonetos das classes dos parafínicos, olefinicos, naftênicos e aromáticos com números de carbonos variando de C₉ a C₁₅. Esta variação no tamanho dos átomos de carbonos presentes nesta fração foi dispare ao número de carbonos presente na fração da gasolina derivado do petróleo (C₅-C₁₀), conforme citado na literatura (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO e ULLER, 2008). Os resultados mostrados na Tabela acima também indicaram a ausência de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados. Este resultado quando comparado com o resultado do PLO do Experimento 5 (ver Tabela 4.47), confirma a eficiência satisfatória da destilação fracionada no melhoramento da qualidade do biocombustível.

A Tabela 4.41 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos da gasolina (40°C-175°C) obtido na destilação em escala piloto do produto liquido orgânico do Experimento 5 (15% de Na₂CO₃ a 440 °C), de acordo com a composição quantitativa de cada composto apresentado na Tabela 4.40.

Tabela 4. 41 Composição dos compostos presentes na faixa da gasolina da destilação piloto do PLO do Experimento 5.

Compostos	Composição (%) do diesel leve
Parafinas	34,64
Olefinas	51,09
Aromáticos	5,85
Naftênicos	8,42
Total de hidrocarbonetos	100

De acordo os resultados mostrados da Tabela acima, percebe-se que todos os componentes desta mistura foram de hidrocarbonetos constituídos principalmente por olefinas (51,09%) e parafínicos (34,64%). Os hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos apresentaram baixos percentuais. Ainda de acordo a Tabela acima, a composição em hidrocarbonetos aromáticos nesta fração encontrou-se de acordo com a especificação da ANP Nº 57 (2011) para a gasolina tipo C derivada do petróleo, a qual estabelece uma porcentagem máxima de 45% (v/v) para aromáticos, no entanto a quantidade de olefínicos apresentou resultado acima do máximo estipulado de 30 % (v/v). No entanto, cabe mencionar que este valor percentual dos teores máximos de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos devem ser atendidos após a adição de etanol anidro na gasolina automotiva, conforme recomendado pela norma ANP Nº 57 (2011). Estes resultados também foram diferentes aos resultados obtidos por Lhamas (2013), no qual foram obtidos os maiores percentuais de hidrocarbonetos parafínicos (51,49 %) e olefinicos (36,59%), assim como baixos percentuais de naftênicos (5,37%) e aromáticos (2,22%), além de 4,33% de compostos oxigenados para a fração da gasolina (40-175 °C) do PLO do craqueamento termocatalítico do óleo de palma.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

De acordo com os resultados obtidos na realização deste trabalho foram obtidas as seguintes conclusões:

Os resultados apresentados sobre o craqueamento termocatalítico na escala de bancada mostraram uma efetividade do catalisador carbonato de sódio, em detrimento do carbonato de cálcio e alumina ativada, no que se refere à produção de um produto líquido orgânico (PLO) com melhores qualidades, principalmente em relação à redução do índice de acidez. Esse parâmetro é fundamental, pois elevados valores tornam inviável a utilização do bio-óleo em motores, devido à redução da vida útil destes.

Os experimentos de Craqueamento Termocatalítico em escala de bancada mostraram que o uso do catalisador alumina ativada providenciou elevados rendimentos. Além disso, os maiores rendimentos foram obtidos tendo a borra de neutralização como matéria prima, principalmente em comparação ao rendimento do experimento térmico da referida matéria prima. No que se refere aos parâmetros tempo e temperaturas iniciais de craqueamento, o catalisador carbonato cálcio no percentual de 5% apresentou o menor tempo inicial de craqueamento (33 minutos) e a menor temperatura inicial de formação do produto (316 °C).

Os testes de Craqueamento Catalítico em escala de bancada mostraram uma efetividade na transformação da matéria prima com o uso dos catalisadores HZSM-5, FCC e HY levando em consideração os baixos rendimentos de gases e resíduos. Os maiores rendimentos dos PLOs foram obtidos com o uso dos catalisadores HY com o percentual de 6% e HZSM-5 com o percentual de 3%. Os testes nesta unidade de craqueamento catalítico demonstraram a necessidade de elevação da temperatura no reator de leito fixo visando obter produtos com melhores rendimentos, assim como produtos com baixos valores de índice de acidez.

Os experimentos de craqueamento termocatalítico na escala semipiloto apresentaram que o uso dos catalisadores carbonato de sódio e alumina ativada quimicamente contribuíram na redução da temperatura inicial e do tempo inicial de craqueamento em relação ao PLO obtido no craqueamento térmico. Na investigação do aumento do teor dos catalisadores utilizados nos experimentos, não foi constatada a diminuição na temperatura inicial e tempo inicial de craqueamento.

