



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

CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO

Silvio Alex Pereira da Mota

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 à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Nélio Teixeira Machado

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Belém

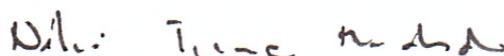
Setembro de 2013

**CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS EM
DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO**

Silvio Alex Pereira da Mota

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

Aprovado por:

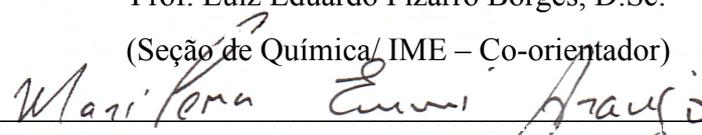


Prof. Nélcio Teixeira Machado, Dr.Ing.

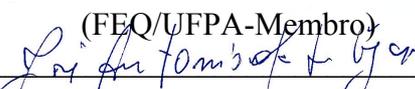
(FEQ/UFPA-Orientador)


Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

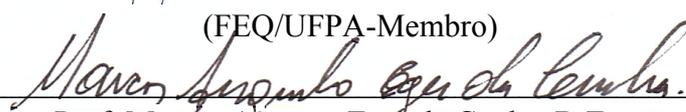
(Seção de Química/IME – Co-orientador)


Prof^a. Marilena Emmi Araújo, Dr.Eng.

(FEQ/UFPA-Membro)


Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.

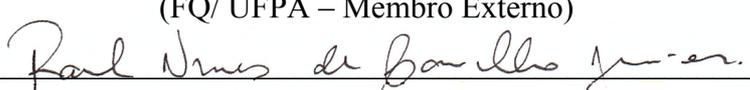
(FEQ/UFPA-Membro)


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

(UEPA – Membro Externo)


Prof. José Roberto Zamian, Dr.

(FQ/UFPA – Membro Externo)


Prof. Raul Nunes Carvalho Junior, Dr.Eng.

(FEQ/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

SETEMBRO DE 2013

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

Mota, Silvio Alex Pereira da 1980-
Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes
Escalas de Produção /Silvio Alex Pereira da Mota - 2013

Orientador: Nélio Teixeira Machado;

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de
Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Naturais da Amazônia, 2013.

1. Catálise 2. Biocombustíveis 3. Resíduos industriais 4. Separação
(Tecnologia) I. Título

CDD 22. ed. 660.2995.

Somos arquiteto de nosso destino,
e a grandeza de nossas realizações
depende do tamanho da nossa
autoconfiança. Somente teremos sucesso,
em qualquer empreendimento, se
acreditarmos em nós mesmos. Essa é a
nossa melhor preparação para a vida.

(Roberto Shinyashiki)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu Senhor Deus, o qual é meu criador, minha luz e meu caminho, o ser que me protege e me conduz em tudo o que eu faço. Este que guarda minhas filhas, as protege e as guia na minha ausência.

A minha mãe Sr.^a. Raimunda Pereira da Mota, por tudo o que ela representa em minha vida, coragem, amor, sabedoria, força, persistência, nunca desistir, por mais que avida em alguns momentos seja dura.

A minha amada esposa Andreia de Andrade Mancio, por seu companheirismo, amor, sabedoria, por ter me apoiado com tanta dedicação, cuidando de nossas filhas, de nosso lar e da minha serenidade quando tanto precisei.

Aos meus irmãos por sempre mostrarem que as cobranças familiares em benefício da união são sempre válidas, pois só e cheio de títulos nos não somos nada, porem sempre ao lado de pessoas que nos amam e se importam conosco somos vencedores e acima disso somos uma família.

Aos meus orientadores Prof. Dr. - Ing. Nélio Teixeira Machado e Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges, bem como a Prof.^a. Dr.^a. Marilena Emmi Araújo, o que falar dessas três pessoas, se não, muito obrigado por todo o ensinamento, durante a busca pelo conhecimento neste período tão especial da minha vida.

Ao Professor, mestre, mentor e amigo Nélio; obrigado, obrigado por todo o ensinamento transmitido pelo senhor, quero que saiba, que os seus ensinamentos serão transmitidos a cada aluno que eu tiver se Deus assim me abençoar com essa digna e nobre profissão. Tenho orgulho de ter sido treinado por um grande mestre como o senhor.

A todos os colaboradores da usina de biodiesel, aos alunos de graduação e pós-graduação, os quais foram tantos nessa longa caminhada, eu só posso dizer muito obrigado a todos meus amigos.

Ao PRODERNA e CNPq pela bolsa de estudos concedida a mim, e com isso fornecendo a possibilidade do desenvolvimento de um trabalho construído com muito amor e dedicação.

Aos membros da banca da referida tese, por sua presença e por acreditarem no desenvolvimento deste trabalho.

Por ultimo, as minhas pequenas guerreiras, minhas filhas, Laura Beatriz e Ana Luiza. Quero que saiba que eu as amo, amo com toda a força do meu coração e vou amar sempre.

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.)

CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS EM DIFERENTES ESCALAS DE PRODUÇÃO

Silvio Alex Pereira da Mota

Setembro/2013

Orientadores: Nélio Teixeira Machado
Luiz Eduardo Pizarro Borges

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho, realizou-se o estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas de produção. Para o desenvolvimento deste estudo utilizou-se três unidades de craqueamento, com capacidades de 125 ml/batelada, de 2.000 ml/batelada e outra unidade de 138.000 ml/batelada. Parte dos produtos obtidos foi destilada em escala de bancada com uma coluna do tipo vigreux e em escala piloto com uma coluna do tipo empacotamento. Nas reações de craqueamento térmico e termocatalítico verificou-se a eficiência da utilização de catalisadores, avaliou-se diferentes tipos de catalisadores (Na_2CO_3 , CaCO_3 , HZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$, Lama Vermelha), além de diferentes tipos de matérias primas (óleo de palma, buriti, andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino). Os resultados obtidos em escala de bancada mostram que, o catalisador HZSM-5 obteve melhor rendimento 79 % porém, o biocombustível obtido com Na_2CO_3 apresentou melhor qualidade físico-química. Na escala semi-piloto, a reação com carbonato de sódio e óleo de andiroba, obtiveram melhores resultados. Quanto ao craqueamento em escala piloto seguido da etapa de destilação, onde se utilizou óleo de palma e Na_2CO_3 como catalisador, os produtos obtidos foram submetidos a análise de GCMs, tendo como resultado à confirmação da obtenção hidrocarbonetos na faixa da gasolina, do querosene e do diesel, apresentando compostos parafínicos, olefínicos, naftênicos e traços de aromáticos em suas composições, variando a concentração destes para cada tipo de biocombustível produzido.

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.)

THERMO-CATALYTIC CRACKING OF VEGETABLE OILS IN DIFFERENT PRODUCTION SCALES

Silvio Alex Pereira da Mota

September/2013

Advisors: Nélio Teixeira Machado

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

In this work, the study of the production of biofuels from the cracking process at different scales of production. To carry out this study, we used three cracking units with capacities of 125 ml / batch , 2,000 ml / batch and another unit of 138,000 ml / batch . Part of the product obtained was distilled bench scale with a column of type vigreux and pilot scale with a column of type packaging . In this reactions of thermal cracking and catalytic cracking, was verified the efficiency of the use of catalysts, was also evaluated different types of catalysts and catalytic potential of waste materials (Na_2CO_3 , CaCO_3 , HZSM - 5 , $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$, red mud , waste), as well as different types of raw materials (palm oil , buriti , andiroba , sunflower, soybean and residual tallow) . The results of bench scale show that the catalyst HZSM - 5 showed the best yield 79 % however, the biofuel obtained with Na_2CO_3 showed better physicochemical quality . In semi-pilot scale , cracking termocatalítico with sodium carbonate and amdiroba oil , they performed better properties. In the pilot-scale cracking step followed by distillation , which was used palm oil and Na_2CO_3 , the products obtained were subjected to analysis of GCMs , resulting in the confirmation of hydrocarbons obtained in the range of gasoline, kerosene and diesel, with paraffinic compounds, olefins, naftencos and trace of the aromatics.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	4
1.3 - ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 - ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS.....	8
2.1.1 - Óleo de Palma (<i>Elaeis guineensis</i> , Jacq).....	12
2.1.1.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma.....	12
2.1.2 - Óleo de Burití (<i>Mauritia flexuosa</i> L).....	14
2.1.2.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Burití.....	15
2.1.3 - Óleo de Andiroba (<i>Carapaguianensis Aubl</i>).....	16
2.1.3.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Andiroba.....	17
2.1.4 - Óleo de Girassol (<i>Helianthus annuus</i>).....	18
2.1.4.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Girassol.....	18
2.1.5 - Óleo de Soja.....	19
2.1.5.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Soja.....	20
2.1.6 - Sebo Bovino.....	21
2.1.6.1 - Propriedades Físico-Químicas do Sebo Bovino.....	22
2.2 - PETRÓLEO, DERIVADOS E PANORAMA ENERGÉTICO.....	22
2.2.1 - Petróleo e o Consumo de Seus Derivados.....	25
2.2.2 - Produção de Derivados do Petróleo.....	28
2.2.2 - DESTILAÇÃO.....	29
2.2.2.1.1 - Tipos de destilação.....	30
2.2.2.2 - CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC).....	33
2.2.3 - PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
2.2.3.1 - CURVAS DE DESTILAÇÃO.....	35
2.2.3.2 - FRAÇÕES (OU CORTES).....	36
2.2.4 - DERIVADOS DO PETRÓLEO.....	37
2.2.4.1 - Gasolina.....	37
2.2.4.2 - Querosene.....	38
2.2.4.3 - Diesel.....	39
2.3 - ROTAS TECNOLÓGICAS.....	42

2.3.1 - Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.....	42
2.3.1.1 - Craqueamento Térmico de Triglicerídeos.....	43
2.3.1.2 - Craqueamento Termocatalítico de Triglicerídeos.....	47
2.4 – CATALISADORES	53
2.4.1 - Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃).....	53
2.4.2 - Lama vermelha.....	54
2.5 - Métodos de Análises.....	56
2.5.1 - Métodos Analíticos Utilizados na Identificação Composicional de Combustíveis.....	56
CAPÍTULO 3 - UNIDADE EXPERIMENTAL DE CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.....	59
3.1 - UNIDADE EXPERIMENTAL EM ESCALA PILOTO.....	59
3.2 - ESTRUTURA DA UNIDADE PILOTO DE CRAQUEAMENTO.....	61
3.2.1 - Sistema de Resfriamento.....	61
3.2.2 - Sistema de Alimentação.....	63
3.2.3 - Sistema de Pré-aquecimento.....	63
3.2.4 - Sistema de Queima ou Combustão.....	64
3.2.5 - Sistema de Transformação Termoquímica ou de Reação.....	65
3.2.6 - Sistema de Agitação Mecânica.....	68
3.2.7 - Sistema de Condensação.....	69
3.2.8 - Sistema de Coleta de Produto Craqueado ou de Separação.....	70
3.2.9 - Sistema de Cogeração de Gases não Condensáveis.....	72
3.2.10 - Sistema de Controle da Planta Piloto.....	73
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	76
4.1 - MATERIAL.....	76
4.1.1 - Óleo de Buriti (<i>mauritia flexuosa l.</i>) e Óleo de Palma (<i>Elaeis guineenses, Jacq</i>).....	76
4.1.2 - Óleo de Andiroba (<i>Carapaguianensis aubl</i>) e Óleo de Soja (<i>Glicine max l.</i>)/Fritura.....	76
4.1.3 - Óleo de Girassol (<i>Helianthus annuus</i>).....	77
4.1.4 - Sebo Bovino.....	77
4.2 - REAGENTES.....	77
4.3 - CATALISADORES.....	78
4.3.1 - Catalisadores Ácidos.....	78
4.3.1.1 - Ácido Fosfórico Suportado Sobre Sílica (12%P/P).....	78
4.3.1.2 - Zeólita HZSM-5	78

4.3.2 - Catalisadores Básicos.....	79
4.3.2.1 - Carbonato de Sódio e Carbonato de Cálcio.....	79
4.3.3 - Catalisadores de Caráter Misto.....	79
4.4 - ESPECIFICAÇÕES DE EQUIPAMENTOS.....	80
4.4.1 - Especificações da Unidade Experimental de Craqueamento em Escala de Bancada ou Laboratorial.....	80
4.4.2 - Especificações da Unidade Experimental de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.....	81
4.4.3 -Especificações da Unidade de Destilação em Escala de Bancada ou Laboratorial.....	83
4.4.4 - Especificações da Unidade de Destilação em Escala Piloto.....	84
4.5 - DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	85
4.5.1 - Descrição da Metodologia.....	86
4.5.2 - Procedimentos Operacionais das Unidades de Craqueamento e Destilação.....	88
4.5.2.1 - Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.....	89
4.5.2.2 - Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.....	91
4.5.2.3 - Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto.....	94
4.5.2.4 - Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.....	99
4.5.2.5 - Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Destilação em Escala Piloto.....	105
4.5.2.6 - Métodos Auxiliares de Tratamento dos Biocombustíveis Produzidos.....	107
4.5.2.7 - Sistema Auxiliar para Construção de Curvas de Destilações a Pressão Atmosférica.....	112
4.6 - MÉTODOS DE ANÁLISES.....	114
4.6.1 - Caracterização físico-químicas das matérias primas utilizadas no procedimento experimental.....	114
4.6.1.1 - Índice de Acidez.....	114
4.6.1.2 - Índice de Saponificação.....	115
4.6.1.3 - Viscosidade Cinemática.....	116
4.6.1.4 - Densidade.....	117
4.6.1.5 - Índice de Refração.....	117
4.6.1.6 - Índice de Éster.....	118
4.6.1.7 - Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL).....	118
4.6.2 - Caracterização Físico-Química e de Composição do Produto Líquido Orgânico (PLO) e dos Produtos Destilados.....	118
4.6.2.1 - Corrosividade em Lâmina de Cobre.....	119
4.6.2.2 - Ponto de Fulgor.....	119

4.6.2.3 - Estabilidade a oxidação.....	120
4.6.2.4 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	120
4.6.2.5 - Resíduo de Carbono.....	120
4.6.2.6 - Curva de Destilação.....	121
4.6.3 - Caracterização dos Catalisadores.....	121
4.6.3.1 - Difração de Raio X (DRX).....	122
4.6.3.2 - Análise Termogravimétrica (TG).....	122
CAPÍTULO 5 - ENSAIOS OU PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	123
5.1 - EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA DE BANCADA.....	123
5.1.1 - Estudo da Eficiência e do Tipo de Catalisador no Processo de Craqueamento.....	123
5.1.1.1 - Tratamento da Matéria Prima.....	123
5.1.1.2 - Experimentos de Craqueamento em Escala de Bancada.....	125
5.2 - EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA SEMI-PILOTO.....	127
5.2.1 - Estudo da Influência do Pré-tratamento Utilizando-se Óleo de Buriti como Matéria Prima no Processo de Craqueamento.....	127
5.2.2 - Estudo da Influência da Utilização de Catalisadores e do Tipo de Catalisador no Processo de Craqueamento Utilizando-se Óleo de Buriti como Matéria Prima.....	129
5.2.3 - Estudo da Influência do Pré-tratamento e do Tipo de Processo (Térmico e Termocatalítico) Utilizando-se Óleo de Palma como Matéria Prima.....	133
5.2.4 - Estudo da Influência da Variação do Tipo de Matéria Prima no Processo de Craqueamento Termocatalítico.....	137
5.3 - EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA PILOTO.....	139
5.3.1 - Estudo da Eficiência do Na ₂ CO ₃ no Processo de Craqueamento Termocatalítico.....	139
5.3.2 - Estudo da Influência da Variação da Porcentagem de Na ₂ CO ₃ no Processo de Craqueamento Termocatalítico.....	141
5.3.3 - Estudo da Reutilização do Na ₂ CO ₃ no Processo de Craqueamento Termocatalítico.....	143
5.3.4 - Estudo da Potencialidade da Lama Vermelha no Processo de Craqueamento Termocatalítico.....	145
5.4 - EXPERIMENTOS DE DESTILAÇÃO REALIZADOS EM ESCALA DE BANCADA.....	147
5.4.1 - Realização do Experimento de Destilação Simples em Escala de Bancada..	148
5.4.2 - Realização do Experimento de Destilação Fracionada em Escala de Bancada.....	150
5.5 - EXPERIMENTOS DE DESTILAÇÃO REALIZADOS EM ESCALA PILOTO.....	154
5.6 - REALIZAÇÃO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO OU PURIFICAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS.....	156
5.6.1 - Realização da Neutralização do PLO.....	157

5.6.2 - Realização das Extrações Líquido-líquido do PLO e das Frações Obtidas após Processo de Destilação.....	157
5.6.3 - Realização da Desacidificação Física da Fração Obtida de PLO Através do Processo de Redestilação.....	158
5.7 - CONSTRUÇÃO DE CURVAS DE DESTILAÇÃO EM SISTEMA NÃO AUTOMÁTICO.....	159
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	161
6.1 - RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSICIONAL DE MATÉRIAS PRIMAS.....	161
6.1.1 - Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas.....	161
6.1.2 - Espectro na Região do Infravermelho das Matérias Primas.....	164
6.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	167
6.2.1 - Análise Termogravimétrica (ATG).....	167
6.2.2 - Espectro na Região do Infravermelho.....	169
6.2.3 - Difração de Raios-X.....	171
6.3 - RESULTADO DOS TESTES DE CRAQUEAMENTO.....	175
6.3.1 - Testes de Craqueamento em Escala de Bancada.....	175
6.3.1.1 - Resultado dos parâmetros de processo em escala de bancada.....	175
6.3.1.2 - Propriedades Físico-Químicas dos Experimentos em Escala de Bancada.....	178
6.3.1.3 - Resultado da Análise de Espectro na Região do Infravermelho.....	180
6.3.2 - Testes de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.....	184
6.3.2.1 - Resultados dos parâmetros de processo.....	184
6.3.2.2 - Propriedades Físico-Químicas dos PLOs Obtidos em Escala Semi-Piloto.....	195
6.3.2.3 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho de PLOs Produzidos em Escala Semi-Piloto.....	201
6.3.2.4 - Resultado da Análise de Estabilidade a Oxidação de PLOs Produzidos em Escala Semi-Piloto.....	207
6.3.2.5 - Estudo do Comportamento Reacional em Função dos Parâmetros Tempo e Temperatura Durante a Reação de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.....	210
6.3.3 - Testes de Craqueamento em Escala Piloto.....	212
6.3.3.1 - Resultados dos parâmetros de processo.....	213
6.3.3.2 - Propriedades Físico-Químicas de PLOs Obtidos em Escala Piloto.....	221
6.3.3.3 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho de PLOS Produzidos em Escala Piloto.....	226
6.3.3.4 - Estudo do Comportamento Reacional em Função do Parâmetro Tempo de Craqueamento, Durante os Experimentos em Escala Piloto.....	230
6.3.3.4.1 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho Referente ao Estudo do Comportamento Reacional em Função do Parâmetro Tempo de Craqueamento.....	239
6.3.3.5 - Avaliação da Eficiência da Unidade Piloto de Craqueamento Durante os Testes Operacionais.....	241

6.3.3.6 - Estudo da Elevação de Escala de Produção de Biocombustíveis Sob a Rota Tecnológica de Craqueamento.....	243
6.3.4 - Testes de Destilação em Escala de Bancada.....	246
6.3.4.1 - Resultados dos parâmetros de processo.....	246
6.3.4.2 - Propriedades Físico-Químicas.....	249
6.3.4.3 - Curvas de Destilação das Frações de Hidrocarbonetos.....	254
6.3.4.4 - Espectro no Infravermelho.....	262
6.3.4.5 - Cromatografia.....	266
6.3.5 - Testes de Destilação em Escala Piloto.....	284
6.3.5.1 - Resultados dos parâmetros de processo.....	285
6.3.5.2 - Propriedades Físico-Químicas.....	285
6.3.5.3 - Espectro no Infravermelho.....	287
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	289
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	295

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução do consumo mundial de energia primária.....	23
Figura 2.2 - Produção de petróleo nacional e consumo de derivados no Brasil 1967 – 2010.	24
Figura 2.3 - Evolução da produção e consumo de gás natural no Brasil 1970 – 2010..	24
Figura 2.4 - Balanço Energético Nacional.	25
Figura 2.5. Produção de derivados no Brasil – percentual em relação ao petróleo.....	26
Figura 2.6 - Evolução do consumo brasileiro de combustíveis e etanol entre 1970 a 2010.	27
Figura 2.7 - Importações brasileiras de derivados de petróleo.	28
Figura 2.8. Coluna do tipo vigreux.....	33
Figura 2.9 - Definição dos rendimentos das frações básicas de refino.	36
Figura 3.1. Unidade de Craqueamento (THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA).....	59
Figura 3.2. (a) Sistema de resfriamento/(b)Válvula gaveta do controle de fluxo de água.	62
Figura 3.3. Sistema de alimentação (Tanque TQ01 e Bomba dosadora B01).	63
Figura 3.4. Pré-aquecedor do Processo de Craqueamento.	64
Figura 3.5. (a) Sistema de queima ou combustão/(b) Cilindros de armazenamento de GLP.....	65
Figura 3.6. Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA..	65
Figura 3.7. Reator de Leito Agitado da Unidade Piloto de Craqueamento (R01).....	67
Figura 3.8. Reator catalítico da Unidade Piloto de Craqueamento (R02).	68
Figura 3.9. Sistema de Agitação da planta piloto de craqueamento: (a) Motor agitador impelidor/(b) pás do impelidor.	69
Figura 3.10. Condensador da unidade de craqueamento piloto C01.....	70
Figura 3.11. (a) e (b) Sistema de Coleta de Produtos Craqueado (PLO).	71
Figura 3.12. (a) e (b) Sistema de cogeração para gases residuais.	72
Figura 3.13. Painel de Controle da Planta Piloto: (a) imagem frontal (b) imagem interna.	73
Figura 3.14. Controles de temperatura PID.....	74
Figura 3.15. Inversores de frequência: (a) AG01 e (b) B01.....	74
Figura 3.16. (a) e (b) Bombas de circulação de água de resfriamento.	75

Figura 4.1: (a) Aparato experimental de craqueamento em escala de bancada/(b) Condensador.....	81
Figura 4.2. (a) Sistema de controle/ (b) Unidade semi-piloto de craqueamento.	82
Figura 4.3. Sistema de destilação em escala de bancada: (a) antes com balão / (b) com funil de decantação.....	84
Figura 4.4. Unidade de Destilação Piloto: (a) imagem frontal e (b) imagem lateral. ...	85
Figura 4.5. Fluxograma de Desenvolvimento Experimentais.....	88
Figura 4.6. Aparato experimental: (a) Reator de vidro borosilicato; (b) Cabeça móvel do reator.....	89
Figura 4.7. Ilustração do processo de craqueamento em escala de bancada.....	90
Figura 4.8. Reator craqueador de aço inox.....	92
Figura 4.9. Ilustração do Sistema de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.....	93
Figura 4.10. Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.....	97
Figura 4.11. (a) Coleta das alíquotas de PLO/(b) Recipiente de armazenagem de PLO.....	97
Figura 4.12. Queima dos gases não condensáveis.....	98
Figura 4.13. Material residual do processo de craqueamento (coque).....	98
Figura 4.14. (a) PLO produzido na unidade piloto de craqueamento / (b) Resíduo do craqueamento da unidade piloto.....	99
Figura 4.15. Sistema de destilação Simples.....	101
Figura 4.16. Sistema de destilação fracionada com isolamento térmico.....	105
Figura 4.17. Sistema utilizado no processo de Neutralização.....	109
Figura 4.18. Processo de extração líquido-líquido.....	110
Figura 4.19. Sistema utilizado no processo de redestilação.....	111
Figura 5.1. Reator de aço utilizado na etapa de neutralização.....	124
Figura 5.2. (a) Sistema de craqueamento e (b) Reator de craqueamento.....	125
Figura 5.3. (a) Sistema de purificação/(b) Funil de decantação com PLO.....	127
Figura 5.4. Unidade de Craqueamento (Semi-Piloto).....	128
Figura 5.5. (a) Processo de Filtração de PLO/(b) Extração Líquido-líquido.....	129
Figura 5.6. (a) PLO obtido após processo de craqueamento/(b) Resíduo do craqueamento.....	130
Figura 5.7. (a) Processo de Filtração de PLO/(b)Extração Líquido-líquido.....	131
Figura 5.8. (a) PLO produzido nos processos Térmico/(b)Termocatalítico.....	134
Figura 5.9. (a) Processo de Filtração de PLO/(b) Extração Líquido-líquido.....	135

Figura 5.10. (a) Coleta do PLO em diferentes tempos/(b) Amostras de PLO obtidas em diferentes tempos.	141
Figura 5.11 . (a) Retirada de catalisador do reator/ (b) Coleta de catalisador.	143
Figura 5.12. Mistura residual de Na_2CO_3 com coque, após cominuição.	144
Figura 5.13. Lama Vermelha antes do processo de cominuição.	146
Figura 5.14. Lama Vermelha após cominuição ^a /Lama Vermelha após tratamento térmico.	146
Figura 5.15. Processo de aquecimento na unidade de destilação.	149
Figura 5.16. Coleta da fração de gasolina, após processo de destilação.	149
Figura 5.17. Sistema de destilação fracionada.	151
Figura 5.18. Amostra de biocombustível na faixa de 40 a 175 °C.	152
Figura 5.19. (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (querosene). ...	152
Figura 5.20. (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (diesel leve). ..	153
Figura 5.21. (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (diesel pesado).	153
Figura 5.22. Frações obtidas de biocombustíveis: (a) gasolina/(b) querosene/(c) diesel leve/(d) diesel pesado/(e)graxa.....	154
Figura 5.23. (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Balão de coleta contendo destilado.	155
Figura 5.24. (a) e (b) Biocombustíveis coletados após processo de destilação em escala piloto.	156
Figura 5.25. Processo de Extração Líquido-líquido.	158
Figura 6.1 Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala de bancada e semi-piloto.	164
Figura 6.2 - Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala semi-piloto.	165
Figura 6.3 Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala piloto.	166
Figura 6.4 Gráfico da análise de degradação térmica do carbonato de sódio.	168
Figura 6.5 Espectro de infravermelho do catalisador carbonato de sódio Na_2CO_3	169
Figura 6.6 - Espectro de infravermelho do catalisador lama vermelha.	170
Figura 6.7 Difratoograma de raios-X do carbonato de sódio virgem(Na_2CO_3).	171
Figura 6.8 Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio residual (Na_2CO_3) obtido após uma reação de craqueamento.	172

Figura 6.9 Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio residual (Na_2CO_3) obtido após duas reações de craqueamento.	173
Figura 6.10 Difratoograma de Raios X do catalisador Lama Vermelha.	174
Figura 6.11 Gráfico de rendimento de processo em função do tipo de catalisador.	176
Figura 6.12 Gráfico da temperatura inicial de craqueamento em função do tipo de catalisador.	177
Figura 6.13 Gráfico do tempo inicial de craqueamento em função do tipo de catalisador.	177
Figura 6.14 Gráfico do índice de acidez dos PLOs produzidos a partir da reação de craqueamento termocatalítico em escala de bancada com diferentes catalisadores.	179
Figura 6.15 - Espectro de Infravermelho do PLO do óleo de buriti neutralizado catalisado com carbonato de sódio (Na_2CO_3).	180
Figura 6.16 - Espectro de infravermelho do PLO do óleo de buriti neutralizado catalisado com carbonato de cálcio (CaCO_3).	181
Figura 6.17 - Espectro de Infravermelho do PLO do Óleo de buriti neutralizado catalisado com ácido fosfórico suportado sobre sílica ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$).	181
Figura 6.18 - Espectro de Infravermelho do PLO do Óleo de buriti neutralizado catalisado com zeólita HZSM-5.	182
Figura 6.19 - Gráfico da temperatura inicial de craqueamento. 1 -Buriti neutralizado térmico; 2 – Buriti bruto (CaCO_3); 3 – Buriti bruto (Na_2CO_3) e 4 – Buriti Bruto Térmico.	186
Figura 6.20 - Gráfico de rendimento das reações de craqueamento. 1 -Buriti neutralizado térmico; 2 – Buriti bruto CaCO_3 ; 3 – Buriti bruto Na_2CO_3 e 4 – Buriti Bruto Térmico.	186
Figura 6.21 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Buriti bruto térmico; 2 – Buriti neutralizado térmico; 3 – Buriti bruto Na_2CO_3 e 4 – Buriti bruto CaCO_3	187
Figura 6.22 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 –Palma bruto (Na_2CO_3); 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutralizado (Na_2CO_3) e 4 – Palma neutralizado térmico.	190
Figura 6.23 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 –Palma bruto (Na_2CO_3); 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutralizado (Na_2CO_3) e 4 – Palma neutralizado térmico.	190
Figura 6.24 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Palma bruto Na_2CO_3 ; 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutro Na_2CO_3 , e 4 – Palma neutralizado térmico.	191

Figura 6.25 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3	193
Figura 6.26 - Temperatura Inicial de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3	194
Figura 6.27 - Tempo inicial de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3	194
Figura 6.28 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de buriti: 1 – Buriti bruto térmico; 2 – Buriti neutro térmico; 3 – Buriti bruto CaCO_3 e 4 – Buriti bruto Na_2CO_3	197
Figura 6.29 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – palma bruto térmico; 2 – palma neutro térmico; 3 – palma bruto Na_2CO_3 e 4 – palma neutro Na_2CO_3	199
Figura 6.30 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir de vários óleos: 1 – Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3	201
Figura 6.31 - Espectro de Infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto (térmico).	202
Figura 6.32 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti neutralizado (térmico).	202
Figura 6.33 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto catalisado com carbonato de potássio CaCO_3	203
Figura 6.34 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto catalisado com carbonato de sódio Na_2CO_3	203
Figura 6.35 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma.	204
Figura 6.36 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino.	205
Figura 6.37 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de palma bruto catalisado com Na_2CO_3	208
Figura 6.38 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de girassol bruto catalisado com Na_2CO_3	208
Figura 6.39 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de palma neutralizado catalisado com Na_2CO_3	209

Figura 6.40 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de buriti neutralizado catalisado com Na_2CO_3 .	209
Figura 6.41 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de andiroba bruto catalisado com Na_2CO_3 .	210
Figura 6.42 - Gráfico do comportamento reacional Tempo X Rendimento em PLO.	211
Figura 6.43 - Gráfico do comportamento reacional Temperatura X Rendimento em PLO.	212
Figura 6.44 - Tempo inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).	215
Figura 6.45 - Temperatura inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).	217
Figura 6.46 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) Na_2CO_3 e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).	217
Figura 6.47 - Temperatura inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).	220
Figura 6.48 - Tempo inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).	220
Figura 6.49 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).	221
Figura 6.50 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).	224
Figura 6.51 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).	226
Figura 6.52 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma e residual, catalisados por carbonato de sódio virgem e recuperado.	227
Figura 6.53 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma bruto e catalisador lama vermelha.	228

Figura 6.54 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ virgem a 10 % mm.....	233
Figura 6.55 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ virgem a 10 % mm.	233
Figura 6.56 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ virgem a 20 % mm.....	236
Figura 6.57 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ virgem a 20 % mm.	236
Figura 6.58 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ recuperado a 10 % mm.	238
Figura 6.59 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na ₂ CO ₃ recuperado a 10 % mm.	239
Figura 6.60 - Espectros de infravermelho das alíquotas de PLO obtidas na reação de craqueamento termocatalítico a partir de óleo de palma bruto e carbonato de sódio virgem a 10 % mm.....	240
Figura 6.61 - Gráfico comparativo do desempenho das plantas semi-piloto e piloto.	244
Figura 6.62 - Gráfico de rendimento dos experimentos de destilação simples em escala de bancada.	247
Figura 6.63 - Gráfico de rendimento dos experimentos de destilação fracionada em escala de bancada.....	249
Figura 6.64 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 40 a 175 °C.	256
Figura 6.65 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 175 a 235 °C.	256
Figura 6.66 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 235 a 305 °C.	257
Figura 6.67 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 305 a 400 °C.	257

Figura 6.68 - Gráfico da curva de destilação da gasolina derivada do petróleo (vermelho - gasolina sem etanol; preto - gasolina com etanol).....	258
Figura 6.69 - Gráfico da curva de destilação do diesel derivado do petróleo sem biodiesel.....	258
Figura 6.70 - Gráfico das curvas de destilação realizadas no LAPAC/UFPA	261
Figura 6.71 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas após destilação simples em escala de bancada.	263
Figura 6.72 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas após destilação fracionada em escala de bancada.....	264
Figura 6.73 - Comparação dos espectros das frações obtidas após destilação simples e fracionada em escala de bancada.....	265
Figura 6.74 - Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 40 – 175 °C....	267
Figura 6.75 - Cromatograma da mistura padrão de n-parafinas (RATTON, 2012). ...	268
Figura 6.76 - Cromatograma da mistura de hidrocarbonetos (www.restek.com/octane).	268
Figura 6.77 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 175 - 235 °C...	273
Figura 6.78 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 235 – 305 °C..	277
Figura 6.79 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 305 – 400 °C..	281
Figura 6.80 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas na unidade piloto de destilação.	287

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.....	9
Tabela 2.2 - Algumas Oleaginosas com Potencialidade para Produção de Biocombustíveis.....	11
Tabela 2.3 . Composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste. ...	13
Tabela 2.4 . Características Físico-Químicas do Óleo de Palma.....	13
Tabela 2.5 . Composição do óleo extraído da polpa e da casca do Buriti, com CO ₂ supercrítico.....	15
Tabela 2.6 . Composição em ácidos graxos do óleo de Buriti.....	16
Tabela 2.7 . Características físico-químicas do óleo de Buriti.....	16
Tabela 2.8 . Composição em ácidos graxos do óleo de andiroba.....	17
Tabela 2.9 . Propriedades físico-químicas do óleo de Andiroba.....	18
Tabela 2.10 . Composição em ácidos graxos do óleo de girassol.....	19
Tabela 2.11 . Propriedades físico-químicas do óleo de Girassol.....	19
Tabela 2.12 . Propriedades físico-químicas do óleo de Soja.....	21
Tabela 2.13 . Composição em ácidos graxos do sebo bovino.....	22
Tabela 2.14 . Principais famílias de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.....	34
Tabela 2.15 . Características de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.....	35
Tabela 2.16 . Derivados de petróleo e típicas faixas de corte.....	37
Tabela 2.17 . Propriedades físico-químicas da gasolina.....	38
Tabela 2.18 . Composição do querosene em hidrocarbonetos.....	39
Tabela 2.19 . Propriedades físico-químicas do diesel.....	41
Tabela 2.20 . Características dos hidrocarbonetos.....	42
Tabela 4.1 . Massa de amostra utilizada de acordo com índice de acidez.....	115
Tabela 5.1 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.....	126
Tabela 5.2 - Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (1ªEtapa).....	132
Tabela 5.3 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (2ªEtapa).....	136

Tabela 5.4 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (2ªEtapa).	138
Tabela 5.5 - Dados dos experimentos realizados na unidade de destilação simples... 150	150
Tabela 5.6 Dados dos experimentos realizados na unidade de destilação fracionada. 154	154
Tabela 6.1 Resultado da caracterização físico-química dos óleos de buriti e palma brutos e neutralizados utilizados no processo de craqueamento em escala de bancada e semi-piloto.	162
Tabela 6.2 - Resultado da caracterização físico-química dos óleos de andiroba (Carapaguianensis Aubl), girassol (Helianthus annuus) e soja residual (fritura) utilizados no processo de craqueamento em escala semi-piloto.....	163
Tabela 6.3 Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto e do óleo de palma residual utilizados no processo de craqueamento em escala piloto.	163
Tabela 6.4 Parâmetros operacionais e de processo dos experimentos de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti neutralizado em escala de bancada.....	175
Tabela 6.5 - Resultado das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO), a partir do óleo de buriti, em escala de bancada.....	178
Tabela 6.6 - Principais picos presentes nos espectros de IV de PLO obtidos em escala de bancada.	183
Tabela 6.7 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleo de buriti em escala semi-piloto.	184
Tabela 6.8 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleo de palma, em escala semi-piloto.....	188
Tabela 6.9 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleos de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino, em escala semi-piloto.	192
Tabela 6.10 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir do óleo de buriti.	195
Tabela 6.11 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir do óleo de palma em escala semi-piloto.	197
Tabela 6.12 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir dos óleos de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino em escala semi-piloto.	200
Tabela 6.13 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto e palma residual, em escala piloto.	213

Tabela 6.14 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de craqueamento com óleo de palma bruto e lama vermelha como catalisador, em escala piloto.....	218
Tabela 6.15 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e carbonato de sódio como catalisador, em escala piloto.....	222
Tabela 6.16 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e lama vermelha como catalisador, em escala piloto.	225
Tabela 6.17 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 10% de carbonato de sódio, em escala piloto.	231
Tabela 6.18 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 20% de carbonato de sódio virgem, em escala piloto.....	234
Tabela 6.19 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 10% de carbonato de sódio recuperado, em escala piloto.	237
Tabela 6.20 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de destilação simples em escala de bancada.	246
Tabela 6.21 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de destilação fracionada em escala de bancada.....	248
Tabela 6.22 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (40 – 175 °C).....	250
Tabela 6.23 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (175 – 235 °C).....	251
Tabela 6.24 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (235 – 305 °C).....	252
Tabela 6.25 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (305 – 400 °C).....	253
Tabela 6.26 - Hidrocarbonetos presentes no cromatograma representado na Figura x.	269
Tabela 6.27 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 40 – 175 °C.....	270
Tabela 6.28 - Análise química composicional da Fração de 40 – 175 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	271
Tabela 6.29 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 175 - 235 °C.....	274

Tabela 6.30 - Análise química composicional da Fração de 175 - 235 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	275
Tabela 6.31 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 235 - 305 °C.....	278
Tabela 6.32 - Análise química composicional da Fração de 235 - 305 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	279
Tabela 6.33 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 305 - 400 °C.....	282
Tabela 6.34 - Análise química composicional da Fração de 305 – 400°C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	283
Tabela 6.35 - Parâmetros operacionais e de processo referentes ao experimento de destilação fracionada em escala piloto.	285
Tabela 6.36 - Propriedades físico-química dos biocombustíveis obtidos na Unidade Piloto de Destilação (THERMTEK/FEQ/UFPA).....	286

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente o planeta Terra e a população mundial, veem passando por grandes mudanças, dentre as quais, podem-se citar as transformações físico-químicas, econômicas e socioambientais, onde estas mudanças contribuem para a abertura de discussões de diversas temáticas com objetivo de solucionar os problemas do mundo moderno, sendo uma das temáticas mais abordadas a questão energética (MAHER e BRESSLER, 2007).

Devido à abertura destas discussões, as quais geram pressões sobre a comunidade internacional, no que tange a redução de emissão de poluentes, conjuntamente ligada a fatores econômicos e sociais (SANTOS, 2007). Como a oscilação contínua do preço do barril de petróleo, o qual vem sendo comercializado com valores cada vez mais elevados (DEMIRBAS, 2007). Visto que a demanda por energia está aumentando a cada dia, devido ao rápido crescimento populacional, da urbanização e da industrialização (SANTOS *et al.*, 2010).

Desta forma à medida que as principais fontes de energia como o petróleo, carvão e gás natural estão gradualmente se esgotando, associado à conscientização mundial das pessoas no que condiz a questão socioambiental. Fica evidenciada a necessidade de mudanças nos hábitos de consumo das populações altamente dependentes do petróleo e a busca por combustíveis derivados de fontes renováveis. Desta forma a biomassa sólida e ou líquida está emergindo como uma promissora matéria prima para a obtenção de biocombustíveis (DEMIRBAS, 2007). Nesse contexto é corroborada a busca e incentivo a pesquisas e desenvolvimento de novos combustíveis obtidos de fontes renováveis (SANTOS *et al.*, 2009), os chamados biocombustíveis.

Os biocombustíveis são definidos como um combustível sólido, líquido ou gasoso que pode ser produzido a partir da utilização de substratos de biomassa e pode servir como um substituto parcial ou total dos combustíveis fósseis (TAMUNAIDU e BHATIA, 2007). Os biocombustíveis, tais como: etanol, lenha, carvão vegetal,

biodiesel, bio-óleo, bio-gasolina, biogás, bio-querosene etc., estão sendo cada vez mais aperfeiçoados para que possam substituir parcial ou totalmente o petróleo e seus derivados (SANTOS *et al.*, 2009), sendo estes utilizados principalmente em veículos de transporte, assim como combustível para motores ou células de combustível objetivando-se a geração de energia elétrica (ONG e BHATIA, 2009).

Os biocombustíveis oferecem muitos benefícios, dentre os quais estão à sustentabilidade, a redução das emissões de gases de efeito estufa, a geração de empregos e formação de recursos humanos com criação de novos setores industriais. Uma variedade de combustíveis pode ser produzida a partir de recursos de biomassa, incluindo os combustíveis líquidos, tais como etanol, metanol, biodiesel e combustíveis gasosos, tais como hidrogênio e metano. Dentre os biocombustíveis pode-se também citar os produtos líquidos orgânicos (PLO) também conhecidos como bio-óleo, o qual é constituído por hidrocarbonetos obtidos a partir do processo de craqueamento de óleos, gorduras animais e vegetais, seguido de processos de separações termofísicas.