Os experimentos em escala semipiloto mostraram que o aumento no teor do catalisador carbonato de sódio favoreceu no aumento do rendimento. As propriedades

físico-químicas avaliadas demonstraram a redução do índice de acidez dos PLOs resultantes do craqueamento termocatalítico em relação ao experimento térmico. Assim como a obtenção de valores de densidade e viscosidade dos PLOs próximos aos valores do diesel S10.

Os testes de craqueamento catalítico em escala semipiloto mostraram rendimentos entre 32-39% com o uso da zeólita HZSM-5 em pellets, assim como, altos valores nos rendimentos dos produtos gasosos (38-45% m./m.) e coque (em torno de 22%). Estes resultados demonstraram a necessidade de realização de outros testes com outros catalisadores em pellets e diferentes temperaturas no segundo reator de leito fixo.

Na análise dos experimentos em escala piloto, os rendimentos dos produtos líquidos orgânicos foram promissores, visto que o aumento no percentual de catalisador favoreceu no aumento do rendimento, sendo obtido um rendimento de 71% no experimento com 15% de catalisador a 440°C. Enquanto a redução do rendimento no experimento 1 (5% Na₂CO₃ a 440°C) foi associado a presença de água na borra, mesmo após a etapa de desidratação. No experimento 4 (10% Na₂CO₃ 440°C) a diminuição do rendimento com o consequente aumento no resíduo foi devido a uma transformação não efetiva da matéria prima.

Vale ainda ressaltar os baixos valores dos índices de acidez obtidos para esta matéria prima (borra de neutralização) em todos os experimentos comparados aos valores da literatura para óleos vegetais ou gordura animal. Esse parâmetro é fundamental, pois elevados valores tornam inviável a utilização do biocombustível ou bio-óleo em motores, devido à redução da vida útil destes.

O catalisador utilizado demonstrou atuar de forma efetiva no processo de craqueamento secundário, ou seja, na desoxigenação dos compostos oxigenados, especialmente dos ácidos graxos, originando hidrocarbonetos com características físico-químicas muito similares ao diesel S10 derivado do petróleo.

Os resultados de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética nuclear (RMN) dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico da borra de palma indicam a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa, semelhante à composição do óleo diesel derivado do petróleo. Embora algumas propriedades dos PLOs (Produto Líquido Orgânico) não estejam em conformidade com as especificações da norma ANP N°65 para o diesel S10, em particular para viscosidade, densidade e ponto de fulgor, o problema pode ser amenizado através da

mistura, o chamado blends, com o próprio diesel para que o produto atenda às especificações.

Nos produtos da destilação de bancada os maiores rendimentos foram nas frações correspondentes às faixas do diesel leve e diesel pesado em relação às faixas de gasolina e querosene, além disso, estas frações mais pesadas apresentaram os parâmetros físico-químicos em conformidade com as especificações da norma supracitada para o diesel S10. O processo de destilação em escala piloto possibilitou no melhor rendimento da faixa de gasolina, sendo obtido um rendimento próximo de 14%.

Os resultados obtidos das análises cromatográficas corroboram que o aumento no percentual de catalisador no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto possibilitou a formação de um produto líquido orgânico rico em hidrocarbonetos, especialmente em hidrocarbonetos alifáticos e olefínicos, consequentemente, possibilitou uma redução na formação de compostos oxigenados, conforme resultados obtidos no PLO do experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C) contendo hidrocarbonetos (91,22%) e compostos oxigenados (8,78%) em relação ao PLO do experimento 2 (5% de Na_2CO_3 a 440 °C) contendo hidrocarbonetos (70,53%) e compostos oxigenados (28,82%).

Os resultados obtidos das análises cromatográficas das frações destiladas corroboram que o processo de destilação é uma etapa de necessária no melhoramento da qualidade do biocombustível, pois as frações destiladas apresentaram uma composição rica em hidrocarbonetos, especialmente em hidrocarbonetos alifáticos e olefínicos, assim como, possibilitou uma redução significativa dos compostos oxigenados em relação ao resultados do PLO do experimento 5 (15% de Na_2CO_3 a 440 °C), sendo obtidos hidrocarbonetos (96,5%) sem compostos oxigenados para a fração de querosene (175-235 °C) e hidrocarbonetos (98,76%) sem compostos oxigenados para a fração de diesel leve (235-305 °C).

Os testes comparativos com os diferentes reatores serviram para validar o processo, mostrando que é possível se obter o mesmo tipo de produto com o mesmo rendimento em reatores de diferentes escalas e geometrias.