Os óleos vegetais e gorduras animais são basicamente compostos de triglicerídeos ou ésteres de glicerol e ácidos graxos. Algumas fontes para extração de óleo vegetal e gorduras, com potencial para ser utilizado na produção de biocombustíveis, são: a soja, dendê, babaçu, semente de girassol, óleo de andiroba, óleos residuais, sebo bovino etc. (SANTOS *et al.*, 2009 e MOTA *et al.*, 2010).

O uso de óleos vegetais como combustível ocorre desde a criação dos primeiros motores à combustão (OTTO, 1945). Os óleos e as gorduras animais (triglicerídeos), in natura ou modificados, têm apresentado diversas aplicações na produção de produtos químicos em muitos seguimentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros (SUAREZ *et al.*, 2007). Tal aplicação segue três estratégias: o uso direto em motores (MELLDE *et al.*, 1989), a transesterificação (MA e HANNA, 1999) e o craqueamento (GUSMÃO *et al.*, 1989).

O processo de craqueamento ou pirólise é um dos mais importantes processos na indústria de refinaria de petróleo, o qual também é aplicado na produção de biocombustíveis obtidos a partir de biomassas (WANG *et al.*, 2008). Este processo consiste na quebra de moléculas de triglicerídeos componente majoritário constituinte de óleos e gorduras de origem animal e vegetal. A qual ocorre através do aumento da temperatura, com ou sem a ação de catalisadores, resultando em uma mistura de compostos constituído, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (SANTOS *et al.*,

2009). O processo de craqueamento de óleos e gorduras é basicamente realizado com o objetivo de produzir biocombustíveis ricos em frações de substâncias similares à gasolina, querosene e diesel de origem fóssil. O produto líquido orgânico (PLO) ou bio-óleo, obtido a partir do processo de craqueamento pode ser originado de óleos comestíveis e não comestíveis (ONG e BHATIA, 2009).

Apesar da simplicidade operacional do processo de craqueamento, ao utilizar apenas a elevação de temperatura, o produto obtido (PLO) apresenta uma grande desvantagem, pois a uma elevada formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto líquido orgânico altamente ácido, com isso susceptível a reações secundárias de degradação e corrosão. Fato este que corroboraria a diminuição do tempo de vida útil do combustível, assim como do motor o qual o mesmo fora acondicionado.

Com o objetivo de solucionar a questão da elevada concentração de compostos oxigenados, a seletividade do produto requerido, assim como atender as especificações exigidas pelos órgãos governamentais regulamentadores das normas para combustíveis de veículos automotivos, diversos estudos vem sendo desenvolvidos com foco na síntese de catalisadores (SANTOS *et al.*, 2007) e aplicação de operações unitárias e ou processos de separação como a destilação, objetivando-se desta forma; realizar a desoxigenação, a diminuição do tempo reacional durante o processo de craqueamento, a diminuição da temperatura operacional de craqueamento, a seletividade do combustível requerido e a obtenção de um combustíveis dentro das especificações estabelecidas neste caso, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (MOTA, 2010).

Desde a introdução do craqueamento catalítico na produção de biocombustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras animais, vários catalisadores foram testados, catalisadores com características microporosa (SHARMA e BAKHSHI, 2005; KATIKANENI *et al.*, 1996; TWAIQ *et al.*, 2004), assim como catalisadores mesoporosos (TWAIQ *et al.*, 2004). Inicialmente os catalisadores foram à argila, alumina e sílica amorfa, assim como algumas zeólitas, uma vez que a presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer rotas específicas e, conseqüentemente, alterar a composição final dos produtos, assim como desoxigenar o PLO, aumentando desta forma a qualidade do biocombustível produzido.

Neste contexto, diante de um cenário propício e motivado pela busca da consolidação e implantação de bioindústrias, através de pesquisas de desenvolvimento, otimização e produção de biocombustíveis, o presente trabalho investigou a produção de

biocombustíveis como o PLO, frações de hidrocarbonetos (semelhantes a gasolina, querosene e diesel produtos derivados do petróleo), em diferentes escalas (bancada, semi-piloto e piloto), através do processo de craqueamento térmico e termocatalítico. Durante a pesquisa foram testadas diferentes matérias primas como, óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq), óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L), óleo de girassol (*Helianthus annuus*), óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl), óleo de soja (fritura residual) e sebo bovino. No presente estudo também testou-se diferentes catalisadores (Na_2CO_3 , CaCO_3 , HZSM-5, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e Lama Vermelha, sendo este último um material residual produzido por Hydro Alunorte, a qual é uma indústria mineradora localizada no estado do Pará. Objetivando-se a adequação dos produtos obtidos realizou-se o fracionamento do produto líquido orgânico produzido (PLO) em unidades de destilação em escala de bancada utilizando-se uma coluna do tipo vigreux e em escala piloto utilizando-se uma coluna de vidro borossilicato preenchida com anéis de raching.

Os catalisadores testados no presente trabalho foram submetidos a análises de degradação térmica (TG), espectro na região do infravermelho (IV) e difração de raio x. Os biocombustíveis produzidos foram submetidos a baterias de análises físico-químicas como densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, corrosividade, índice de refração, índice saponificação, índice de acidez, ácidos graxos livres, teor de ésteres, água e sedimentos, curva de destilação além de análises de composição como infravermelho (IV), ressonância nuclear magnética (RMN) e cromatografia gasosa associada a espectro de massa (GCMS).

1.2. OBJETIVOS

- Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção de biocombustíveis empregando o processo de craqueamento de tri-ésteres de glicerol (triglicerídeos) em diferentes escalas de produção, transformando-os em hidrocarbonetos com propriedades físico-químicas e composicionais semelhantes aos combustíveis de origem fósseis.

- Objetivos Específicos

- Estudar a eficiência dos catalisadores (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ e HZSM-5) no processo de craqueamento termocatalítico em escala de bancada utilizando-se óleo de buriti neutralizado (*Mauritia flexuosa L*);
- Estudar a influência do pré-tratamento de tri-ésteres de glicerol (triglicerídeos), material utilizado nos procedimentos operacionais do processo de craqueamento térmico e termocatalítico;
- Estudar o processo de craqueamento térmico ou pirólise em escala semi-piloto dos triglicerídeos (palma, *Elaeis guineensis*, Jacq e buriti, *Mauritia flexuosa L*);
- Estudar a eficiência do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) no processo de craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto dos triglicerídeos (palma, *Elaeis guineensis*, Jacq; buriti, *Mauritia flexuosa L*; andiroba, *Carapa guianensis* Aubl; girassol, *Helianthus annuus*; óleo de soja residual (fritura) e sebo bovino);
- Estudar o processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq), utilizando-se como catalisador o carbonato de sódio puro e residual (Na_2CO_3), assim como a Lama Vermelha;
- Estudar a influência do tempo reacional durante o processo de craqueamento;
- Estudar o processo de destilação (simples e fracionado) em escala de bancada dos produtos obtidos após processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq);
- Estudar o processo de destilação em escala piloto dos produtos obtidos após processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq);
- Avaliar a qualidade dos biocombustíveis obtidos no presente trabalho com os padrões especificados pela ANP;
- Validar a Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA), visando a corroborar a eficiência do processo de produção desenvolvido e executado na unidade piloto de craqueamento, assim como à elevação para uma escala industrial.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho é composto pelos seguintes capítulos:

Capítulo 1 - Introdução: considerações iniciais, objetivos e organização da tese;

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: apresenta uma revisão que aborda o panorama energético no Brasil, matérias primas com potencialidade para produção de biocombustíveis, rota tecnológica de craqueamento de matérias primas renovável, descrição resumida de trabalhos publicados na literatura sobre a temática craqueamento, processos de separação e purificação de biocombustíveis assim como técnicas de análises de combustíveis e biocombustíveis;

Capítulo 3 – Unidade Experimental de Craqueamento em Escala Piloto: Este capítulo contempla a descrição dos sistemas constituintes assim como dos elementos de instrumentação da Planta Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA;

Capítulo 4 – Materiais e Desenvolvimento de Métodos Experimentais: contempla a descrição dos materiais utilizados no presente trabalho como óleos, gorduras, e óleos residuais, assim como os catalisadores utilizados no meio reacional, contemplam também os métodos utilizados na caracterização e determinação da composição das matérias primas e dos produtos obtidos após os processos de craqueamento e fracionamento do produto líquido orgânico (PLO), assim como após o processo de tratamento ou purificação das frações obtidas do PLO. Descreve os aparatos e métodos experimentais realizados em escala de bancada e semi-piloto os quais foram desenvolvidos e realizados no Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ). Descreve também os métodos experimentais desenvolvidos e realizados na Planta Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA, assim como a metodologia utilizada nos processos de separação como a destilação em escala de bancada e em escala piloto e seus processos auxiliares como a redestilação e a curva de destilação;

Capítulo 5 – Ensaio ou Procedimentos Experimentais: descreve de forma sistemática os ensaios ou experimentos realizados nos processos de craqueamento em escalas de bancada, semi-piloto e piloto, assim como os experimentos realizados nos processos de destilação do PLO em escala de bancada e piloto, além dos experimentos auxiliares, como o tratamento dos biocombustíveis produzidos, o processo de redestilação e a construção das curvas de destilação.

Capítulo 6 – Resultados e Discussões: aborda os resultados e discussões sobre os experimentos realizados em escala de bancada, semi-piloto e piloto, sobre a caracterização ou qualidade dos produtos obtidos, apresenta comparações dos resultados obtidos com referências encontradas na literatura, apresenta uma análise da eficiência dos equipamentos e sugestões para otimização dos processos de obtenção dos biocombustíveis;

Capítulo 7 – Conclusão: Apresenta as conclusões obtidas do presente trabalho, no que tange a obtenção de biocombustíveis a partir da rota de craqueamento térmico e termocatalítico em diferentes escalas (bancada, semi-piloto e piloto), assim como à aplicação de processos de separação e purificação como a destilação com foco na obtenção de biocombustíveis distintos e de melhor qualidade.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma fundamentação teórica com descrição das características físico-químicas e potencialidade de fontes ou matérias primas utilizadas na produção de biocombustíveis, assim como algumas rotas tecnológicas de produção, com ênfase na rota de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, alguns catalisadores utilizados na otimização deste processo. Será apresentado o panorama energético do Brasil, no que tange a produção e comercialização de combustíveis e biocombustíveis. Serão também abordadas as técnicas de análises qualitativas e quantitativas, as quais são aplicadas na determinação da composição de biocombustíveis.

2.1. ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS

Os óleos e as gorduras são constituídos predominantemente por triacilgliceróis, os quais são ésteres formados de ácidos graxos ligados a moléculas de glicerol. Os triacilgliceróis ou também chamados triglicerídeos de óleos e gorduras contêm tipicamente diferentes tipos de ácidos graxos (Tabela 2.1). Os ácidos graxos são ácidos de cadeia linear e quase na sua totalidade carboxílicos alifáticos, apresentando faixas de hidrocarbonetos de C_4 a C_{22} , sendo o constituinte C_{18} o mais comum. Sabe-se também que mais de 1000 ácidos graxos são conhecidos, mas apenas 20 ou menos são encontrados em quantidades significativas nos óleos e gorduras de importância comercial. (SHAHIDI, 2005).

Uma questão importante, também a ser abordada, é quanto ao tamanho da cadeia carbônica a qual o ácido graxo é constituído, pois, quanto maior o peso molecular do ácido graxo e sendo o mesmo saturado maior o ponto de fusão e ebulição, aproximando-o de características de uma gordura. Quanto aos ácidos graxos insaturados estes possuem pontos de fusão mais baixos, diminuindo cada vez mais quanto maior for o número de insaturações (GUNSTONE, 2004), isto se deve à configuração *cis* da ligação dupla presente, interferindo desta forma na organização cristalina, reduzindo a atração

de Van der Walls, entre as moléculas, aproximando-o das características de óleo (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e podem ser neutralizados durante o refino com a adição de soluções aquosas de álcalis (neutralização). Entre os ácidos graxos de maior frequência na natureza estão os ácidos insaturados: oleico, linoleico, linolênico, araquidônico e erúcido; e os saturados: butírico, cáprico, láurico, mirístico, esteárico e palmítico dentre outros (MORETTO e FETT, 1998). Os ácidos graxos saturados como láurico, mirístico e palmítico, quando presentes nas oleaginosas em concentrações significativas tornam estas, fontes potenciais para a produção de biocombustíveis.

Tabela 2. 1 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.

Símbolo Numérico	Fórmula	Nome Usual	Ponto de Fusão (°C)
<i>Saturados</i>			
C4 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Butírico	-5.3
C6 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Capróico	-3.2
C8 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Caprílico	16.5
C10 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Cáprico	31.6
C12 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Láurico	44.8
C14 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Mirístico*	54.4
C16 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Palmítico*	62.9
C18 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Esteárico*	70.1
C20 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	Araquídico	76.1
C22 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	Behênico	80.0
C24 : 0	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	Lignocérico	84.2
<i>Insaturados</i>			
C16 : 1 (9)	-	Palmitoleico	
C18 : 1 (9)	-	Oleico*	
C18 : 1 (11)	-	Vacênico	
C18 : 2 (9,12)	-	Linoleico*	
C18 : 3 (9,12,15)	-	Linolênico	
C20 : 4 (5,8,11,14)	-	Araquidônico	

Fonte: MORETTO e FETT (1998).

(*) presentes no óleo de dendê.

Os óleos e gorduras comercializados são misturas de lipídios. Eles são principalmente compostos por triacilgliceróis (geralmente > 95 %), acompanhado por diacilgliceróis, mono-acilgliceróis e ácidos graxos livres, mas eles também podem conter fosfatídeos, esteróis livres e ésteres de esteróis, tocóis (tocoferóis e tocotrienóis), triterpenos álcoois, hidrocarbonetos e vitaminas solúveis em gordura (GUNSTONE, 2004).

Os fosfatídeos assim como os sabões e detergentes se dissolvem em meio aquoso formando micelas, pois suas moléculas possuem parcelas hidrofílicas e hidrofóbicas. Os sítios hidrofóbicos (apolares) continuam em ambiente apolar (no interior da micela), os hidrofílicos (polares) são expostos a um ambiente polar (aquele da fase aquosa). As superfícies das micelas são carregadas negativamente, por isso elas se repelem e ficam dispersas na fase aquosa. Ao adicionarmos água ao óleo, há a formação das micelas, ou seja, os fosfatídeos se insolubilizam e podem ser removidos. Este processo é conhecido como degomagem (SOLOMONS, 2002).

Os tocofenóis são antioxidantes que conferem ao óleo bruto maior estabilidade a rancidez oxidativa. Entretanto, nas etapas de refino, especialmente na neutralização e clarificação, há uma perda de tais agentes e os óleos vegetais passam a ter menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação. Esta tendência, que compromete a qualidade do óleo para fins alimentício segundo descrito por MORETTO e FETT, 1998, também pode ser transferida para a produção de biocombustíveis, constituindo-se um problema crítico para viabilidade técnica do produto.

No que tange a importância dos óleos e das gorduras na produção de bens alimentícios e não alimentícios. Estes são matérias primas muito importantes, por isso diversos estudos são realizados sobre estes materiais, visando o aperfeiçoamento ou otimização da rota tecnológica de beneficiamento. Os óleos, assim como as gorduras são geralmente diferenciados devido as suas propriedades físicas e químicas, dentre as quais estão: densidade, ponto de fusão, índice de refração, ponto de ebulição e viscosidade (GUNSTONE, 2004).

O uso tradicional dessas matérias-primas (oleaginosas ou óleos vegetais), sobretudo soja, milho, girassol, dendê, tem sido para a alimentação humana e animal. Por isso, a destinação de parcela substancial da produção desses materiais com fins energéticos, vem instigando um debate controverso sobre alimentos versus produção energética. Fato este, o qual ocasiona o incentivo à busca por matérias-primas alternativas. Por outro lado, a pressão mundial voltada para a proteção ao meio

ambiente também vem intensificando, e forçando, o uso de técnicas mais sustentáveis de produção, bem como o desenvolvimento de processos ecologicamente mais corretos de tratamento e transformação das matérias primas (MCT, 2010). Na Tabela 2.2, são mostradas algumas oleaginosas com potencialidade para a geração de energia.

Tabela 2.2 - Algumas Oleaginosas com Potencialidade para Produção de Biocombustíveis.

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo	Meses de Colheita	Rendimento do óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis J.</i>)	Amêndoa	22	12	3,0 – 6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa M.</i>)	Amêndoa	66	12	0,4 – 0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43 – 45	3	0,5 – 1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40 – 50	3	0,6 – 0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	18 – 20	3	0,2 – 0,6

Fonte: MACEDO & NOGUEIRA. (2004).

O cenário energético mundial atualmente está passando por um período de transição, uma vez que está havendo uma conscientização mássica no que tange a inevitabilidade do esgotamento dos combustíveis não renováveis. Nos países em desenvolvimento, o problema da energia é bastante crítica. O preço pago por gasolina, diesel, e de produtos petrolíferos agora domina sobre todas as outras despesas e constitui uma parte importante do projeto de lei de um país de importação, desta forma existe uma necessidade para o desenvolvimento de energias alternativas (NAG, 2008), provenientes de matérias primas renováveis.

Neste contexto, o Brasil está em uma posição privilegiada com ampla diversidade de matérias-primas, que apresentam potencial econômico para a produção de biocombustíveis, e a oportunidade de explorar o sinergismo, que esta atividade apresenta com a agroindústria, principalmente para o desenvolvimento da agroenergia e para uma definição de uma matriz energética predominantemente renovável. (DOMINGOS, WILHELM, RAMOS, 2006).

2.1.1 - Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*, Jacq).

O óleo de palma (dendê) é, sob o ponto de vista econômico, ambiental e social, o óleo vegetal com maior potencial que o Brasil possui produzir em larga escala e atender ao mercado interno e de exportação. Os óleos de palma e palmiste produzidos dessa cultura são largamente utilizados em alimentação, na forma de margarinas, cremes vegetais, gorduras industriais e óleos de cozinha, sendo também importante na indústria saboeira, tintas e óleo química (JÚNIOR et al, 2006).

O dendezeiro começa a frutificar a partir do terceiro ano, atingindo o máximo de sua produção entre o sétimo e o décimo quinto ano, declinando depois do quadragésimo ano, mas é capaz de frutificar até aproximadamente o sexagésimo ano. O cacho de frutos de dendê apresenta tamanhos variáveis, tendo normalmente de 30 a 40 cm de comprimento. O cacho reúne algo em torno de 1000 a 3000 frutos e pesam de 10 a 20 kg. Cada palmeira produz pelo menos quatro cachos por ano, florindo no verão e frutificando no inverno (HENRÍQUEZ, 2003). A produtividade em óleo de palma é de aproximadamente 5000 quilogramas/(hectare x ano), superior a do óleo de soja, 500 quilogramas/(hectare x ano), e do amendoim, 857 quilogramas/(hectare x ano) (SEPRO, 2005; BIOSIESEL, BR, 2013).

Destaca-se que esta cultura perene, adaptada as condições edafoclimáticas da Amazônia, possui grande potencial para expansão, principalmente, para recuperação de áreas degradadas (JÚNIOR et al , 2006).

2.1.1.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma.

Os óleos de palma e de palmiste possuem baixa concentração de ácidos carboxílicos polinsaturados como o linolênico, e, portanto, tem poucos problemas com reversão de flavor. Contendo aproximadamente iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados: insaturados incluem 39% de ácido oléico, saturados incluem 44% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico. Em comparação, o óleo de palmiste é 54 – 70% insaturado, incluindo uma grande quantidade de ácido láurico similar ao óleo de coco (SEPRO, 2005). A Tabela 2.3 mostra a composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste segundo (BARNWAL e SHARMA, 2005).

Em virtude da composição peculiar, rica em ácido palmítico, destaca-se o comportamento do óleo nas transições e coexistência de fases sólidas e líquidas, o que

lhe confere uma consistência semissólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

A viscosidade do óleo de palma bruto e do óleo de palma processado, em termos práticos, diminui cerca de 30% a cada elevação de 10% em sua temperatura (RITTNER, 1996).

Tabela 2. 3. Composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste.

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

Fonte: BARNWAL e SHARMA. (2005).

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

A Tabela 2.4 mostra as características físico-químicas do óleo de palma e os valores de referência recomendados pela ANVISA.

Tabela 2. 4. Características Físico-Químicas do Óleo de Palma.

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

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

2.1.2 - Óleo de Burití (*Mauritia flexuosa* L).

Em função das condições edafoclimáticas diversificadas e a grande extensão territorial, o Brasil tem diversas espécies vegetais pouco conhecidas e que poderiam ser incorporadas na alimentação como fonte de energia, proteínas, sais minerais e vitaminas, além de algumas serem fornecedoras de substâncias nutracêuticas (FRANÇA *et al.*, 1999). Apesar dessa potencialidade, toda essa diversidade ainda tem sido pouco explorada ou aproveitada de maneira racional devido à falta de estudos e pesquisas que precisam ser feitos para que sejam conhecidos os conteúdos orgânicos e minerais e que servirão de base para direcionar a utilização (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003).

Dentre estas as inúmeras palmeiras nativas com potencial econômico destaca-se, o burití, não somente por ser a mais alta, mas pela estética e grande utilidade. Das 11 espécies disseminadas no Brasil, as duas mais importantes são *Mauritia flexuosa* L. e *Mauritia vinifera* Mart. (TAVARES *et al.*, 1990). O buritizeiro é uma planta da família das palmáceas, sub-família Lepidocaridae, de grande porte e folhas dispostas em leques, ocorrendo tipicamente em pequenos bosques mono-específicos chamados de buritizais, sua distribuição no Brasil se dá nas regiões Norte, Nordeste e Central do Brasil. Frutifica de dezembro a junho, com uma produção de dois a cinco mil frutos por árvore (LOUREIRO, 2006).

O fruto burití é elipsóide, castanho vináceo, coberto com escamas de coloração castanho-avermelhada, com 4 a 7 cm de comprimento, 3 a 5 cm de diâmetro, peso que varia de 25 g a 40 g cada um; polpa alaranjada, carnosa, oleaginosa; semente oval e global (MARIATH *et al.*, 1989).

O burití atinge mais de 15m de altura, o diâmetro do caule é cerca de 0,50m e quando adulta possui 20 a 30 folhas palmadas, eretas, dispostas quase sempre em leque. Cada palmeira pode produzir entre 150 e 200 kg de frutos/safra, além disso, possuem grande utilização na culinária regional, no preparo de doces e geleias e na extração de óleo, rico em vitamina A (CALBO e MORAES, 1997; MARTIN, 1990; MARIATH *et al.*, 1989; ALMEIDA e SILVA, 1994).

Os frutos jovens possuem escamas com coloração marrom-clara. Os maduros, com escamas escuras, quase negras, caem do cacho de outubro a março e devem ser coletados do chão. Logo que caem da árvore apresentam escamas muito aderentes à polpa dura. Como o burití é do tipo de área úmida, é típico na região, deixar os frutos na lagoa para amolecer a polpa. Como nem sempre se dispõe desse ambiente, deve-se

coletá-los, lavá-los bem e colocá-los em vasilhames com água. Outra técnica é colocar os frutos em sacos plásticos, sem água, amarrá-los e deixá-los em ambiente fechado (ALMEIDA *et al.* .1998).

2.1.2.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Buriti.

Embora pouco se saiba sobre a composição do buriti, o seu caráter oleaginoso gerou a possibilidade de pesquisadores estudarem mais sobre técnicas de extração desse óleo e sua composição. Segundo Albuquerque *et al.* (2003), o óleo do buriti é basicamente composto de tocoferol, carotenóides e em maiores quantidades ácidos graxos de cadeia longa, sendo 18% de ácido palmítico (ácido graxo saturado - AGS) e 75% de ácido oléico (ácido graxo monoinsaturado - AGMI). Os autores também relatam que o processo de formação da molécula do óleo de buriti é muito similar ao da treonina, que tem uma ação contra lipoproteínas de baixa densidade (LDL), dessa forma pode-se associar a utilização do óleo de buriti para esta finalidade. Garcia-Quiroz *et al.* (2003) obteve a seguinte composição do óleo de buriti (Tabela 2.5), através de extração supercrítica com CO₂.

Tabela 2. 5. Composição do óleo extraído da polpa e da casca do Buriti, com CO₂ supercrítico.

Referências	Unidades	Valores
Carotenóides	ppm	$(1043 \pm 8) \cdot 10^1$
Tocoferóis	ppm	$(19,6 \pm 1) \cdot 10^3$
Ácido Palmítico	%	17,34
Ácido Oléico	%	78,73
Ácido Linoléico	%	3,93

Fonte: GARCIA-QUIROZ *et al.* (2003).

A composição em ácidos graxos, assim como as características físico-químicas do óleo de buriti, tomando como referências os valores encontrados por Arellano *et al.* (1995), Albuquerque *et al.*, 2005, Cunha *et al.* (2009) e Distrion (2009), estão mostradas nas Tabelas 2.6 e 2.7.

Tabela 2. 6. Composição em ácidos graxos do óleo de Buriti.

Ácido graxo	Valores [%]
Palmítico	19.5
Estearico	1.8
Oléico	73.7
Linoléico	2.3
Linolênico	1.7
Saturados	21.3
Monoinsaturados	73,7
Polinsaturados	4,0

Fonte: ARELLANO *et al.* (1995).

Tabela 2. 7. Características físico-químicas do óleo de Buriti.

Referências	Unidades	Valores
Massa específica	g/cm ³	0,86
Ponto de Fusão	°C	30-40
Ponto de Ebulição	°C	>200
Índice de Refração		1, 468
Viscosidade	CTS	46,62
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	77, 2
Índice de acidez	mg KOH/g	12, 084
Índice de Saponificação	mg KOH/g	191
Índice de Peróxido		<10
Índice de Matéria Insaponificável		3,39

Fonte: DISTRION. (2009), CUNHA *et al.* (2009) e ALBUQUERQUE *et al.* (2005)

2.1.3 -Óleo de Andiroba (*Carapaguianensis Aubl*).

A busca de alternativas para promover a exploração renovável e preservação da Floresta Amazônica e sua grande biodiversidade é um empreendimento de interesse mundial. A exploração comercial das sementes oleaginosas das espécies amazônicas parece ser uma das alternativas atrativas deste comercio. Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), andiroba (*Carapa guianensis*), babaçu (*Orbignya spp.*), Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), murumuru (*Astrocaryum murumuru*), buriti (*Mauritia flexuosa*), maracujá (*Passiflora spp.*), e ucuúba (*Virola sebifera*) são exemplos representativos das muitas espécies vegetais amazônicas de importância econômica, visto que os seus óleos e gorduras tem encontrado várias aplicações (SARAIVA, 2009).

Dentre estas oleaginosas destaca-se a carapa guianensis Aubl, conhecida como "andiroba", a qual é uma árvore alta que cresce na América do Sul e Central, principalmente na bacia do Rio Amazonas. A espécie tem sido descrita como uma boa fonte de madeira e é, portanto, uma boa opção para reflorestamento (TAPPIN, 2008). A

andiroba é encontrada com abundância em toda bacia amazônica e nos solos úmidos entre o Amapá, Pará e Bahia, devido à peculiaridade de possuir um gosto amargo, afasta qualquer espécie de predador em sua região (VASQUEZ, 1990). Dentre os cinco estados Amazônicos onde ocorre a *Carapa guianensis* Aubl, segundo dados do IBGE (1973 a 1993), somente o Maranhão, o Pará e o Amapá são expressivos quanto ao extrativismo de semente e produção do óleo de andiroba (LEITE, 1997).

2.1.3.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Andiroba.

As árvores de andiroba, em geral mais frequentemente encontradas alcançam de 25 a 35 metros de altura por 45 a 90 centímetros de diâmetro, apresentam casca marrom ou rosada, às vezes cinzenta ou negra e folhas muito grandes. Na sua fenologia elas florescem de setembro a dezembro, as sementes caem em novembro/dezembro, onde normalmente em cada cacho estão em número de 7 a 9 sementes, geralmente são grossas e poligonais, chatas na parte interna e convexa na externa, casca lisa, um pouco esponjosa, cor Havana, recoberto uma massa branca, levemente rosada, compacta, mas pouco dura e oleosa (RIZZINI, 1978). Tem a característica de apodrecer com facilidade, sendo necessário conservá-las dentro da água ou fervê-las com posterior secagem. O peso médio de cada semente é de 21 g sendo 26 % de casca e 74 % de amêndoa (PINTO, 1956).

Quanto à composição química do óleo da semente da *carapa guianensis* este é caracterizado pela presença de diversos ácidos graxos, dentre os quais estão: ácidos graxos mirístico, palmítico, ácido linoleico, oleico, esteárico e araquidônico, entre outros (PEREIRA *et al.*, 1999), conforme mostrado na Tabela 2.8.

Tabela 2. 8. Composição em ácidos graxos do óleo de andiroba.

Ácidos Graxos	Átomos de carbono	Concentração (%)
Mirístico	14:00	0,33
Palmítico	16:00	28,03
Esteárico	18:00	8,69
Oléico	18:10	49,08
Linoléico	18:20	11,03
Linolênico	18:30	1,35
Araquídico	20:00	0,22
Behênico	22:00	0,34

Fonte: AMAZON OIL INDUSTRY.

Quanto às propriedades físico-químicas do óleo da semente da *carapa guianensis* estas estão representadas na Tabela 2.9.

Tabela 2. 9. Propriedades físico-químicas do óleo de Andiroba.

Referências	Unidades	Valores
Ácidos Graxos Livres	%	18,6
Índice de Refração	-	50
Índice de Saponificação	mg KOH/g	197-205
Viscosidade cinemática	Cst.	38,4
Índice de Acidez	mg KOH/g	15-20
Densidade	g/ml	0,98

Fonte: AMAZON OIL INDUSTRY.

2.1.4 Óleo de Girassol (*Helianthus annuus*).

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma das espécies mais antigas, esta espécie pertence à família compositae (Asteraceae) e ao gênero *Helianthus*. O cultivo do girassol data de 3000 aC, como indicado por evidências arqueológicas. O óleo extraído a partir das sementes é utilizado na área alimentícia e cosmética, como pomadas para cabelo. Sementes, pétalas e pólen são usados na preparação de maquiagem facial e corporal (SHAHIDI, 2005). As variedades que são cultivadas na Índia têm um elevado teor de óleo (46-51 %), enquanto que o teor na casca varia de 24,0 a 32,0 % (EARLE *et al.*, 1968). A casca possui 2,5 a 3,0 % de cera, que é composta de ésteres de cadeia longa, ácidos graxos livres e alcoóis. Embora a cera esteja presente em todas as partes da semente, um alto teor de cera é encontrado na porção da casca (MORRISON e ROBERTSON, 1981).

O óleo da semente de girassol representa até 80% de seu valor econômico. Os processos industriais para a produção de óleos consistem em quatro fases sucessivas: trituração, prensagem, extração do óleo residual com hexano e refino (ISOBE *et al.*, 1992 e ROSENTHAL *et al.*, 1996).

2.1.4.1 - Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Girassol.

Quanto à composição química do óleo da semente do girassol é caracterizado por uma elevada concentração de ácido linoleico, seguido por ácido oleico. Os ácidos graxos saturados (principalmente ácido palmítico e ácido esteárico) não constituem mais do que 15% dos ácidos graxos existente (SHAHIDI, 2005), conforme mostrado na Tabela 2.10.

Tabela 2. 10. Composição em ácidos graxos do óleo de girassol.

Ácidos Graxos	Átomos de Carbono	Valores (%)
Ácido Mirístico	14:00	0,10
Ácido Palmítico	16:00	6,30
Ácido Palmitoleico	16:10	0,10
Ácido Esteárico	18:00	5,10
Ácido Oléico	18:10	17,80
Ácido Linoleico	18:20	69,10
Ácido Linolênico	18:30	0,40
Ácido Araquídico	20:00	0,40
Ácido Gadoleico	20:10	0,10
Ácido Behênico	22:00	0,60

Fonte: SHAHIDI, (2005).

O óleo de girassol, como a maioria dos óleos vegetais, é composta principalmente por triacilgliceróis (98-99%), e uma pequena fração de fosfolípidios, tocoferóis, esteróis, e ceras (fração insaponificável). Suas características físico-químicas estão representadas na Tabela 2.11.

Tabela 2. 11. Propriedades físico-químicas do óleo de Girassol.

Referências	Unidades	Valores
Índice de refração	-	1,467 - 1,469
Índice de saponificação	mg KOH/g	188 – 194
Índice de acidez	mg KOH/g	3,24
Viscosidade cinemática	Cst.	30,80
Densidade	g/ml	0,915 – 0,920

Fonte: ANVISA, (2009).

2.1.5 Óleo de Soja.

A soja é uma das mais importantes oleaginosas no mundo, cujos teores de óleo e proteína nos grãos podem ultrapassar 20% e 40%, respectivamente (MIRANDA *et al.*, 2003). A soja é uma leguminosa de ciclo anual (90 a 160 dias) originária do extremo Oriente. Na China, a espécie é cultivada há milhares de anos. Originariamente, a soja é uma planta subtropical, mas, com o melhoramento genético, pode ser cultivada hoje até a latitude de 52° N. Na década de 20 no século passado, agricultores americanos iniciaram o cultivo da soja em larga escala para uso como insumo para ração animal (SILVA, 2010). Com o grande crescimento da produção de soja no Brasil, nas últimas décadas, houve uma elevação na produção de resíduos, a partir do consumo de

subprodutos (óleo residual, particulados sólido, entre outros) da soja, ocasionando um aumento da poluição ambiental em todas as regiões do Brasil.

Todos os dias esse resíduo é descartado, de forma errônea em pias e vasos sanitários, indo parar no sistema de esgoto. Isso se deve em grande parte a falta de informação da população ou a carência da disseminação de ideias ambientalistas. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o encarecimento do tratamento e ainda poluindo e desoxigenando a água (DIB, 2010).

Além disso, a presença do óleo residual, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

Neste contexto, a reciclagem de um modo geral, vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas ou devido aos danos ambientais. Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinada a fabricação de sabões (MITTELBAACH, 1988 e NETO *et al.*, 2000) e, em menor volume, à produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000, FERRARI; OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003).

2.1.5.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Soja.

O processo de fritura é definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220°C na presença de ar durante longos períodos de tempo (CVENGROS e CVENGROSOVA, 2004). Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo (COSTA *et al.*, 2000; CVENGROS e CVENGROSOVA, 2004) como : aumento da viscosidade; aumento do calor específico; diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto); mudança na tensão

superficial; mudança no aspecto (cor); aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres; odor desagradável (ranço); aumento da tendência do óleo em formar espuma (DIB, 2010). A Tabela 2.12 mostra algumas características do óleo de soja antes do processo de degradação.

Tabela 2. 12. Propriedades físico-químicas do óleo de Soja.

Referências	Unidades	Valores de
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 – 200
Viscosidade cinemática	Cst.	36,8
Densidade	g/ml	0,916 – 0,922
Índice de acidez	mg KOH/G	110 – 150
Índice de Refração	-	1,466 – 1,470

Fonte: ANVISA, 2009.

2.1.6 Sebo Bovino.

A matéria-prima mais comum para a produção de biodiesel é o óleo de soja, mas por causa da sua utilização como um óleo vegetal comestível, é relativamente caro. O sebo bovino é uma matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel. O sebo bovino é a gordura obtida no processamento de carnes de origem bovina, é, essencialmente um produto residual e produzido em larga escala. Torna desta forma o processo de produção de biodiesel mais barato do que com óleo de soja e óleos de outras commodities, caracterizando o processo como altamente viável economicamente (CLEMENTS, 1998 e 1999).

O sebo bovino é caracterizado como um material pastoso à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico. O sebo pode ser extraído de qualquer parte do animal. A qualidade do produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade nas etapas de processo e transporte (SILVA, 2010).

Dados do IBGE mostram que o Brasil é o país com maior rebanho bovino comercial do mundo e é o segundo maior produtor de carne bovina (IBGE, 2009). O processamento da carne bovina segue as seguintes etapas: após o abate, a carcaça do animal é levada ao frigorífico onde ocorre a separação das carnes para comercialização e das outras partes sem utilização direta (aparas, vísceras, ossos e resíduos). Estas são levadas para a trituração, onde o produto já triturado é carregado num digestor sob a temperatura de 120°C. Na etapa posterior, a fase líquida e a fase sólida são separadas; o

produto líquido então é conduzido a um clarificador onde se obtém o sebo bovino. Já o produto sólido é levado a um moinho para a fabricação de rações animais (SILVA, 2010).

2.1.6.1 Propriedades Físico-Químicas do Sebo Bovino.

Segundo Liu; Mcdonald e Wang (2010), em seus experimentos realizados, o sebo bovino utilizado continha o seguinte perfil de ácidos graxos (Tabela 2.13):

Tabela 2. 13. Composição em ácidos graxos do sebo bovino.

Substância	Átomos de Carbono	Concentração (%)
Ácido Mirístico	14:00	2,1
Ácido Miristoléico	14:10	0,5
Ácido Palmítico	16:00	22,3
Ácido Palmitoleico	16:10	1,8
Ácido Heptadecanóico	17:10	0,6
Ácido Esteárico	18:00	19,7
Ácido Oléico	18:10	48,4
Ácido Linoleico	18:20	2,6
Ácido Araquídico	20:00	0,30

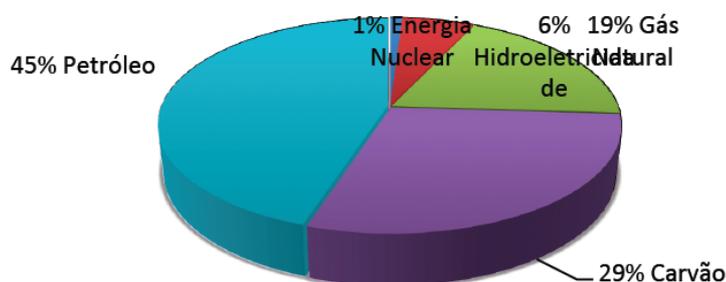
Fonte: LIU; MCDONALD; WANG, (2010).

Portanto, um valor médio de 864g/gmol, referentes ao peso molecular do sebo bovino.

2.2. PETRÓLEO, DERIVADOS E PANORAMA ENERGÉTICO

Particularmente no Brasil, a estrutura de consumo de energia se alterou mais profundamente a partir de 1979, devido a segunda grande alta no preço do petróleo, decorrente do início da guerra entre Irã e Iraque. Nessa época, o preço do petróleo rapidamente quadriplicou, provocando grande reflexo na economia mundial. Como consequência, a maioria dos países consumidores buscou a redução do consumo de petróleo com a sua substituição por outras fontes energéticas. As Figuras 2.1a e 2.1b obtidas a partir de dados publicados na British Petroleum Review of Energy World 2009, mostram a distribuição do consumo mundial de energia primária entre 1970 a 2010 (FARAH, 2012).

Meados da década de 1970 a 1980^a



Meados da década de 2000 a 2010^b

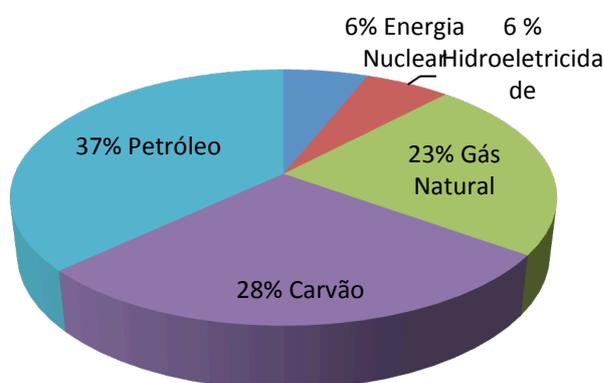


Figura 2. 1 - Evolução do consumo mundial de energia primária.
Fonte: British Petroleum Review of Energy World, (2009).

Particularmente no Brasil desde essa época até hoje buscou-se um equilíbrio na matriz energética, que registrava grande participação do petróleo, com 45% do total das fontes primárias de energia. Como cerca de 80% de consumo de petróleo era importado, visou-se ao aumento de sua produção interna, com grandes investimentos em exploração de petróleo, que resultou em descobertas na bacia de Campos/SP. Os aumentos da produção interna de petróleo, e de gás natural Figura 2.2 e Figura 2.3, refletiram o grande investimento feito pela Petrobrás na exploração e produção de petróleo. Nesta época racionalizou-se o uso do petróleo pela substituição por energias renováveis e outros combustíveis de origem vegetal, e por hidrelétricas (FARAH, 2012).