Os resultados obtidos neste trabalho estimulam a utilização da borra de neutralização como uma fonte alternativa de matéria prima para produção de combustíveis renováveis, uma vez que a borra é um resíduo gerado do setor agroindustrial, o que certa maneira possibilita o aproveitamento, agregando valor a esse material e diminuindo o passivo ambiental quanto a sua destinação.

Sugestões de trabalhos futuros

Neste trabalho foram utilizados vários tipos de catalisadores, deste modo seria interessante realizar testes de reutilização do carbonato de sódio, a fim de investigar a desativação deste catalisador, pois o mesmo apresentou resultados satisfatórios nas diferentes escalas de produção.

Testes complementares nas unidades de craqueamento catalítico utilizando um segundo de leito fixo em escala de bancada e na escala semipiloto com diferentes temperaturas de craqueamento no reator de leito fixo, assim como o uso de outros catalisadores em pellets.

Verificar a viabilidade econômica e energética do processo de craqueamento termocatalítico na escala piloto.

Ainda como sugestão tem-se a realização de testes em motor diesel com os produtos líquidos orgânicos ou uma mistura deste com o diesel S10, assim como testes motor com as frações destiladas, a fim de verificar os aspectos relacionados ao desempenho mecânico como as emissões de gases geradas destas amostras no motor.

REFERÊNCIAS

ALEME, H. G. Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quiométricas. 2011. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências-Químicas) – Instituto Federal de Minas. Belo Horizonte.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

ARAÚJO, A. M. M. Conversão térmica e termocatalítica a baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção do óleo de bioóleo. 2012. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

ARBAIN, Noor H.; SALIMON, Jumat. Synthesis And Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based JatrophaCurcas Oil As Biolubricant Base Stocks. *Journal of Science and Technology*, p. 47–58, 2011.

ASOMANING, J.; MUSSONE. P; BRESSLER, D. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 1–7, 2014.

AUTA, M., AMAT DARBIS, N. D., MOHD DIN, A. T., HAMEED, B. H., “ Fixed-bed column adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide modified activated alumina”, *Chemical Engineering Journal*, v. 233, pp. 80-87, Nov. 2013

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. pretreatment of corn oil for physical refining. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*. v. 75 (10), p. 1411 – 1415, 1998.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; Craveiro, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable-oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 31 (6), p. 1268 - 1270, 1983.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Regulamento técnico para fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, V. 27, pp. 472-482, 2003.

BRIDGWATER, A.V.; *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, **Catalysis Today**, v. 29, pp. 285-295, 1996.

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

BHATIA, S.; MOHAMED. A. R.; SHAH, N. A. A. Composites as cracking catalysts in the production of biofuel from palm oil: Deactivations studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, pp. 347–354, 2009.

BEHAR, M. *Motores Diesel*. 4ª ed., São Paulo: Editora Hemus, 1978

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; CHIVANGA BARROS, A. A.; Craqueamento Termo-Catalítico da mistura óleo de fritura usando lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Química Nova**, v. 35, n. 4, pp. 677–682, 2012.

BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna**. 1 vol. São Paulo: Edgard Blücher, 2013.

BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by 1H NMR spectroscopy. **Fuel**. v. 83, pp. 187-193, 2004

CAMOLESI, V. J. **Caracterização do querosene através da espectroscopia de infravermelho próximo**. 2019. 101 f. Dissertação (Dissertação em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2019.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. Chinas motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem**, v. 39 n. 12, pp. 1543–1548, 1947.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, p.15. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COLINS, H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos da cromatografia**, p.15. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

Da MOTA, S. A. P; MÂNCIO, A. A.; LHAMAS, D. H.; ABREU, D. H.; da SILVA, M. S.; dos SANTOS, W. G.; de CASTRO, D. A. R.; de OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 110, pp. 1-11, 2014.

DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 57, pp.81-92, 1998.

DEMIRBAS, A. Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis. **Energy Sources**, v. 24, 835–841, 2002.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, 17-28, 2011.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. The influence of temperatura on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Proc. Technol.** v. 88, 591-598, 2007.

DENG, X.; FANG, Z.; LIU, Y. H.; Yu, C. L. Production of bio-diesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst, **Energy**, v. 36, pp. 777-784, 2011.

DENISE, J. Fats Refining. In: Karleskind, A.; Wolff, J.P. Oils & Fats Manual. Paris: **Lavoisier** Publishing, cap. 10, p. 807 - 895, 1996.

DIVYA, O.; MISHRA, A.K., Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: a comparative study. **Analytica Chimica Acta**. vol 592, p. 82 – 90, 2007.

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

DOWD, M. K. Compositional Characterization of Cottonseed Soapstocks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 10, pp. 1287-1295, 1996.

DOWD, M. K. Gas chromatographic characterization of soapstock from vegetable oil refining. **Journal of chromatography**, v. 816, pp. 185-193, 1998.

DUMONT, M. J.; NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer from North American vegetable oils: Review on their characterization extraction and utilization. **Food Research International**, v. 107, pp. 957-974, 2007

FERNANDES, E. R. K.; MEDEIROS, S. H. W.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Caracterização e pirólise da biomassa pseudocaule de bananeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XIX – COBEQ 2012, Búzios. **Anais**. Búzios: ABEQ, 2012. 1 CD-ROM.

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

FRÉ, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja. 2009.** 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V., Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catalysis Today*, v. 218-219, pp. 143-147, 2013.

GONZALEZ, W. A.; FERREIRA, M. S.; MARTINS, E. P., REGUERA, F. M., PASTURA, N. M. R., Biodiesel a partir de óleos vegetais. *Encontro de Energia no Meio Rural*, An. 3, 2003.

GOODRUM, J. W. Volatility and Boiling points of Biodiesel from vegetable oils and Tallow. *Biomass and Bioenergy*. v. 22, p. 205-211, 2002.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; de CAMPOS, M. C. V. Ácidos Naftênicos no Petróleo. *Química Nova*, V. 35, No. 7, pp. 1423-1433, 2012

GUINET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 83-96, 2001.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L; PADLEY, P. The Lipid Handbook, 2^a ed., Chapman and Hall, London, 1994.

GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of oils and fats. Sources, Composition, Properties and Uses.** Boca Ranton: CRC press, 2004.

HAMM, W. Liquid, liquid extraction in the food industry. In: Lo, T.C., Baird, M.H., Hanson, C. **Handbook of Solvent Extraction**, p.593, 597. New York: John Wiley and Sons, 1983.

HAAS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, pp. 1087-1096, 2005.

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

HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*; Centro de Documentação e Informação - Coordenação de Publicações - Câmara dos Deputados: Brasília, 2004.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. **Energy Fuels**. v. 10 (6), p. 1150 – 1162, 1996.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuel and chemicals roles of shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**. v. 51 (6), p. 101 – 125, 1997.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SHUSAKU, H.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**. V. 87, Issue 1, pp. 1-6, 2008.

INES, G.; LOPES, J. M.; CERQUEIRA, H.; RIBEIRO, F. Bio-Oils Upgrading For Second Generation Biofuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Data de Publicação (web): 21 Nov 2012

JOHANSEN, S. L.; SIVASOTHY, A.; DOWD, M. K.; REILLY, P. J.; HAMMOND, E. G. Low-molecular weight organic compositions of acid waters from vegetable oil soapstocks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 10, 1996.

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; JIE, C.; YUNJUAN, S. Biofuel production from catalytic cracking of Woody oils. **Bioresourse Technology**, v. 101, pp. 5586-5591, 2010.

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.

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

KIM, S. K.; KIM, C. J. & CHEIGH, H. S. Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. ***Journal of the American Oil Chemists' Society***. v. 62 (10), p. 1492 – 1495, 1985.

KNOTHE; G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. ***Fuel Processing Technology***, V. 86 (10), p. 1059-1070, 2005.

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

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

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 de Federal do Pará. Belém. 2013.

LAWSON, H.W. ***Standards for Fats and Oils***. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LIAMAS, A.; AL-LAL, A. M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOURA, L. Biokerosene from Babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil kerosene. ***Energy & Fuels***. Revised, August, 2012.

LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; VASALOS, I. A. Production of Liquid Biofuels in a Fluid Catalytic Cracking Pilot-Plant Unit Using Waxes Produced from a Biomass to Liquid (BTL) Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, pp. 531–538, 2011.

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

LAPPI, H.; ALÉN, R.. *Pyrolysis of vegetable oil soaps – palm, olive, rapeseed and castor oils*. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 91, pp. 154-158, 2011.

LEE, K.H., SHIN, D.H., Catalytic Degradation of Waste Polyolefinic Polymers using Spent FCC Catalyst with Various Experimental Variables, **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, pp. 89-92, 2003.

LIPPENS, B. C., STEGGERDA, J. J., **Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts**, p. 171. London: Academic Press, 1970.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production A review. **Bioresource Technology**. v. 70, n. 6, pp. 1-15, 1999.

MA, C., CHANG, Y., YE, W., SHANG, W., WHANG, C. Supercritical Preparation of Hexagonal γ -Alumina Nanosheets and its Electrocatalytic Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 317, pp. 148-154, 2008

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.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C.; pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresouce Technology**. v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MBARAKA, IK; SHANKS, BH, “ Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts ”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, v. 83, n. 2, pp. 79-91, 2006

MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R. J. C. *Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests*. **Fuel**, v. 85, pp. 815–822, 2006

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**, Varela: São Paulo, 1998.