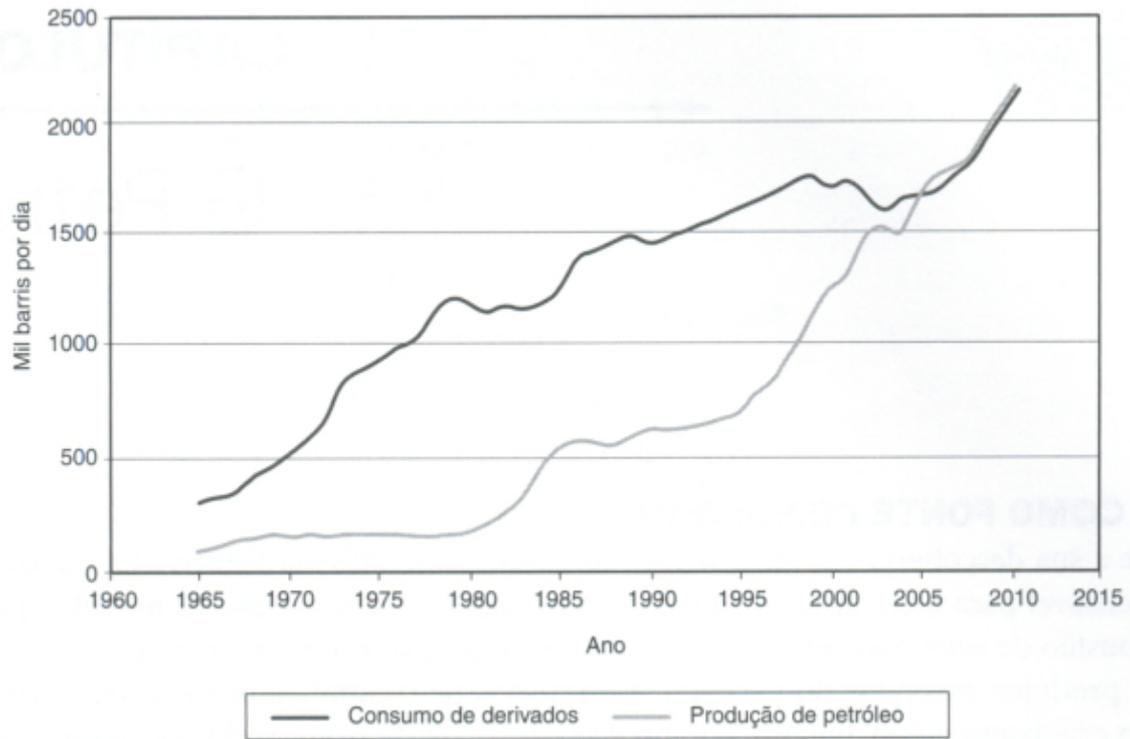


Figura 2. 2 - Produção de petróleo nacional e consumo de derivados no Brasil 1967 – 2010.

Fonte: British Petroleum review of Energy World, (2011).

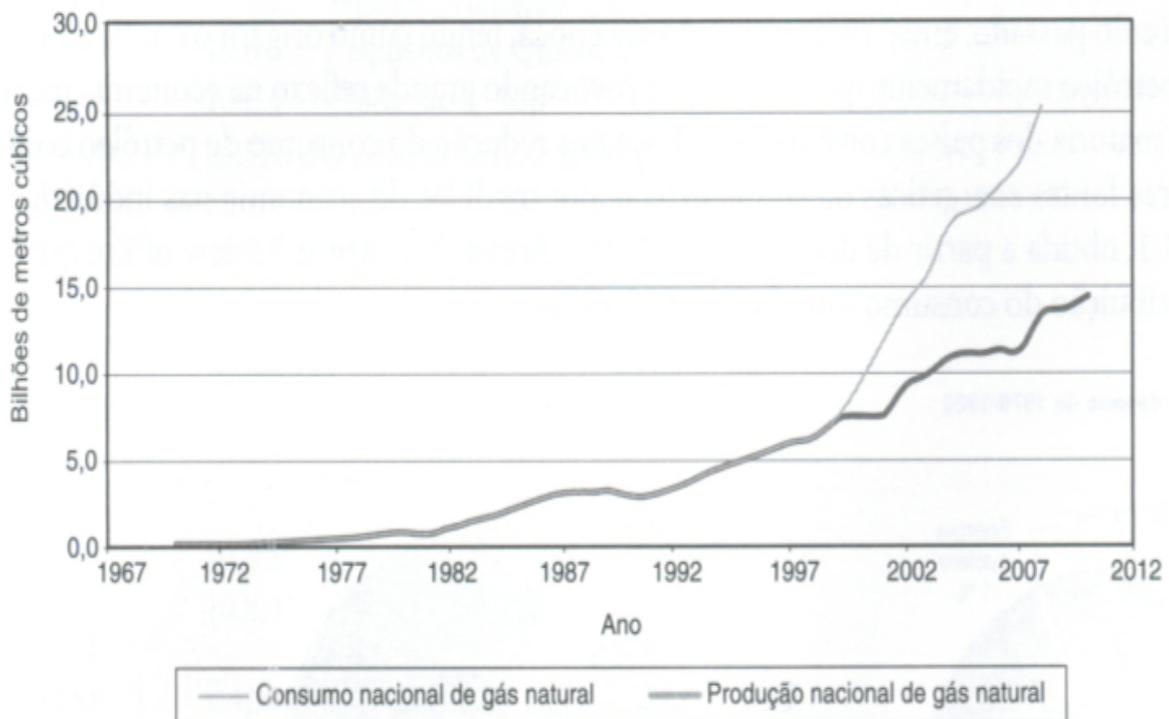


Figura 2. 3 - Evolução da produção e consumo de gás natural no Brasil 1970 – 2010.

Fonte: British Petroleum review of Energy World (2011).

O Brasil hoje possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado com 45,3% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar. As usinas hidrelétricas são responsáveis pela geração de mais de 75% da eletricidade do País. Vale lembrar que a matriz energética mundial é composta por 13% de fontes renováveis no caso de Países industrializados, caindo para 6% entre as nações em desenvolvimento (<http://www.brasil.gov.br/cop/panorama/matriz-energetica>).

Atualmente o Brasil também se tornou o quarto no mundo que mais aumentou o seu volume de reservas de petróleo entre 2000 e 2010, as quais cresceram significativamente a partir de 2006, atingindo-se a autossuficiência neste ano, sendo as reservas comprovadas na época entorno de 14,2 bilhões de barris, as quais foram aumentadas para 26 bilhões de barris com a descoberta do pré-sal, correspondendo a 2% das reservas mundiais de petróleo. A Figura 2.4 representa a matriz energética brasileira no ano de 2006 (FARAH, 2012).

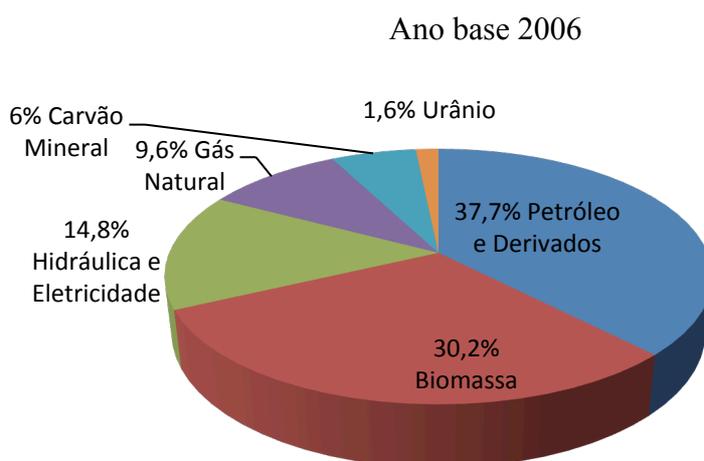


Figura 2. 4 - Balanço Energético Nacional.
Fonte: MME – (2007).

2.2.1. Petróleo e o Consumo de Seus Derivados.

O petróleo é um combustível fóssil não renovável que corresponde a 37% do total do consumo energético brasileiro, utilizado como fonte de energia e como matéria-prima para a indústria petroquímica. O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos (83 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio), tendo também produtos como o nitrogênio (0 a 0,5%), enxofre (0 a 6%) e oxigênio (0 a 3,5%)

(LOVÓN, 2009). Os hidrocarbonetos estão presentes no petróleo na forma de parafinas, naftênicos e aromáticos; incluindo também as olefinas obtidas como produto da desidrogenação de parafinas e naftênicos (LOVÓN, 2009), os quais constituem os derivados ou faixas de corte do petróleo (GLP, gasolina, QAV, diesel, lubrificantes, gasóleos etc...). Na mistura, a proporção destes hidrocarbonetos e das impurezas é variável, dependendo da região de extração do petróleo bruto.

A evolução do consumo dos derivados de petróleo está diretamente ligada à produção dos mesmos, a Figura 2.5 mostra o retrato da produção de derivados de petróleo segundo o Anuário Estatístico 2010 divulgado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (FARAH, 2012).

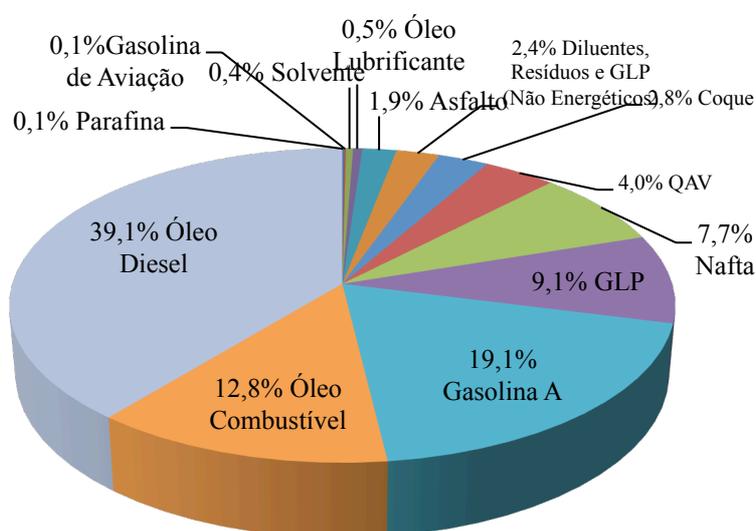


Figura 2. 5. Produção de derivados no Brasil – percentual em relação ao petróleo.
Fonte: Anuário Estatístico ANP, (2010).

A evolução histórica do consumo dos derivados de petróleo e etanol no Brasil entre 1970 e 2010 é mostrada na Figura 2.6, onde se verificam o aumento do consumo de óleo diesel, GLP e etanol e redução da gasolina automotiva e do óleo combustível (FARAH, 2012).

Apesar da redução referente à gasolina em relação aos combustíveis citados, as vendas nacionais dos principais derivados de petróleo pelas distribuidoras registraram, em 2010, alta de 11,4 % se comparadas a 2009, atingindo 102,9 milhões de m³. Seguiu a mesma tendência às vendas de gasolina c, gasolina de aviação, GLP, óleo diesel e querosene de aviação (QAV) cujo aumento foi de 17,5 %, 11,3 %, 3,7 %, 11,2 % e 15,1 % respectivamente. Em relação ao óleo diesel as vendas alcançaram 49,2 milhões de

m³, volume correspondente a 47,9 % do total de vendas de derivados de petróleo no Brasil. Onde todas as regiões registraram alta nas vendas de óleo diesel, sendo a maior obtida pela região Norte (91,3 %), que concentrou 9,9 % das vendas desse derivado. Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste responderam, por 15,7 %, 43,8 %, 19,2 % e 11,4 % das vendas (ANUÁRIO ANP, 2011).

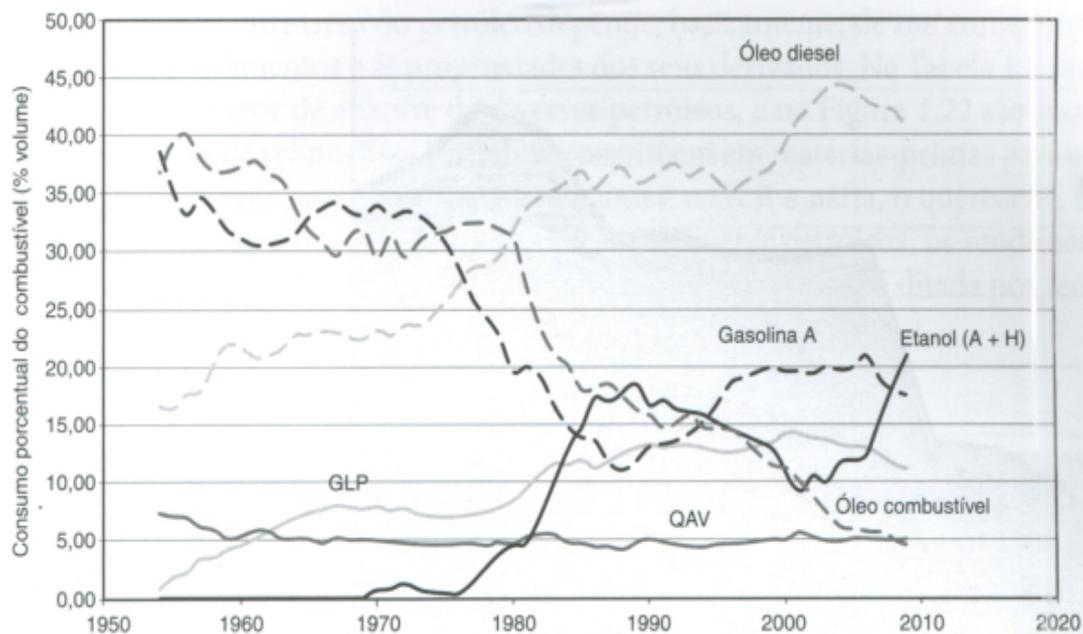


Figura 2. 6 - Evolução do consumo brasileiro de combustíveis e etanol entre 1970 a 2010.

Fonte: ANP (2010).

Para o abastecimento do mercado de derivados utilizam-se, comercialmente, a importação e exportação desses produtos. No Brasil, via de regra, os derivados normalmente importados em maiores quantidades são o óleo diesel, GLP, a nafta e o coque, e os derivados normalmente exportados em maiores quantidades são a gasolina e o óleo combustível industrial e marítimo Figura 2.7, devido às características da matriz energética brasileira (FARAH, 2012).

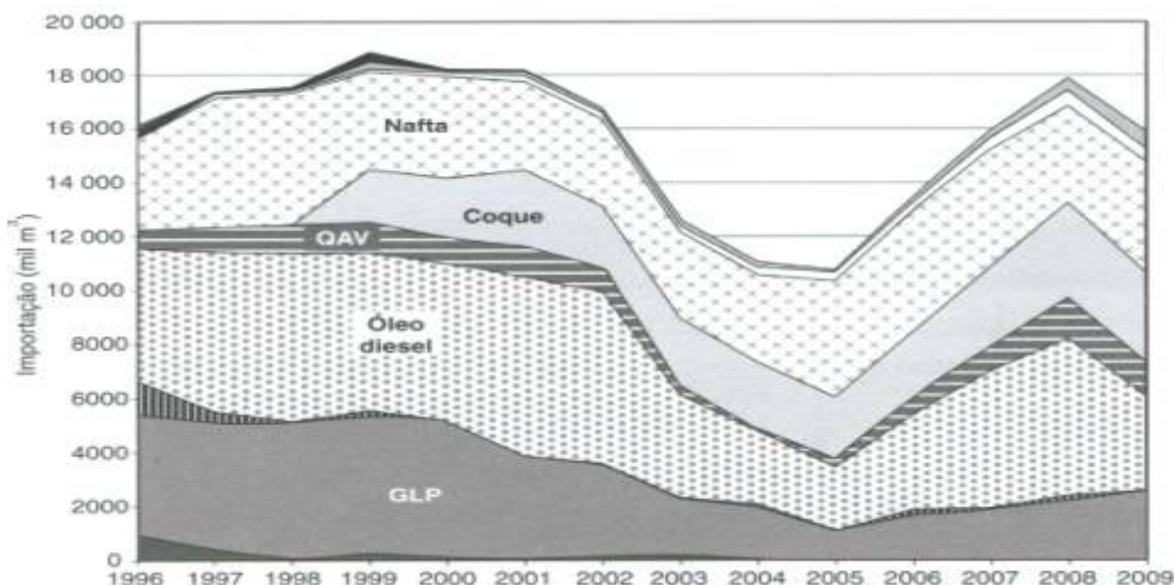


Figura 2. 7 - Importações brasileiras de derivados de petróleo.
 Fonte: ANP, Anuário Estatístico (2010).

2.2.2 Produção de Derivados do Petróleo.

Objetivando-se desenvolver o presente estudo e com base em dados encontrados na literatura no que tange a similaridade dos produtos obtidos após processo de craqueamento e destilação do petróleo e de triglicerídeos constituinte majoritário de óleos vegetais e gorduras. Neste subitem será abordado o processo de produção ou refino (separação) de derivados do petróleo, assim como algumas das características destes combustíveis.

Numerosos são os processos de refino utilizados para a produção de derivados (GLP, gasolina, querosene/QAV e iluminação, diesel, lubrificantes, coque etc...) (FARAH, 2012), os quais constituem a separação destes insumos, via processos físico-químicos, os quais são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais. Em princípio, as operações de uma refinaria incluem cinco categorias: (1) as operações topping (ou separação de hidrocarbonetos), a qual se trata da separação em diferentes grupos ou frações de hidrocarbonetos (fração de corte), sendo a unidade topping mais comum à destilação. (2) O craqueamento térmico ou catalítico, o qual envolve a quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores. (3) A combinação de hidrocarbonetos, a qual envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido. (4) Rearranjo de hidrocarbonetos,

onde há alteração da estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono. E por último (5) tratamento e blending, os quais envolve o processamento de derivados para remoção de impurezas (componentes indesejáveis nos combustíveis) através de tratamentos termoquímicos e a formação de blending para a obtenção de um produto final (SZKLO, 2008).

2.2.2.1. Destilação

Uma das mais importantes operações da refinaria é a destilação inicial do petróleo, com a subsequente separação das frações de corte (SZKLO, 2008). A destilação é uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido - vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor). Em uma coluna de destilação, os componentes mais voláteis são removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2002).

Treybal (1968) define a destilação como um método para separar componentes de uma solução, depende da distribuição das substâncias entre uma fase de gás e um líquido, e aplica-se a casos em que todos os componentes se encontram presentes em ambas as fases.

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

As operações de transferência de massa como a destilação são caracterizadas pela transferência de um componente da mistura através de outro em escala molecular.

Esse fenômeno deve-se à diferença de concentração entre as fases, (gradiente de concentração), de forma que essa transferência de massa será tanto maior quanto maior for a diferença entre o ponto de maior concentração e o de menor concentração, originando a força motriz de separação (MAYER, 2010).

As aplicações da destilação têm a mais ampla diversidade. O petróleo, por exemplo, como citado anteriormente é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são processadas posteriormente em produtos acabados e a destilação é frequentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais (FOUST, 2011).

Os processos de transferência de massa são classificados em quatro grupos: 1) contato direto de duas fases imiscíveis; 2) fases separadas por uma membrana; 3) contato direto de fases miscíveis; 4) uso de fenômenos de superfície (TREYBAL, 1968; WELTY, 2007).

Tais dispositivos devem promover um contato íntimo entre as duas fases, podendo ser de quatro tipos principais: torres de pulverização (*spray towers*); torres de borbulhamento (*bubble towers*); torres de recheio ou empacotadas (*packed towers*) e torres de pratos (*plate towers*) (WELTY, 2007). Esses dispositivos são utilizados preferencialmente em operações de destilação e de absorção, sendo que na destilação utilizam-se as torres de pratos ou de recheio.

2.2.2.1.1 Tipos de destilação.

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

- Destilação Instantânea de Equilíbrio.

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

- Destilação Simples.

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

- Destilação Por Arraste a Vapor.

Em geral a destilação por arraste a vapor é aplicada no fracionamento e ou purificação de misturas líquidas constituídas por espécies químicas cuja temperatura de ebulição é elevada, sendo as espécies químicas minoritárias solúveis em vapor d'água. Nesse sentido deseja-se na destilação por arraste a vapor a remoção das espécies químicas minoritárias através da adição de vapor d'água. A destilação por arraste a vapor é utilizada na purificação de misturas líquidas homogêneas.

- Destilação Fracionada.

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

mais próximos forem os pontos de ebulição dos líquidos, menor o grau de pureza das frações destiladas (PERRY, 2008).