MOTA, S. A. P. **Craqueamento Termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção**. 2013. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

NAG, AHINDRA. **Biofuel Refining and Performance**. New York: Mc Graw Hill, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (4th ed.)**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

NAM, L. T. H ; VINH, T. Q.; LOAN, N. T. T.; THO, V. D. S.; YANG, X. Y.; SU, B. L. Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge. **Fuel**, v. 90, pp. 1069-1075, 2011

Ngo, THANH-An; KIM, J.; KIM, J. K.; KIM, SEUNG-SOO “ Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil composition of matter No. 41) catalysts in fixed-bed reactor”, **Energy**, v. 35, , pp. 2723-2728, 2010

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.

NIKEN, T.; SUBHASH, B. Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. **Energy environmental science**. v. 4, pp. 1087-1112, 2011

OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, M. C. U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. **Fuel**. v. 83, p. 917-923, 2004.

OLIVEIRA, F. C. C.. Dissertação (Mestrado em Química – Físico-Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. **Pennsylvania: Economic**. Publishing Company, 1998.

OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**. v. 93, p. 1449-1470, 1993.

PANDEY, J. D., VYAS, V., JAIN, P., DUBEY, G. P., TRIPATHI, N., DEY, R., Speed of Sound, Viscosity and Refractive Index of Multicomponent Systems, *Journal of Molecular Liquids*, v.81, pp. 123-133, 1999.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado**: Fortaleza: Editora Unigráfica, 2003.

PASSOS, C. N.; ARAÚJO, M. A.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, P. R. C. Processos de Refino. **Apostila Técnica**, Petrobras. Rio de Janeiro, 1999.

PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. **Korean Journal Chemical Engineering**. v. 25, n. 6, p. 1350-1354, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, M. G.; KRIS, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed. Belmonte/USA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

PIANOVSKI JÚNIOR, Guilherme. **Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos**: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.

PRADO, C. M. R. **Produção e Caracterização de biocombustíveis por Craqueamento de Óleos vegetais via Catálise com Bauxita**. 166 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás. Goiânia. 2009.

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

RATTON, A. R. **Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.

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

RESENDE, J. R. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel**. 2009. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quimica Nova**, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of vegetable oils by solvent extraction. **Recent Pantents Engineering**, v.1, n.5, p.95-102, 2007.

RONCOLATTO, R. E. **Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisado**. 2017. 239 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications**, p. 314. San Diego: Academic Press, 1999.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 Edição Revisada. Volume 1. São Paulo: Editora EDGARD BLÜCHER LTDA, 1989.

SANTOS, J. A. **Informativo PETROBRAS – Produtos PETROBRAS: Óleo diesel – Refinaria Gabriel Passos**, 5º ed., Guanabara Comunicação, Rio de Janeiro, 2000.

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

SANTOS, R. R. Caracterização e aplicação de borras do refino de óleos vegetais para a produção de lipase fúngica por fermentação no estado sólido. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.

SAXENA, K. S., VISWANADHAM, N. Selective production of green gasoline by catalytic conversion of Jatropha oil, **Fuel Processing Technology**, v. 119, pp. 158-165, 2014.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C., PRYDE, E. H.. Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 65, n. 11, p. 1781 - 1786, 1988.

SHARMA, R. K.; BAKHASHI, N. N. Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals. *The Canadian journal of chemical engineering*, v. 69, n. 5, pp. 1071-1081, 1991.

SILVA, R. M. **Craqueamento Termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. 2010. 189 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SPEIGHT, James G. The **Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th ed. Boca Ranton: CRC press, 2006.

SPEIGHT, James G. **Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance**. 1th ed. New York: Mc Graw Hill, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas implicações da catálise na Oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

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, pp. 768, 2009

SUFRAMA – SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS. Projeto pontecialidades regionais e estudo da viabilidade econômica – Dendê. v. 5. Manaus, 2003.

SUZUKI, C. K., GUSKEN, E., MERCADO, A. C., FUJIWARA, E., ONO, E. Optical sensing system for liquid fuels. *Protocolo OMPI, PTC/BR2008/000231*, 2008.

SWERN, D. *Bailey' Industrial Oil and Fat products*. v. 2. 4th. New York: John Wiley and Sons, 1982.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. *Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia*. 2º Edição revisada. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optmization studies*. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 18, pp. 3593-3601, 2007

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

THOTE, J. A., CHATTI, R.V.; IYER, K.S., KUMAR, V., VALECHHA, LABHSETWAR, A. N., BINIWALE, R. B.; YENKIE, M.K.N.; RAYALU, S.S. N-doped mesoporous alumina for adsorption of carbon dioxide, *Journal. Environmental. Science*. v. 24, pp. 1979–1984, 2012.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Óleo de Palma: Um Produto Natural. *Revista Óleos & Grãos*, p.19-23, Mar/Abr 1997.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. *Química orgânica: estrutura e função*. 4. Edição. Bookman: Porto Alegre, 2004.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. *Energy Fuels* .v.27, p. 255-261, 2013.

WANG, S.; CAI, Q.; WANG, X.; ZHANG, LI; WANG , Y.; LUO, Z. Biogasoline production from the Co- cracking of the distilled fraction of bio oil and ethanol. *Energy Fuels*, v. 28, n. 1, pp. 115-122, 2014

WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI, A., Jr.; MADUREIRA, L. A. S.; CHIVANGA BARROS, A. A.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. ***Fuel***, v. 88, pp. 2135–2141, 2009.

WIGGERS, V. R.; ZONTA, G., R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. ***Fuel***, v. 107, pp. 601–608, 2013.

WISNIEWSKI Jr., A.; WIGGERS, V. R.; SIMIONATTO, E. L.; MEIR, H. F., BARROS, A. A. C.; MADUREIRA, L. A. S. “ Biofuel from waste fish oil pyrolysis: chemical composition”, ***Fuel***, v. 89, pp. 563-568, 2010

ZHU, X. et al. The Classification of Hydrocarbons with Factor Analysis and the PONA Analysis of Gasoline. ***Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems***, v.45, p. 147-155, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A

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

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

*Não houve produção suficiente para esta análise.

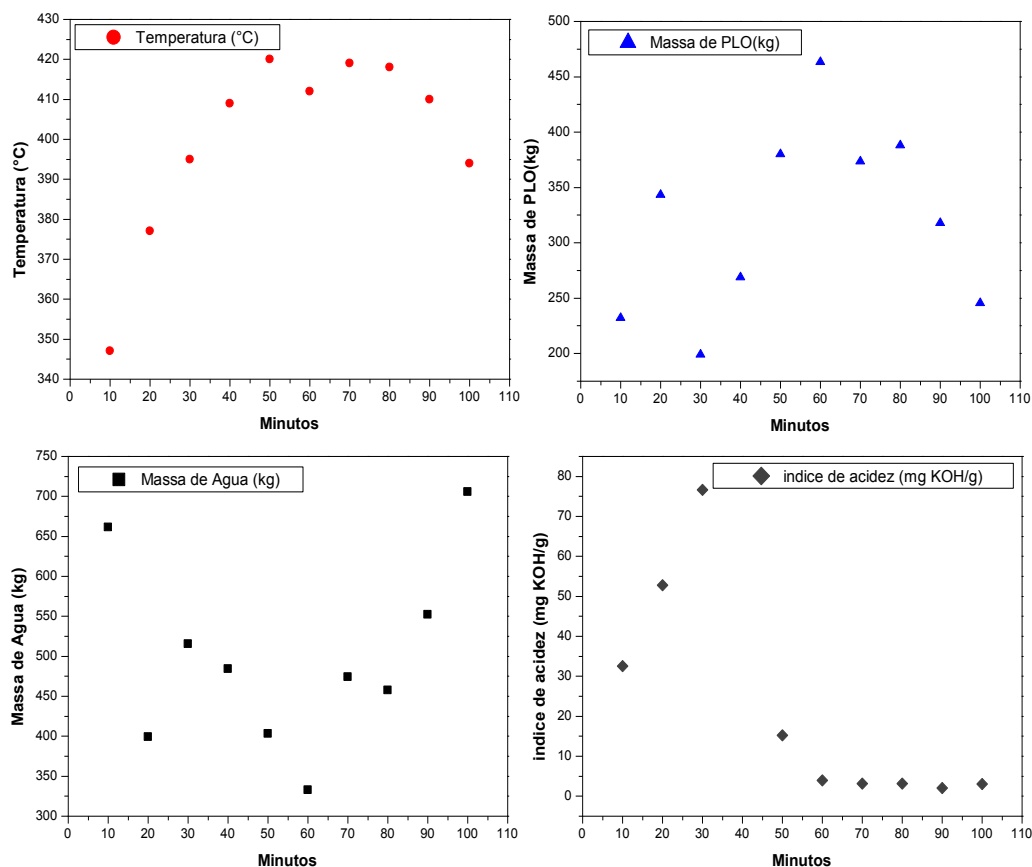
Apêndice A2 - Caracterização físico-química das frações da destilação do experimento 4.

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

*Não houve produção suficiente para esta análise.