A eficiência de uma coluna de fracionamento depende do seu comprimento e do seu empacotamento. Para colunas com o mesmo comprimento, a eficiência aumenta com a área superficial e a capacidade térmica do material de empacotamento. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura, maior deve ser a eficiência da coluna, dependendo também, da intensidade do aquecimento do balão e da velocidade com que o líquido é destilado. Para um bom fracionamento é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo (razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo). Para evitar perda de eficiência da coluna costuma-se isolá-la do ambiente com lã de vidro, barbante, algodão, etc. (STEFANI, 1976). Segundo Ferreira (2009), os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização – condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final.

Quanto às colunas vazias as características favoráveis das mesmas são que elas oferecem uma baixa retenção de líquido (*hold-up*) e uma pequena queda de pressão. Nesse tipo de coluna as trocas acontecem entre o vapor e o filme de líquido descendente pelas paredes. Cita-se como exemplo a coluna tipo *Vigreux*, (Figura 2.8) desenvolvida pelo hialotécnico francês Henri Vigreux em 1904 (SELLA, 2008), que consiste na presença, em intervalos regulares, de dois grupos de quatro endentações que apontam para o centro e para baixo (Figura 2.8), o que aumenta em muito a superfície interna de contato, sem aumentar a altura da coluna.

Carney (1949) cita que, do ponto de vista da fácil operação, fácil construção, eficiência relativa e carga (*load* ou *throughput* ou *boil-put rate* – volume de material ascendente à cabeça da coluna por unidade de tempo ou soma das vazões de destilado e refluxo), a coluna do tipo *Vigreux* é mais prática dentre as colunas vazias avaliadas pelo autor. Segundo o mesmo, esse tipo de coluna apresenta algumas características funcionais importantes a serem destacadas:

1. O número de pratos teóricos obtidos pela coluna vigreux mantém-se constante para extensas faixas de carga desenvolvida pelo destilador;
2. Um aumento no diâmetro da coluna é acompanhado de uma diminuição da eficiência (aumento da altura equivalente a um prato teórico – AETP), para amplos valores de carga;
3. Para uma determinada carga, um aumento na altura da coluna vigreux diminui sua eficiência (aumento da AETP). Se a carga for aumentada (10 vezes), mantendo-se o mesmo diâmetro, observa-se o mesmo comportamento, porém com eficiências pronunciadamente menores (AETP maior).



Figura 2. 8. Coluna do tipo *vigreux*.
Fonte: Autor.

Além disso, uma coluna desse tipo tem a vantagem de promover uma redistribuição de líquido das paredes para o centro, incrementando a eficiência de separação, medida em *AETP*, em relação a um tubo vazio.

2.2.2.2. Craqueamento Catalítico Fluido (FCC).

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) ocupa papel de destaque no refino por sua atratividade à elevada produção de frações leves a partir de frações pesadas, o que lhe confere grande rentabilidade. A carga do processo depende do tipo de petróleo, pode ser gasóleo de vácuo ou resíduo atmosférico, os quais são transformados em frações mais leves do que a carga inicial, como o GLP, a nafta e o óleo leve de reciclo (FARAH, 2012). A carga do craqueamento catalítico é normalmente constituída

de gasóleos leves e pesados da unidade de destilação atmosférica. Uma informação importante a ser seguida é que, quanto mais parafínica for à carga, mais fácil será o craqueamento, uma vez que dificilmente neste processo são quebrados os anéis aromáticos dos compostos que compõe a carga de FCC (SZKLO, 2008).

As frações do processo de craqueamento catalítico são constituídas por hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), naftênicos, olefínicos (normais, ramificados, mono e di) e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos. Por conter hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos ramificados, a nafta de craqueamento apresenta ótima qualidade antidetonante. No entanto, sua estabilidade pode ser comprometida pela presença de diolefínicos (FARAH, 2012). As Tabelas 2.14 e 2.15 mostram algumas características desses hidrocarbonetos.

Tabela 2. 14. Principais famílias de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.

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

Fonte: FARAH, (2012).

Tabela 2.15. Características de hidrocarbonetos obtidas no processo de produção e refino.

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

Fonte: FARAH, (2012).

2.2.3. Parâmetros de Caracterização.

2.2.3.1. Curvas de Destilação.

Cada petróleo tem uma curva de destilação. Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será a temperatura de ebulição. A metodologia da temperatura do ponto de bolha (TPB) possibilita a descrição das curvas de temperatura de ebulição (Figura 2.9) obtidas por acumulação da massa ou volume da fração do destilado num processo de destilação simples (batelada). A curva construída é dependente da volatilidade dos compostos constituintes da mistura e é o método comumente utilizado para a caracterização do óleo cru da extração do petróleo e possibilita a predição das frações de petróleo possíveis para cada tipo de óleo (WIGGERS, 2009).

O método do TPB corresponde à metodologia descrita por ASTM D2892 (American Society of Testing and Material, 1999), a qual pode ser usada para análise de misturas de hidrocarbonetos, incluindo óleo cru, condensados e frações de petróleo. A destilação é realizada a pressão atmosférica a partir da temperatura de ebulição inicial

até o momento em que não há mais incremento de temperatura do vapor. A curva resultante desse processo é dependente do tipo e da quantidade de hidrocarbonetos presentes na mistura analisada (WIGGERS, 2009).

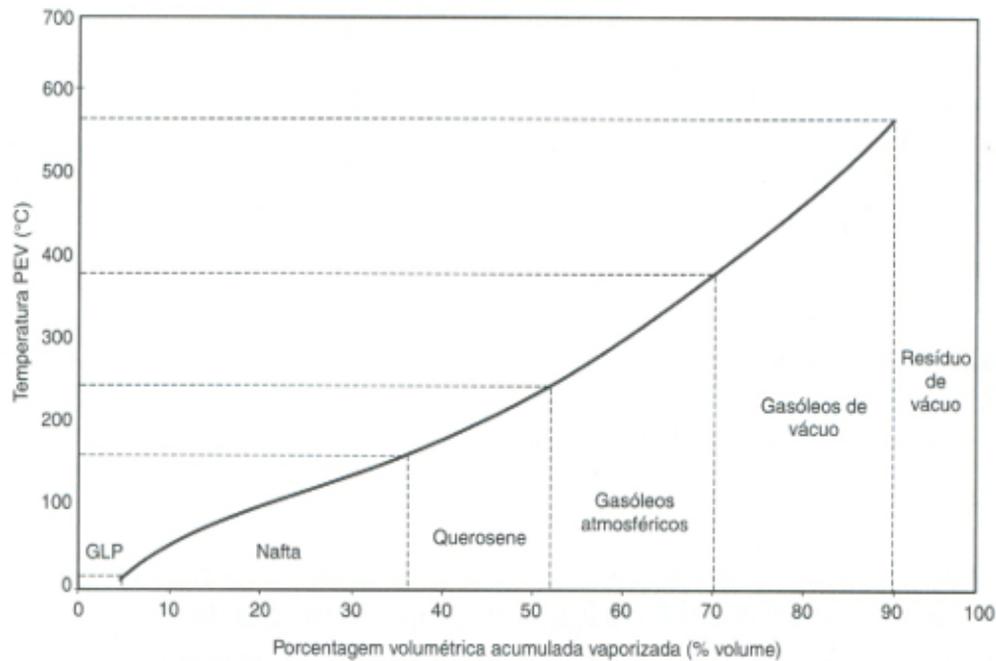


Figura 2. 9 - Definição dos rendimentos das frações básicas de refino.
Fonte: FARAH, (2012).

2.2.3.2. Frações (ou cortes).

As frações ou cortes na curva de destilação representam os grupos de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura. Pode-se enfatizar que, quando comparamos dois petróleos diferentes, para uma mesma especificação de produto final (ou um mesmo perfil de destilação), o que muda não é a temperatura de corte, mas sim quanto de cada produto se obtém nas faixas de corte predeterminadas (Tabela 2.16).

Tabela 2. 16. Derivados de petróleo e típicas faixas de corte.

Fração	T _{EB} (°C)	Composição	Usos
Gás residual	< 40	C ₁ – C ₂	Gás combustível
GLP		C ₃ – C ₄	Gás combustível, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível, solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduos	> 500	C ₃₈ ⁺	Asfaltos, piches, impermeabilizantes.

Fonte: SZKLO, (2008)

T_{EB} – Temperatura de ebulição.

2.2.4 Derivados do Petróleo.

2.2.4.1. Gasolina.

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos na faixa de C₅ – C₁₀, com massa molar que varia tipicamente ao redor de 100 g/gmol. Esta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO, 2012).

Originalmente, a gasolina era um subproduto da indústria de refino do petróleo, que estava interessada principalmente no querosene. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi vista como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: calor de combustão por unidade de massa e volume (responsável pelo movimento do motor), alta volatilidade (mistura-se facilmente com o ar, gerando uma mistura muito inflamável), calor latente de vaporização (quantidade de calor que deve ser fornecida ao líquido para vaporizá-lo), ponto de ignição, estabilidade química, resistência à compressão e segurança (PETRUS e NOORDERMEER, 2006).

A gasolina é o combustível para motores de veículos mais utilizados (HOCHHAUSER, 2004). Tal como acontece com o diesel a qualidade da gasolina também é avaliada por métodos de teste ASTM. A qualidade do combustível gasolina é medida por meio de parâmetros semelhantes aos dos combustíveis diesel. A qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante (ASTM D 4814-04a, 2005). Bonfá *et al.*, (2012) define número de octano como propriedade da gasolina que indica a qual limite máximo

a mistura vapor de combustível-ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea, ou seja, sem que a mistura entre em combustão antes da centelha da vela de ignição.

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

A Tabela 2.17 mostra especificações das propriedades físico-químicas estabelecidos pela Resolução da ANP N° 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011.

Tabela 2.17. Propriedades físico-químicas da gasolina.

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

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

2.2.4.2. Querosene.

O querosene é definido como um derivado de petróleo de faixa de ebulição compreendida entre 150 a 300 °C, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, utilizado em turbinas aeronáuticas. No passado, em outros países, a nafta chegou a ser utilizada como fração básica para a produção de combustível para turbinas aeronáuticas, porém foi substituída pelo querosene devido a

grande demanda de nafta para a indústria automotiva, a sua maior pressão e a sua relativamente baixa densidade, o que exige maiores volumes para um mesmo fornecimento de energia (FARAH, 2012)..

Presentemente o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exigem que o combustível adequado apresente facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, facilidade de reacendimento em elevas altitudes, combustão limpa, com baixa emissão de energia radiante e reduzida tendência a formação de depósitos. Essas características levam a escolha do querosene, com faixa de ebulição intermediária a da gasolina e a do óleo diesel, como combustível ideal para jatos (FARAH, 2012)..

O querosene é uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de C₉ – C₁₅, em geral, cujo limite inferior é controlado pelo seu ponto de fulgor. A faixa superior (hidrocarbonetos mais pesados) é limitada por propriedades, como o ponto de congelamento, o ponto de fuligem, o teor de aromáticos, e a estabilidade (FARAH, 2012).

A faixa de composição e porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos presentes no querosene obtido por destilação direta está mostrada na Tabela 2.18.

Tabela 2. 18. Composição do querosene em hidrocarbonetos.

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

Fonte: FARAH, (2012).

2.2.4.3. Diesel.

O óleo diesel ocupa o segundo lugar no uso como combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina, (HOCHHAUSER, 2004). A qualidade do combustível diesel é avaliada por medição de diferentes propriedades relacionadas ao manuseio e armazenamento, segurança, ignição e de combustão, e o desempenho do motor (ASTM D 975 -04c, 2005; BAHADUR, 1994; HOCHHAUSER, 2004). Estes testes são descritos na norma ASTM D975. A Tabela 2.19 apresenta algumas das principais exigências para o diesel N^o. 2 a partir de ambas as normas ASTM e ANP. As propriedades das frações pesadas de óleos de pirólise a partir de triacilglicerois, tanto

com e sem catalisadores foram investigados e comparados com as especificações dos combustíveis diesel (AGRA *et al*, 1992;. BOOCOCK *et al*, 1992a, b;. NIEHAUS *et al*, 1986;. SCHWAB *et al*, 1988;. STUMBORG *et al*, 1996). Estes óleos pirolíticos foram produzidas por craqueamento térmico direto (SCHWAB *et al*, 1988;. LIMA *et al*, 2004;. NIEHAUS *et al*, 1986), por hidroprocessamento com catalisadores do tipo metais de transição (CRAIG E COXWORTH, 1987;. STUMBORG *et al*, 1996), e por craqueamento catalítico com alumina ativada (BOOCOCKET *al.*, 1992b), hidróxido de potássio (AGRA *et al.*, 1992), com o carbonato de sódio (ZAHER E TAMAN, 1993), e óxido de cálcio (MEGAHED *et al.*, 2004).

O índice de cetano foi determinada para os produtos de pirólise do óleo de soja (LIMA *et al*, 2004;. NIEHAUS *et al*, 1986; SCHWAB *et al*, 1988), óleo de palma (LIMA *et al*, 2004) e óleo de mamona (LIMA *et al.*, 2004). O óleo de mamona foi o único óleo e cujo os produtos da pirólise apresentaram número de cetano menor do que o 40, como especificado pela ASTM. O número de cetano está relacionado com a quantidade de atraso de ignição ou a quantidade de tempo que leva para que a combustão comece depois de injetar o combustível. Curto atraso de ignição corresponde ao índice de cetano elevado, que indica uma boa combustão e qualidade de combustível.

A viscosidade do produto líquido orgânico também foi estudada (AGRA *et al*, 1992;. CRAIG E COXWORTH, 1987; LIMA *et al*, 2004;. NIEHAUS *et al*, 1986;. SCHWAB *et al*, 1988;. Stumborg *et al.*, 1996). Viscosidade, a resistência ao fluxo do combustível, é importante no desempenho da bomba e injetor de combustível. Se a viscosidade do combustível for demasiado elevada, então o combustível não atomizará adequadamente, resultando em desempenho insatisfatório do motor. Apenas dois dos seis estudos que determinaram os valores de viscosidade (NIEHAUS *et al.*, 1986;. SCHWAB *et al*, 1988) relataram que a viscosidade foi superior ao especificado de 4,0 mm/s² (4,0 cSt), no entanto, nestes casos, a viscosidade foi medida a uma temperatura levemente inferior de 37,8 ° C quando relacionada ao método do teste padrão de 40°C.

As propriedades de fluidez a frios produtos líquidos orgânicos também foram medidos (AGRA *et al*, 1992;. NIEHAUS *et al*, 1986; SCHWAB *et al*, 1988;. STUMBORG *et al*, 1996). Tal como no caso de biodiesel, as propriedades de fluidez a frio dos produtos líquidos orgânicos são pobres. As propriedades de fluidez a frio, tais como ponto de fluidez e ponto de névoa medem a capacidade de fluxo do combustível a baixas temperaturas através da avaliação da temperatura em que as ceras de cadeia longa ou parafinas começam a se formar. Estes compostos altamente viscosos podem

impedir o fluxo apropriado dos filtros de combustível. Esta propriedade é especialmente importante em climas com temperaturas ambientes frias. Pontos de névoa típicos variam de 21 -25 ° C e pontos de fluidez 4,4-28°C. Estes valores são significativamente mais elevados do que o ponto de fluidez e o ponto de névoa relatado para diesel nº 2 (GRABOSKI E MCCORMICK,1998).

Outras propriedades, a densidade específica (AGRA *et al*, 1992;. BOOCOCKET *al*, 1992a, b;. LIMA *et al*, 2004,.. STUMBORG *et al*, 1996), teor de cinzas (AGRA *et al*, 1992;. NIEHAUS *et al*, 1986;. SCHWABET *al*, 1988; STUMBORG *et al*, 1996), a corrosão (AGRA *et al*,1992; NIEHAUS *et al*, 1986;. SCHWAB *et al*, 1988;. STUMBORGET *al*, 1996), do resíduo de carbono (AGRA *et al*, 1992,.. SCHWABET *al.*, 1988), e água e sedimentos (SCHWAB *et al.*,1988; NIEHAUS *et al*, 1986).Os resultados mostram que estas propriedades geralmente estão dentro dos intervalos especificados para combustível diesel nº 2, independentemente de haver ou não um catalisador utilizado. Embora a lubricidade do combustível seja cada vez mais um parâmetro importante, como mostrado pela sua adição a ASTM padrões, nenhum desses estudos testou a capacidade de lubrificação do óleo pirolisado.

Tabela 2. 19. Propriedades físico-químicas do diesel.

Propriedades	Métodos (ASTM)	Unidade	Especificação nº 2 S10
Destilação T95 %	D 86	°C	282 – 338
Viscosidade a 40°C	D 445	mm ² /s	2 - 4,5
Resíduo de Carbono, dos 10% finais, Max.	D 524	% massa	0,35
Nº de Cetano, mín.	D 976-80	% massa	40
Ponto de Fulgor, mín.	D 92	°C	38
Cinzas, max.	D 482	% massa	0,01
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max.	D 130	-	1
Água e Sedimentos	D 2709	% volume	0,05
Enxofre total, Max.	D 129	mg/Kg (ppm)	10
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	D 6371	°C	0 a 12
Estabilidade à oxidação, max.	D 2274	Mg/100mL	2,5
Condutividade elétrica, mim.	D 2624	pS/m	25

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

A Tabela 2.20 mostra a caracterização em hidrocarbonetos, assim como a relação dos mesmos na qualidade da gasolina e do diesel derivados do petróleo.

Tabela 2. 20. Características dos hidrocarbonetos.

	Parafínicos	Isoparafina	Naftênico	Aromáticos
Densidade	baixa	Baixa	média	alta
Gasolina	ruim	Boa	média	muito boa
Diesel	bom	Médio	médio	ruim
Lubrificantes	ótimo	Bom	médio	ruim
Resistentes à oxidação	boa	Boa	boa	má

Fonte: FARAH, (2012) E THOMAS, (2004).

2.3. ROTAS TECNOLÓGICAS

2.3.1 Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.

O processo de craqueamento consiste na decomposição térmica de materiais orgânicos na presença de calor e ausência de ar. Este processo é usualmente utilizado na indústria petrolífera (decomposição do petróleo em constituintes ou derivados) e na produção de químicos. A decomposição térmica ou craqueamento é um método utilizado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos transformando moléculas de cadeias carbônicas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis constituintes do petróleo (SPEIGHT, 2008).

Os primeiros estudos realizados no Brasil apareceram no final da década de 70. É importante ressaltar que, em paralelo aos estudos referente a rota tecnológica de transesterificação, pesquisadores brasileiros, foram também trabalhando na rota tecnológica de pirólise de triglicéridos, sendo uma das grandes referências nacionais, os diversos estudos desenvolvidos no Instituto Militar de Engenharia (FRÉTY et al, 2011).

Anjos et al (1983), estudaram o craqueamento termocatalítico do óleo de soja, à pressão atmosférica, entre 300 e 500 ° C, utilização η -alumina e magnésio como catalisadores sendo estes representativos de catalisadores de caráter ácido e básico. Para isso foi utilizado óleo de soja na sua forma comercial.

Pode-se enfatizar também que nesta mesma década (80) a conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos via craqueamento foi um processo promissor para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos, compostos de misturas de hidrocarbonetos. Este processo apresenta uma vantagem importante, devido à semelhança da composição química destas misturas de hidrocarbonetos com daquelas provenientes dos derivados de petróleo. Tal fato, possibilitou utilizar a tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo (BENEDITO, 2000).

No craqueamento de óleos vegetais ou gorduras animais, com ou sem a presença de catalisador, as moléculas dos triacilglicerídeos decompõem-se em ácidos graxos, sendo que o subsequente craqueamento destes resulta em uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas similares aos derivados do petróleo (ACIKGOZ, ONAY, O; KOÇKAR, O. M., 2004).

Estudos realizados sobre o craqueamento revelaram que a reação de craqueamento pode ocorrer em duas etapas distintas e consecutivas. Na primeira etapa chamada de craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura e na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário (RIBEIRO, 2006).

Bottonet *et al.*, (2012) relatam que o uso do produto líquido orgânico (produto líquido craqueado) direto nos motores é visto como uma desvantagem do óleo derivado do craqueamento térmico devido ao elevado índice de acidez. Isto ocorre por razão da presença de ácidos graxos de cadeia curta. Neste contexto, demanda-se o uso de catalisadores a busca de implementar condições operacionais adequadas para garantir a redução do teor de ácidos para os níveis aceitáveis de qualidade destes biocombustíveis.

2.3.1.1. Craqueamento Térmico de Triglicerídeos.

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

Normalmente os estudos de craqueamento térmico têm sido realizados em reatores de batelada com temperatura na faixa de 300°C a 500°C a pressão atmosférica,

e os produtos líquidos e gasosos resultantes do processo são coletados e analisados (MAHER e BRESSLER, 2007).