APÊNDICE B

Apêndice B1 – Comportamento reacional dos valores do índice de acidez, Massa do PLO, Massa da água residual e temperatura de coleta, em relação ao tempo do Experimento 3.



Apêndice B2 – Massa de PLO, massa de água e massa de resíduo obtido do comportamento em relação ao tempo dos Experimentos.

Tempo (Min.)	EXP 1(g)			EXP 2 (g)			EXP 3 (g)			EXP 4			EXP 5 (g)		
	PLO	Resíduo	água	PLO	Resíduo	água	PLO	Resíduo	água	PLO	Resíduo	água	PLO	Resíduo	água
10	194,59	S/A	642,72	283,24	S/A	658,60	232,13	7,461	661,31	S/A	947,77	S/A	209,75	S/A	238,93
20	166,14	S/A	543,83	243,99	111,26	343,03	343,19	141,54	399,05	S/A	984,23	S/A	100,81	S/A	372,92
30	121,01	S/A	612,85	568,52	148,10	107,68	199,09	211,68	515,58	S/A	405,18	372,76	81,05	S/A	143,51
40	100,00	S/A	571,22	355,50	126,7	154,17	268,71	241,14	484,15	56,85	S/A	313,24	78,99	7,69	65,96
50	130,45	S/A	421,32	484,92	45,49	126,33	379,93	S/A	403,13	182,76	8,68	335,38	198,84	3,14	96,26
60	795,76	S/A	373,56	426,87	S/A	154,39	463,29	S/A	332,47	153,92	S/A	320,36	632,17	6,56	138,48
70	1001,39	31,1	265,43	385,63	58,51	246,89	373,48	18,25	474,23	315,95	S/A	295,82	481,46	6,16	142,00
80	509,27	55,61	189,51	500,47	17,38	110,01	387,87	11,39	457,59	538,58	S/A	249,22	503,29	37,43	116,42
90	491,42	30,21	95,37	452,98	6,75	88,94	317,92	15,69	552,07	S/C	S/C	S/C	594,56	37,84	47,83
100	591,92	30,65	80,99	467,70	S/A	124,53	245,58	10,34	705,68	S/C	S/C	S/C	690,54	14,23	100,38
total	4101,95	147,57	3796,8	4169,82	514,19	2114,57	3211,19	657,49	4985,25	1248,06	2345,86	1886,8	3571,46	113,05	1223,76

Apêndice B3 – Massa e Rendimento das frações destiladas obtidas na destilação em escala de bancada.

EXPERIMENTO 01 - RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES DESTILADAS (5% e 440°C)															
	Massa (g)								Rendimento (%)						
Batelada	Craqueado líquido	Fração destilada (40°-175°C)	Fração destilada (175°-235°C)	Fração destilada (235 -305 °C)	Fração destilada (305-400°C)	Resíduo líquido (produto de fundo)	Água	Fase gás	Fração destilada (40° - 175°C)	Fração destilada (235°-305 °C)	Fração Destilada (305°-400 °C)	Fase gás	Água	Resíduo líquido	Temperatura inicial
1ª	608,31	16,9149	75,8877	164,38	229,6	105,43	-	16,097	2,78	27,02	37,74	2,65	-	17,33	169 °C
2ª	477,88	26,2081	48,5204	49,6512	74,6424	-	-	-	5,48	10,39	15,62	0,00	-	0,00	165 °C

EXPERIMENTO 02 - RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES DESTILADAS (5% e 440°C)															
	Massa (g)								Rendimento (%)						
Batelada	Craqueado líquido	Fração destilada (40°-175°C)	Fração destilada (175°-235°C)	Fração destilada (235 -305 °C)	Fração destilada (305-400°C)	Resíduo líquido (produto de fundo)	Água	Fase gás	Fração destilada (40° - 175°C)	Fração destilada (235°-305 °C)	Fração Destilada (305°-400 °C)	Fase gás	Água	Resíduo líquido	Temperatura inicial
1ª	561,3	26,1645	60,97	103,4963	176,2634	178,4	2,05	13,955	4,66	18,44	31,40	2,49	0,37	31,78	135
2ª	495,77	24,129	36,1529	82,4123	172,9086	160,01	0	20,157	4,87	16,62	34,88	4,07	0,00	32,28	141

EXPERIMENTO 03 - RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES DESTILADAS (5% e 420°C)															
	Massa (g)								Rendimento (%)						
Batelada	Craqueado líquido	Fração destilada (40°-175°C)	Fração destilada (175°-235°C)	Fração destilada (235 -305 °C)	Fração destilada (305-400°C)	Resíduo líquido (produto de fundo)	Água	Fase gás	Fração destilada (40° - 175°C)	Fração destilada (235°-305 °C)	Fração Destilada (305°-400 °C)	Fase gás	Água	Resíduo líquido	Temperatura inicial
1ª	492,37	10,4028	19,42	78,0926	108,0471	268,01	-	8,3975	2,11	15,86	21,94	1,71	-	54,43	180
2ª	623,49	25,7677	25,7674	96,9041	190,7053	259,36	6,88	18,102	4,13	15,54	30,59	2,90	1,1	41,60	137