Vários trabalhos de craqueamento térmico foram realizados usando diferentes tipos de matérias-primas como óleo de tungue (CHANG, WAN, 1947); óleo de pequi e babaçu (ALENCAR et. al., 1983); óleo de girassol e soja (SCHWAB et. al., 1988); óleo de canola (IDEM et. al., 1996); óleo da fruta de macaúba (FORTES et al, 1999); óleo de colza (SENSOZ et. al., 2000); óleo de mamona e palma (LIMA et. al., 2004); banha de porco (ADEBANJO et. al., 2005); óleo de canola (SADRAMELI et. al., 2006); óleo de palma (ROCHA et al, 2007) e sebo bovino, borra de soja, gordura de aves (SANTOS *et al.*, 2010).

Higman et al (1973) estudaram a degradação térmica de moléculas modelos como tripalmitina, triestearina e do óleo de soja, sendo os testes conduzidos a 400°C, sob atmosfera de nitrogênio. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectro de massas (CG/Massas). No caso da triestearina, os cromatogramas indicaram a formação de uma mistura de alcanos e alcenos especialmente C₁₇, C₁₆ e C₁₅ nas proporções de 36, 19 e 10%, respectivamente. Os resultados com a tripalmitina forneceram séries de alcanos e alcenos na faixa de C₇ a C₂₁, sendo que os hidrocarbonetos C₁₆ correspondiam a 26% da mistura. Os produtos do craqueamento do óleo de soja foram semelhantes ao da tripalmitina, entretanto com a predominância de alcenos e alcanos C₁₄, com 17 % do total. De modo geral constatou-se a presença das classes alcanos, alcenos e, em menores proporções, ácidos carboxílicos monoinsaturados e ácidos dicarboxílicos.

Alencar *et al* (1983) avaliaram por CG/Massas os produtos obtidos pela pirólise dos óleos de babaçu, pequi e palma, além do ácido oléico. Os testes foram conduzidos na faixa de 300 a 500 °C, sob pressão atmosférica. Os principais produtos do craqueamento dos óleos foram misturas de n-alcanos e 1-alcenos, o somatório do percentual desses hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos foi respectivamente de 94,46% para o óleo de babaçu, 68,20% para o óleo de pequi e 95,55% para o óleo de palma. As diferenças nos padrões dos produtos obtidos foram associadas com o conteúdo de ácidos graxos insaturados (principalmente o ácido oleico) nos óleos. Estes ácidos são mais suscetíveis à geração de moléculas mais voláteis do que os saturados homólogos. Os produtos obtidos na sua maioria foram alcanos e alcenos, com uma pequena quantidade de hidrocarbonetos cíclicos.

Posteriormente, Alencar *et. al.* (1988), a fim de investigar a influência da quantidade de ácidos graxos insaturados presentes nos triglicerídeos, comparou os produtos do craqueamento térmico do ácido esteárico com o ácido oleico, o qual é um derivado insaturado de ácido esteárico. Os principais produtos formados para o ácido esteárico foram n-alcenos e 1-alcenos e para o ácido oleico foram n-alcenos, 1-alcenos, ciclo-alcenos e ciclo-alcenos. Esses resultados demonstraram a participação ativa do centro de insaturação do ácido oleico, em reações secundárias de ciclização, na formação de produtos cíclicos, os quais não foram detectados no craqueamento térmico do ácido esteárico.

Idem *et. al.* (1996), estudaram o craqueamento térmico do óleo de canola, o qual foi realizado em um reator de leito fixo, na presença e ausência de vapor, com temperaturas variando entre 300°C a 500°C sobre pressão atmosférica. Os resultados de rendimento de conversão dos produtos, que variaram de 54% a 100%, foram fortemente dependentes das variáveis operacionais. Observou-se que altas temperaturas aumentam a taxa de conversão do óleo vegetal, favorecem a formação de produtos gasosos e hidrocarbonetos aromáticos e diminuem a formação de alcenos e alcenos. Assim sendo, as reações de descarbonilação, descarboxilação, clivagem da ligação carbono-carbono e eliminação de etileno, a qual resulta na formação de produtos gasosos, são fortemente endotérmicas.

Fortes e Baugh (1999) reportaram o comportamento da pirólise dos óleos de macaúba obtidos das partes do fruto (endocarpo mais mesocarpo e epicarpo), sendo os experimentos conduzidos em um pirolisador de filamento conectado diretamente a um CG-MS sob atmosfera de hélio e realizados em triplicata em faixas de temperaturas superiores as abordadas anteriormente (400 – 1000 °C). Os autores estudaram ainda a influência do tempo de craqueamento (10 ,20 e 30 s).

Lima *et. al.* (2004) realizaram o craqueamento térmico dos óleos de soja, mamona e dendê, a temperatura de 350°C a 400°C. Os produtos obtidos foram destilados e separados em frações, de acordo com a temperatura de destilação, o que possibilitou isolar as frações que apresentassem propriedades físico-químicas compatíveis com aquelas especificados para combustíveis baseados no petróleo. Os produtos do craqueamento do óleo de mamona apresentaram maior rendimento da fração pesada e maior percentual de ácidos graxos. A identificação dos diferentes produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico foi feita por CG-MS,

sendo identificados alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos, mas não foram detectados compostos aromáticos.

Fortes e Baugh (2004) estudaram a pirólise de óleos vegetais da árvore Macauba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) a partir de componentes da fruta o endocarpo em combinação com o mesocarpo, assim como o epicarpo foram investigados sob diferentes condições, sendo atmosfera de gás inerte (He) e atmosfera oxidativa [O₂/N₂ (1:1)]. Neste estudo avaliou-se também a influência do tempo reacional e da temperatura nestas condições. A pirólise dos dois óleos, sob atmosfera inerte e oxidativa, mostraram um perfil complexo com mais de 30 compostos detectados. Constatou-se também que os óleos sofreram um processo de pirólise parcial em graus diferentes, gerando rendimentos consideráveis de ácido carboxílico, aldeídos, álcoois, alcanos e alcadienos, sendo estes produtos detectados pela análise de GC/MS, técnica a qual mostrou ser uma excelente ferramenta analítica para estudar a influência de diferentes atmosferas, tempo e temperatura de pirólise na obtenção dos produtos craqueado e seus rendimentos, bem como para obter alguma informação sobre o mecanismo da pirólise do material em estudo sob diferentes condições.

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

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

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

diferentes pontos de ebulição para uma determinada faixa de temperatura para cada combustível.

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

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

2.3.1.2. Craqueamento Termocatalítico de Triglicerídeos.

O craqueamento termocatalítico, é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos, resultando em seletividade dos produtos de craqueamento. Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, sílica, alumina, e a mistura destes (VONGHIA *et al.*, 1995; KATIKANENI *et al.*, 1995; IDEM *et al.*, 1997; DANDIK, AKSOY, 1998; SANG *et al.*, 2003; MAHER e BRESSLER, 2007).

As zeólitas vêm sendo bastante estudadas como catalisadores na conversão de óleos vegetais ou gorduras em hidrocarbonetos. (DANDIK *et al.*, 1998; KATIKANENI

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

Entre as zeólitas utilizadas no craqueamento termo catalítico de biomassa se destaca a HZSM-5, a qual vem sendo empregada na conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos na faixa da gasolina. A HZSM-5, por apresentar elevada acidez (grande número de sítios ácidos de Brønsted e Lewis) acoplada à sua alta seletividade (relacionada a uma rede de canais internos com diâmetro bem definido), ocasiona a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e principalmente aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, comparáveis à fração da gasolina do petróleo (MAHER, BRESSLER, 2007; IDEM, R. O et. al., 1997).

Diferentes tipos de zeólitas têm sido estudadas na tentativa de minimizar a fração gasosa e maximizar a fração líquida. Uma das alternativas, são os catalisadores mesoporosos, como a MCM-41, o qual tem mostrado seletividade para a produção de olefinas C5. De um modo geral os catalisadores mesoporosos resultam em menor formação de produtos gasosos, entretanto mostra maior seletividade para a obtenção de hidrocarbonetos lineares da faixa de ponto de ebulição do óleo diesel em detrimento aos da gasolina (TAWAIQ et. al., 2003).

Catalisadores básicos também têm sido usados no craqueamento de óleos vegetais, tais como óxido de cálcio, magnésio e carbonato de sódio. Idem et. al. (1997) examinou como a basicidade dos catalisadores, MgO e CaO, afetava a distribuição dos produtos formados. Os resultados mostraram que a presença de centros básicos inibe a reação de craqueamento secundário e geram grande quantidade de óleo residual (PRADO, 2009).

Portanto, observa-se através dos estudos do craqueamento termo catalítico dos óleos vegetais, que o rendimento e a distribuição final dos produtos são fortemente dependentes das variáveis operacionais, tais como temperatura de reação, pressão, tipo

de reator, tempo de residência e composição da matéria-prima, e também das características dos catalisadores utilizados, tais como tipos de centros ácidos, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros, forma seletiva e área superficial, sendo possível ter seletividade na obtenção dos produtos do craqueamento pelo controle e otimização dessas variáveis do processo (PRADO, 2009).

O primeiro estudo de catalisadores heterogêneos básicos, relatado por Pines, Veseley e Ipatieff. (1955), foi realizado com sódio metálico disperso em alumina na reação de migração da ligação dupla de alcenos.

Konwer et al (1989) avaliaram a utilização do carbonato de sódio como catalisador da reação em testes de craqueamento termo-catalítico, utilizando o óleo da semente da Penaga, sendo o óleo composto principalmente pelos ácidos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Para fins de comparação, além do óleo, estes ácidos graxos foram avaliados separadamente. Os testes foram conduzidos em reatores de vidro e o aquecimento era feito por forno elétrico cilíndrico com um sistema medidor de temperatura. Antes do início dos experimentos o sistema era purgado com nitrogênio e então aquecido gradualmente, sendo os produtos líquidos e gasosos coletados em frascos. Os autores obtiveram hidrocarbonetos a partir dos experimentos utilizando os ácidos linoléico e oléico, com a quantidade de carbonato de sódio variando entre 1 e 20% e temperaturas superiores a 500°C. Os testes com os ácidos esteárico e palmítico foram realizados utilizando temperatura de 650°C. Os produtos na faixa de destilação de 60 a 320°C foram analisados por CG-MS. Os hidrocarbonetos aromáticos apareceram em maior proporção nas amostras de bio-óleo oriundos do craqueamento dos ácidos graxos insaturados e as análises de CG e CG-MS demonstraram que em geral a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, os produtos obtidos pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e sob temperatura de 500 °C foram aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

Hattori (1995) também considerou a forte tendência do sódio em o dispersar sobre a alumina agindo-o como catalisador heterogêneo básico. Além disso, Idem, Katikaneni e Bakhshi (1997) avaliaram como a basicidade dos catalisadores, MgO e CaO, afetava a distribuição dos produtos formados.

Dandik e Aksoy (1998) avaliaram a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento na presença de catalisadores ácidos e de carbonato de sódio. Os autores utilizaram um reator de aço equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento de aço empacotada com anéis cerâmicos. A temperatura variou entre

400 e 420°C. O carbonato de sódio, a sílica-alumina e a HZSM-5 foram avaliados nas mesmas condições e pode-se observar que os produtos eram compostos por gases e hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, água, e óleo residual. Nas condições selecionadas, a maior conversão do óleo (73,2%) e o percentual máximo de hidrocarbonetos líquidos (32,8%) foram obtidos com o carbonato de sódio a temperatura de 420 °C. Outro fator importante foi que os hidrocarbonetos contidos no produto eram da faixa da gasolina, esse fato sendo atribuído ao uso da coluna de fracionamento nos testes.

Gonzales et al (2000), estudou parâmetros cinéticos, objetivando-se determinar um possível mecanismo reacional da decomposição térmica de polímeros usando um software específico de degradação térmica (TG). A matéria prima utilizada foi uma mistura de poli olefinas, especialmente polipropileno de alta densidade mais polietileno de alta densidade (PP/HDPE); polipropileno/polietileno de alta densidade mais copolímero de etileno-propileno (PP/ HDPE/EPR) com 30 % em massa de carbonato de cálcio (CaCO_3), não tratado e tratado. De acordo com os resultados obtidos para a energia de ativação, a adição de CaCO_3 às misturas de PP/HDPE/EPR não influenciou significativamente a sua estabilidade térmica, diferente do que ocorreu com a mistura PP/HDPE com CaCO_3 .

Billaud et al (2003), estudou a cinética reacional do craqueamento termocatalítico do ácido octanóico, utilizando-se como catalisador alumina ativada, onde o mecanismo proposto por Leung et al. (1995) para os ácidos carboxílicos foi validado. O objetivo deste estudo cinético foi determinar a ordem de reação e os parâmetros cinéticos. Os experimentos foram realizados com variação da massa do catalisador e da temperatura, assim como determinar o melhor mecanismo de craqueamento catalítico de ácidos graxos e desta forma usá-lo no futuro para o craqueamento catalítico de ácido oleico constituintes de óleos vegetais.

Twaiq et al (2003), estudaram o desempenho de catalisadores compostos no craqueamento do óleo de palma para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos. Um material compósito contendo zeólito ZSM-5 (peneira molecular mesoporosa) foi preparada por revestimento de ZSM-5 cristais com uma camada de crivo molecular mesoporosa usando cloreto de cetiltrimetilamônio como modelo. A proporção de mesofase variou de 10 a 40 % e o teor de alumina na mesofase variou de 0 a 15 %. Os materiais sintetizados compostos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura MEV e acidez. A

área de superfície foi encontrada a variar no intervalo de 350-500 m²/g de ZSM-5, quando revestidas com mesofase silicioso e variou 140-350 m²/g, quando o revestimento era de aluminossilicato utilizado. Os materiais compósitos foram utilizados como catalisadores no processo de craqueamento do óleo de palma e o seu desempenho foi comparado com os obtidos a partir de HZSM-5 e MCM-41. A conversão do óleo de palma foi de 80-100 em %, com um rendimento de fração de gasolina cerca de 38-47 % sendo os catalisadores seletivos para a formação de compostos aromáticos no produto líquido orgânico (LPO).

Uma possível preocupação com a utilização do carbonato de sódio é referente a questão que traços de sódio podem estar presentes no produto, o que dificulta a sua utilização. Na literatura, não há relatos de sódio presentes no produto desejado, neste caso o produto líquido orgânico. No entanto, é possível que o carbonato de sódio reaja primeiro com os ácidos graxos para a produção de sais de sódio, que são, em seguida, decomposto em hidrocarbonetos, como mostrado pelos resultados apresentados a partir DANDIK e AKSOY (1998) e KONWER *et al.*, (1989)..

Twaiq *et al* (2004) realizaram testes de craqueamento utilizando os catalisadores MCM-41, HZSM-5 e um composto de MCM-41/ZSM5. Os materiais foram testados no processo de craqueamento catalítico do óleo de palma em reator de aço sob fluxo de nitrogênio e pressão atmosférica, com temperatura de 440 °C e velocidade espacial de 2.5 h⁻¹. O material compósito preparado apresentou desempenho comparável ao obtido utilizando materiais como HZSM-5 e MCM-41. A maior atividade catalítica em termos de conversão de óleo de palma foi de 90-99 %, obtida utilizando-se o compósito de ZSM-5 revestido com alumínio silicato mesoporoso. Os materiais compósitos contendo menor proporção de revestimento da mesofase foram preferidos e selecionados para melhorar o rendimento da fração da gasolina. O catalisador composto demonstrou uma preferência para a produção da fração gasolina. Entre os diferentes tipos de catalisadores compostos, os compósitos com 10% de sílica apresentaram os maiores rendimentos na fração de gasolina de 47%, contudo o rendimento da fração gasolina diminuiu com o aumento da camada de sílica.

Siswanto *et al.*, (2008) estudou a obtenção da condição ideal na produção de hidrocarbonetos na fração da gasolina derivada do petróleo, a partir do óleo de palma sob a rota tecnológica de craqueamento termocatalítico utilizando, para isto um catalisador mesoporoso. O craqueamento termocatalítico de óleo de palma foi conduzido num micro reator de leito fixo equipado com controladores de temperatura.

A temperatura da reação foi fixada em 450°C e com velocidade espacial horária em peso (VEHP) no intervalo de 15 a 25 h⁻¹, enquanto que a relação óleo-catalisador (O / C) foi variada no intervalo de 30 a 50. O rendimento máximo é de PLO 60,73%, obtido na relação O/C de 32,50 e VEHP de 19,38h⁻¹e da gasolina de 43,63% obtido na VEHP de 19,00 h⁻¹e proporção O/C de 32,00, ocorrendo reação de craqueamento secundário. O óleo de palma foi quebrado em diversos produtos (gás, coque, gasolina, querosene e diesel). Verificou-se que o catalisador MCM-41 é um catalisador promissor para a produção de biocombustíveis a partir de óleo de palma. (Twaiq *et. al*, 2001, Yean-Sang *et al*, 2004) também investigaram a maximização do rendimento da fração de gasolina no produto líquido orgânico (PLO) obtido a partir craqueamento de resíduos de óleo de palma.

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

Li *et al.*, (2009) estudaram o craqueamento catalítico de óleo de semente de algodão, em um reator de leito fixo, resultando em produto líquido orgânico rico na fração de gasolina e diesel. O rendimento máximo de óleo combustível leve (65,6% em massa a 360°C) e fração de gasolina (33,7% em massa a 205°C) foi obtido em condições ideais.

Conforme Prado (2009) observa-se através dos estudos do craqueamento termocatalítico dos óleos vegetais, que o rendimento e a distribuição final dos produtos são fortemente dependentes das variáveis operacionais, tais como: temperatura de reação; pressão; tipo de reator; tempo de residência; composição da matéria prima e também das características dos catalisadores utilizados (tipos de centros ácidos; força e distribuição dos sítios ácidos; tamanho e estrutura de poros; forma seletiva e área superficial, sendo possível ter seletividade na obtenção dos produtos do craqueamento pelo controle e otimização dessas variáveis do processo).

2.4. CATALISADORES

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo. O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas. Uma vez que um catalisador torna possível obter um produto final por uma rota diferente com uma menor barreira de energia, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade (FOGLER, 2009).

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

Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa velocidade de reação. Em muitos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitarão a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são chamados de peneiras moleculares, que podem ser substâncias naturais, tais como determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como alumino silicatos cristalinos (FOGLER, 2009).

No presente trabalho foram utilizados diferentes catalisadores, porém serão abordados apenas o carbonato de sódio (Na_2CO_3), e a Lama Vermelha (LV), os quais foram utilizados em maior extensão no que tange ao desenvolvimento da tese.

2.4.1. Carbonato de Sódio (Na_2CO_3).

A catálise básica é largamente utilizada na obtenção de biocombustíveis, tais como as bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, os carbonatos e metóxidos, etóxidos e, em menor grau, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido.

O seu baixo custo é outro fator relevante, pois é inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores (ABREU, 2011).

Outras vantagens que podem ser consideradas é a disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores (ABREU, 2011).

O carbonato de sódio Na_2CO_3 é um sal branco, inodoro e solúvel em água. Não é inflamável nem explosivo. É produzida sinteticamente em larga escala a partir de sal de cozinha pelo Processo Solvay ou extraído de minérios de trona (SANTOS, 2011).

Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, detergentes e corantes. Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução (SANTOS, 2011).

Dandik e Aksoy (1998) avaliaram a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento na presença de catalisadores ácidos e de carbonato de sódio. Os autores utilizaram um reator de aço equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento de aço empacotada com anéis cerâmicos. A temperatura variou entre 400 e 420°C. Recentemente, Junming et al (2009) avaliaram a pirólise de óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Foram utilizados nos experimentos catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento (Al_2O_3 e MCM-41) e os carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350-400 °C.

2.4.2 . Lama vermelha.

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria do alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de “Lama Vermelha”. Este resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do Processo Bayer de produção da alumina é constituído por partículas muito finas tendo como principal característica uma elevada alcalinidade e alta área superficial (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2012). De acordo com Hind, Bhargava e Grocott (1999), as partículas finas que formam a lama vermelha correspondem a 95% do seu peso total apresentando expressividade

menor do que 44 μm , além de uma área superficial compreendida entre 13 a 22 m^2g^{-1} e pH variando de 10 a 13.

Estudos realizados com a lama vermelha sobre corrosividade, reatividade e toxicidade não a classificam como um resíduo perigoso, entretanto indicam que a sua disposição precisa ser feita em locais adequados como lagoas de disposição construídas com técnicas de elevado custo, que impossibilitam a ocorrência da lixiviação de seus componentes e a consequente contaminação dos corpos d'água da superfície e das águas subterrâneas (SANTORA; COSTALDI; MELIS, 2006).