EXPERIMENTO 04 - RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES DESTILADAS (10% e 440°C)

	Massa (g)								Rendimento (%)						
Batelada	Craqueado líquido	Fração destilada (40°-175°C)	Fração destilada (175°-235°C)	Fração destilada (235 -305 °C)	Fração destilada (305-400°C)	Resíduo líquido (produto de fundo)	Água	Fase gás	Fração destilada (40° - 175°C)	Fração destilada (235°-305 °C)	Fração Destilada (305°-400 °C)	Fase gás	Água	Resíduo líquido	Temperatura inicial
1ª	640,17	10,995	33,2126	71,9423	-	324,85	-	-	1,72%	11,23%	-	-	-	50,74	159 °C
2ª	603,9	2,4778	9,8739	76,5649	156,7883	333,99	1,67	22,535	0,41%	12,68%	25,96	3,73	0,28	55,31	
3ª	521,58	1,8258	5,9841	62,5719	91,6849	347,11	-	12,4	0,35%	12%	17,58	2,38	-	66,54	181 °C

EXPERIMENTO 05 - RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES DESTILADAS (15% e 440°C)

	Massa (g)								Rendimento (%)						
Batelada	Craqueado líquido	Fração destilada (40°-175°C)	Fração destilada (175°-235°C)	Fração destilada (235 -305 °C)	Fração destilada (305-400°C)	Resíduo líquido (produto de fundo)	Água	Fase gás	Fração destilada (40° - 175°C)	Fração destilada (235°-305 °C)	Fração Destilada (305°-400 °C)	Fase gás	Água	Resíduo líquido	Temperatura inicial
1ª	574,88	38,4882	73,4155	89,2421	218,58	151,96	-	3,1942	6,69	15,52	38,02	0,56	-	26,43	142

Apêndice B4 – Características das amostras coletadas no Experimento 1

Características	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min	100 min
Temperatura (°C)	191	212	318	359	391	421	445	434	441	427
Índice de Acidez (mg KOH/g)	12,13	7,68	14,91	11,11	6,4496	2,677	1,5651	1,3891	1,1098	0,9376
Índice de Refração	1,447	1,446	1,456	1,466	1,459	1,447	1,446	1,449	1,451	1,451
Índice de saponificação	163,6	118,3	108,8	71,48	67,12	19,228	10,864	7,21	5,44	8,24
Viscosidade (cSt)	5,33	5	5,84	5,415	2,851	2,096	1,725	1,917	1,968	1,83
Densidade (g/ml)	0,854	0,851	0,868	0,879	0,840	0,799	0,793	0,799	0,806	0,804
Corrosividade	*	*	*	*	*	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	*	*	*	9	6	4	7	9

Apêndice B5 – Características das amostras coletadas no Experimento 3

Características	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min	100 min
Temperatura (°C)	347	377	395	409	420	412	419	418	410	394
Índice de Acidez (mg KOH/g)	32,58	52,737	76,6807	*	15,25	3,9206	3,1996	3,1911	2,0169	3,03
Índice de Refração	1,445	1,448	1,449	1,451	1,451	1,45	1,453	1,451	1,458	1,461
Índice de saponificação	138,228	128,452	109,25	71,9	15,2	15,55	18,22	15,4	24,22	81,5
Viscosidade (cSt)	4,76	*	5,59	2,93	3,47	2,48	3,24	2,93	3,74	*
Densidade (g/ml)	0,8554	0,850	0,844	0,831	0,813	0,803	0,816	0,812	0,831	0,863
Corrosividade	1	1	*	1	1	1	1	1	1	1
Ponto de fulgor (°C)	*	*	*	*	*	26	11	*	*	*

*Não houve quantidade suficiente para a realização da análise.

Apêndice B6 – Características das amostras coletadas no Experimento 4

Características	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min
Índice de Refração	*	*	*	1,456	1,453	1,462	1,458	1,454
Índice de saponificação	*	*		107,68	60,98	40,93	40,92	19,31
Viscosidade (cSt)	*	*	*	1,602	3,197	3,496	3,854	1,981
Densidade (g/ml)	*	*	*	0,862	0,832	0,848	0,842	0,810
Ponto de fulgor (°C)	*	*	*	*	*	26	11	*

*Não houve quantidade suficiente para a realização da análise.