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

Entretanto, Nunn (1998) afirma que uma típica refinaria gera entre meia a duas toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida. No entanto, na literatura são mais comuns as referências a valores entre uma a duas toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida (BRUNORI *et al.*, 2005).

Enfim, a quantidade de lama vermelha produzida é muito grande, e a sua disposição deve prever uma grande área, contribuindo assim com um custo adicional e permanente ao processo de produção do alumínio (KAHANE; NGUYEN; SCHWARZ, 2002).

A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (McCONCHIE; CLARK; DAVIES-McCONCHIE, 2002).

Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traços (PRADHAN *et al.*, 1996). As fases minerais mais comuns são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a magnetita (Fe_3O_4), a boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), o quartzo (SiO_2), a sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),

com menor presença de calcita (CaCO_3) e gibsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (YALÇIN; SEVINÇ, 2000).

Uma alternativa para os problemas causados pela enorme produção de lama vermelha é o desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de que a sua reutilização venha produzir diversos benefícios econômicos e ambientais (PAN *et al.*, 2003).

A lama vermelha, sem tratamento, não apresenta bom rendimento como adsorvedor, porém quando ativada por tratamento térmico ou químico sofre aumento na sua área específica e passa a apresentar propriedades de adsorção promissoras, constituindo-se em um adsorvedor de baixo custo, quando comparada com outros adsorvedores como: a sílica-gel, o carvão ativado e as peneiras moleculares, os quais são tidos de elevado custo para o tratamento de efluentes (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2012). SITE

2.5. MÉTODOS DE ANÁLISES

2.5.1 Métodos Analíticos Utilizados na Identificação Composicional de Combustíveis.

A química analítica tem desenvolvido diversas ferramentas que fornecem informações sobre a composição química dos combustíveis. Trabalhos na área de espectro no infravermelho (IV) são atrativos devido ao curto tempo de análise. O princípio básico da técnica é a radiação infravermelha, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). As vibrações moleculares formam um espectro devido à 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. Iob *et al.* (1995) utilizaram espectrometria no infravermelho para determinar a composição de 33 amostras de gasolina preparadas. Em um estudo posterior, utilizaram a mesma técnica de análise para determinar o teor de oxigenados em outras 102 amostras preparadas em laboratório. Litani-barzilai *et al.* (1997) utilizaram espectrometria no infravermelho próximo (NIR) com 325 amostras de gasolina determinando-se sua composição química e Andrade, Muniategui e Prada

(1997) também utilizaram o infravermelho médio (MIR) em 310 amostras de nafta com alguns problemas para diferenciação entre naftas que classificou-se como sendo do tipo A e B. A diferenciação das naftas está na quantidade de aromáticos presentes, sendo que a nafta do tipo A possui baixa quantidade de aromáticos enquanto que a nafta do tipo B, mais comum que a outra, possui alto teor de aromáticos.

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 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Existem estudos publicados utilizando-se esta técnica para identificação da composição química da gasolina, dentre os quais pode-se citar: Meusinger e Moros (1999) que trabalharam com RMN ¹H para determinar o teor de oxigenados, parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos (método de análise P.O.N.A.) e Sarpal, Kapur e Singh (2000) que trabalharam com RNM ¹H, obtendo parafinas, aromáticos e naftênicos totais na gasolina (análise P.N.A.) e posteriormente completou-se a análise em 2001 com a obtenção de olefinas totais (PONA).

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

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

CAPÍTULO 3

UNIDADE EXPERIMENTAL DE CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO

Neste capítulo é apresentada a Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/IME/UFPA, a qual possibilitou a obtenção de biocombustíveis denominado no presente trabalho de “Produto Líquido Orgânico (PLO)” e seus derivados obtidos a partir de processos termo-físicos e químicos de separação os quais serão abordados no capítulo 4.

3.1. UNIDADE EXPERIMENTAL EM ESCALA PILOTO

Este trabalho teve como um dos objetivos desenvolver metodologias de processos e validar a Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA, a qual possui capacidade de 125 L/batelada de Produto Líquido Orgânico (PLO), em um sistema descontínuo, podendo-se utilizar como matérias primas óleos vegetais, gorduras vegetais ou animais e materiais residuais orgânicos (Figura 3.1).



Figura 3. 1. Unidade de Craqueamento (THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA).

A Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA dentro da conjuntura inicial de projeto consistia de nove (09) sub-sistemas de processos e instrumentações importantes como, um vaso de acondicionamento de matéria prima ou alimentação, constituído de polietileno e capacidade de 200L; além deste a planta piloto ainda possui como constituintes dois reatores, sendo, um reator catalítico constituído de aço inox com capacidade de 20L e um reator de craqueamento ou de transformações termoquímicas constituído de aço inox com capacidade operacional de 125L, o qual é encamisado e acoplado a um sistema de agitação mecânica; a planta piloto é constituída também por um vaso de coleta ou tanque flash o qual é utilizado para coletar o produto líquido orgânico (PLO) produzido durante o procedimento operacional, sendo o vaso coletor constituído de aço inox com capacidade de 50L.

Dentre os sistemas iniciais pertencentes ao projeto Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA tense: um “Sistema de Transporte de Flúidos”, o qual é constituído por bombas com a finalidade de conduzir correntes de alimentação (materiais a ser craqueado ou matérias primas de processo), assim como transporte de água de resfriamento utilizada no sistema de condensação e transporte de produto líquido orgânico produzido durante o processo de craqueamento; outro sistema constituinte da unidade piloto é o “Sistema de Resfriamento”, o qual é constituído por tanques de polietileno com capacidades variando entre 350L e 500L contendo água, substância a qual passa por correntes de processo objetivando-se a realização da troca térmica e um maior controle de temperatura dentro do sistema de produção do PLO; “Sistema de Pré-aquecimento”, o qual é responsável pela elevação inicial de temperatura do material a ser craqueado, objetivando-se diminuir gastos em relação ao consumo de gases de queima ou combustão (GLP); além destes tem-se o “Sistema de Queima ou Combustão”, o qual é responsável pelo aquecimento do reator de craqueamento ou de transformação termoquímica, proporcionando através da queima do gás GLP a transferência de calor, ou seja, a energia necessária para ocorrer efetivamente o processo de craqueamento; “Sistema de Reação”, no qual ocorre efetivamente a transformação da matéria prima em produtos líquidos orgânicos (PLO), através do processo de craqueamento térmico ou termocatalítico; “Sistema de Condensação”, o qual está acoplado ao sistema de resfriamento, onde ambos são responsáveis pela condensação dos gases provenientes da quebra das moléculas do material craqueado, gases estes gerados no interior do reator de craqueamento durante o procedimento operacional da Unidade Piloto de Craqueamento; “Sistema de Agitação”, sistema

responsável pela homogeneização dos materiais a ser craqueado com os catalisadores, assim como pela distribuição uniforme durante a transferência de calor em todos os pontos dentro do reator de craqueamento; “Sistema de Coleta”, é o sistema responsável pela acondicionamento do produto líquido orgânico (PLO) após o processo de condensação, este também é utilizado como um vaso separador do tipo flash, é o local onde ocorre a separação de uma fração de gases residuais, do produto requerido (PLO); por ultimo o “Sistema de Controle”, o qual é responsável pelo controle (acionamento e desligamento) dos elementos de instrumentação na Unidade Piloto de Craqueamento.

3.2 . ESTRUTURA DA UNIDADE PILOTO DE CRAQUEAMENTO

Objetivando-se validar os sistemas operacionais da Unidade Piloto de Craqueamento/THERMITEK/LEQ/ITEC/UFPA testes preliminares foram realizados, os quais mostram a necessidade de aperfeiçoamento na estrutura da Unidade de Craqueamento. Sendo posteriormente realizadas adaptações, os quais serão descritas em cada seção ou etapa de processo.

- Etapa de Processo nº1: Sistema de Resfriamento;
- Etapa de Processo nº2: Sistema de Alimentação;
- Etapa de Processo nº3: Sistema de Pré-aquecimento;
- Etapa de Processo nº4: Sistema de Queima ou Combustão;
- Etapa de Processo nº5: Sistema de Transformação Termoquímica ou de Reação;
- Etapa de Processo nº6: Sistema de Agitação;
- Etapa de Processo nº7: Sistema de Condensação;
- Etapa de Processo nº8: Sistema de Coleta de Produto Craquedo ou de Separação;
- Etapa de Processo nº9: Sistema de Cogeração de Gases não Condensáveis;
- Etapa de Processo nº10: Sistema de Controle da Planta Piloto.

3.2.1. Sistema de Resfriamento

O sistema de resfriamento pertencente à planta piloto de craqueamento (Figura 3.2), foi projetado para suprir as necessidades básicas da planta de craqueamento, sendo inicialmente projetado com quatro (04) tanques de polietileno contendo como

substância de resfriamento água no estado líquido a temperatura ambiente. Os tanques de resfriamento foram subdivididos em uma estrutura de madeira (suporte) com formato retangular. Após análise do sistema de resfriamento e estudos de otimização, optou-se pela utilização de apenas três (03) tanques, sendo dois tanques com capacidade de 500L direcionados para o ciclo de resfriamento ou troca térmica dentro do condensador, sendo instalado um tanque na parte superior e outro na parte inferior. Objetivando-se manter um controle da vazão entre os dois tanques, foi instalada uma válvula globo de polietileno e controle manual. Além disso, o tanque da parte inferior foi acoplado a uma bomba da marca DANCOR modelo CHS-17 e potência de 1cv através de linhas condutoras (tubos de ferro fundido) do fluido de resfriamento (água de resfriamento). O terceiro tanque constituído de polietileno e capacidade de 350L, contendo também água de resfriamento no estado líquido a temperatura ambiente, foi instalado na parte superior da estrutura de madeira, onde este subsistema foi direcionado para constituir um ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação (agitador mecânico mais motor elétrico) do reator de craqueamento. Para um maior controle e segurança do sistema de bombeamento, ou seja, de uma bomba da marca DANCOR modelo CHS-17 e potência de 1cv interligada a este subsistema instalou-se uma válvula gaveta na parte inferior do referido, objetivando-se evitar um aumento de pressão na entrada do rotor da bomba utilizada para deslocar o fluido de resfriamento.

Válvula 1



(a)

Válvula 2



(b)

Figura 3. 2. (a) Sistema de resfriamento/(b)Válvula gaveta do controle de fluxo de água.

3.2.2. Sistema de Alimentação.

O sistema de alimentação (Figura 3.3) é composto por um vaso constituído de polietileno, o qual possui capacidade volumétrica de 200L, formato cilíndrico na parte superior e cônico na parte inferior, sendo esta última acoplada a uma válvula globo também de polietileno e subsequentemente interligada a uma corrente de condução de alimentação (tubulações) constituída de ferro fundido, pela qual é bombeado o material a ser craqueado (óleos vegetais, gorduras animais ou vegetais, assim como materiais residuais orgânicos passíveis de craqueamento) através de uma bomba dosadora B01 de deslocamento positivo modelo (tipo NM015By01L06B), a qual é controlada por um inversor de frequência CFW 08, o qual é operado (acionamento e desligamento) no painel de controle geral da planta piloto.



Figura 3. 3. Sistema de alimentação (Tanque TQ01 e Bomba dosadora B01).

3.2.3 Sistema de Pré-aquecimento.

O sistema de pré-aquecimento da Planta Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA (Figura 3.4), é constituído por um trocador de calor de aço inox, modelo TMO-E, o qual possui uma resistência elétrica interna com potencia de 15.000 w, pressão e temperatura de operação de 1atm e 200 °C respectivamente, um comprimento de 90 cm, um diâmetro externo de 22 cm, além de um .medidor de temperatura na saída da corrente de alimentação do sistema pré-

aquecedor/reator, o qual consiste de um sensor de temperatura ou termopar do tipo PID, o qual transmite um sinal ao painel de controle geral da planta piloto, onde pode-se visualizar a temperatura de operação e compara-la com o set-point pré-determinado pelo operador. Este sistema (pré-aquecedor) possui a finalidade de elevar inicialmente a temperatura do material a ser craqueado, além de liquefazer e otimizar o escoamento do material utilizado como matéria prima no processo de craqueamento, contribui também de forma significativamente no alcance da temperatura inicial de craqueamento, diminuindo desta forma o consumo de gás GLP no sistema de queima e combustão da planta piloto, além disso diminui o tempo reacional de processo sendo portanto um fator primordial na questão da viabilidade econômica dentro da conjuntura do projeto Unidade Piloto de Craqueamento.



Figura 3. 4. Pré-aquecedor do Processo de Craqueamento.

3.2.4 Sistema de Queima ou Combustão.

O projeto Unidade Piloto de Craqueamento / THERMTEK / LEQ / ITEC / IME / UFPA possui um sistema de queima ou combustão (Figura 3.5), constituído por um soprador de ar, o qual é acoplado a um sistema de injeção de combustível (GLP) controlado por um conjunto de solenoides responsáveis pelo acionamento de estágios de queima. O sistema de combustão foi projetado para trabalhar com dois estágios de queima, sendo o primeiro responsável pela injeção e homogeneização do ar com o combustível GLP, para alimentar o sistema de queima, e o segundo possui a finalidade de aumentar à entrada de gás combustível, gerando desta forma a energia necessária

para completar o processo de craqueamento. Em relação ao gás GLP utilizado no processo de craqueamento este é armazenado em cilindros, os quais ficam acoplados ao sistema de queima ou combustão.

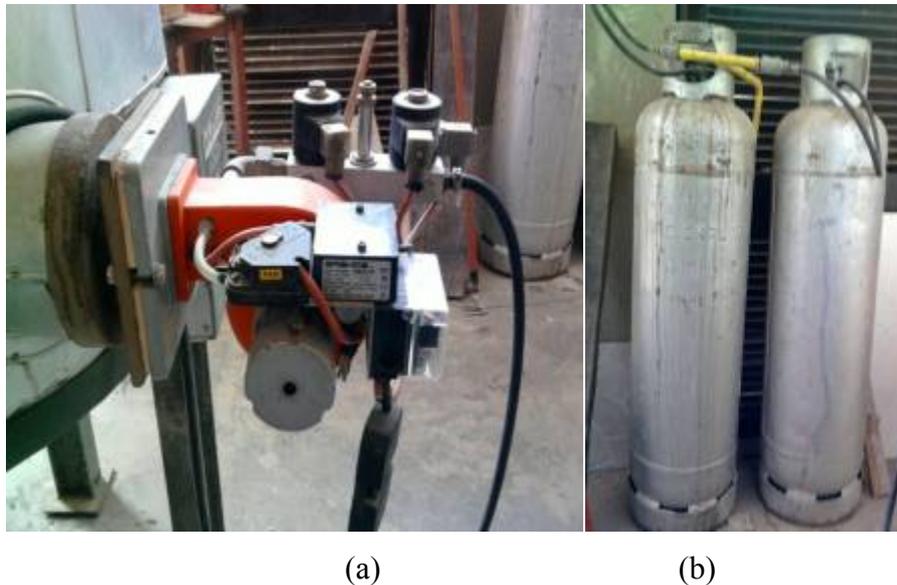


Figura 3. 5. (a) Sistema de queima ou combustão/(b) Cilindros de armazenamento de GLP^b.

3.2.5. Sistema de Transformação Termoquímica ou de Reação.

O sistema de transformação termoquímica ou de reação da Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA foi projetado e construído para operar a partir de processos descontínuo (batelada) e processos contínuos, uma vez que a unidade piloto de craqueamento é constituída por dois reatores, sendo um reator de leito agitado e outro de leito fixo ou catalítico, conforme ilustrado na Figura 3.6.



Figura 3. 6. Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA.

O reator de leito agitado (Figura 3.7), denominado R01 possui uma estrutura de aço inox com capacidade total de 143 L e capacidade de operação de 125L; além disso o reator é revestido por um sistema de isolamento térmico com formato cilíndrico, constituído internamente por um material de alta resistência térmica (refratário), e externamente o revestimento isolante é envolvido por uma chapa metálica também no formato cilíndrico. O reator R01 foi projetado para operar sob pressão atmosférica (1atm), temperatura de operação de 500°C e eficiência de 0,7.

O reator R01 possui entradas e saídas de correntes de processo e de sistemas auxiliares, as quais são: uma entrada de corrente de alimentação denominada pré-aquecedor/reator R01, na qual o óleo pré-aquecido é introduzido no reator de craqueamento R01, com o objetivo de alimentar o ciclo de produção; uma entrada do sistema auxiliar de agitação, o qual é acionado para homogeneizar o material a ser craqueado com o catalisador utilizado durante o processo de craqueamento, além desta função o mesmo possui a finalidade de distribuir de forma uniforme o calor fornecido pelo sistema de queima ou combustão, o qual está situado na parte inferior do sistema de isolamento com uma entrada reentrante no mesmo, e sem nenhum contato direto com o material dentro do reator craqueador; o reator R01 ainda possui uma saída de corrente denominada R01/condensador, na qual percorre o produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO e gases residuais não condensáveis); possui também uma saída na extremidade inferior, pela qual pode-se retirar amostras de materiais craqueados durante um estudo cinético, assim como materiais residuais de processo, obtidos após o término da operação de produção, além da utilidade de saída está também possui outra utilidade, como a entrada de catalisador, o qual será utilizado no processo de craqueamento; outra saída situada no reator R01 é denominada saída R01/R02, na qual percorrem correntes de gases gerados (PLO e gases residuais não condensáveis) durante o processo de craqueamento térmico no reator de leito agitado, os quais são direcionados para o reator de leito fixo R02, sendo está trajetória possível devido ao encerramento da válvula de gaveta localizada na saída R01/condensador e abertura da válvula de gaveta localizada na saída R01/R02. O reator R01 ainda possui na parte superior um sistema de isolamento térmico constituído por lã de vidro, a qual é responsável pela conservação e diminuição da energia térmica conduzida no sentido do reator R01 para o motor elétrico do sistema de agitação.



Figura 3. 7. Reator de Leito Agitado da Unidade Piloto de Craqueamento (R01).

Quanto ao reator de leito fixo ou catalítico Figura 3.8, denominado R02, este é constituído de uma estrutura de aço inox com formato cilíndrico e base cônica, possui uma capacidade total de 24 L e capacidade de operação de 20 L, além disso, o reator é revestido por um sistema de isolamento térmico (manta térmica), constituída de lã de vidro. O reator R02 foi projetado para operar sob pressão de projeto e operação de uma atmosfera (1atm), temperatura de projeto de 550 °C e de operação de 500 °C, além de possuir uma eficiência de 0,7.

O reator R02 ou reator catalítico, assim como o reator R01 possui sistemas de entrada e saída, todas delimitadas por flanges com diâmetro de 15 cm, as quais estão acopladas a linhas de correntes. Na parte inferior do reator R02 estão situados duais flanges, sendo que a flange localizada na extremidade inferior do reator R02 é responsável pela percolação dos gases através do leito catalítico, os quais são produzidos durante o processo de craqueamento térmico no reator R01. Outra flange também localizada na parte inferior é responsável pela retirada do catalisador utilizado durante o processo de craqueamento, o qual é introduzido por uma flange localizada na parte superior do reator R02, e também está acoplado a uma linha de corrente (tubo de aço inox), a qual é direcionada ao sistema de condensação, pelo qual passam os gases produto do processo de craqueamento térmico e catalítico.



Figura 3. 8. Reator catalítico da Unidade Piloto de Craqueamento (R02).

O sistema de reação da planta piloto de craqueamento possui um conjunto de medidas os quais determinam o tipo de processo a ser realizado, em outras palavras, todos procedimentos citados anteriormente são pré-estabelecidos pelo operador, o qual estabelece o tipo de processo a ser realizado na planta piloto, resumidamente é determinado se a planta funcionará em um processo de craqueamento termocatalítico onde é utilizado apenas o reator de leito agitado ou em um processo de craqueamento térmico catalítico, onde ocorre o processo de craqueamento no reator de leito agitado e catalítico no reator de leito fixo simultaneamente.

3.2.6 Sistema de Agitação Mecânica.

O sistema de agitação (Figura 3.9a e 3.9b) denominado AG01, é um sistema auxiliar localizado na parte superior do reator de craqueamento R01. Ele é constituído por um agitador impelidor do tipo turbina com seis (06) pás posicionadas com uma inclinação angular de 45° , sendo quatro (04) pás na extremidade inferior e duas (02) pás no meio, além de apresentar um diâmetro de 35cm. Em relação ao número de rotações por tempo, o agitador impelidor foi projetado para atingir uma agitação máxima de 175 rpm devido ao trabalho realizado por um inversor acoplado ao impelidor. O sistema de agitação tem a função de misturar ou homogeneizar o meio reacional dentro do reator R01, neste caso, o material a ser craqueado juntamente com o catalisador utilizado no processo de craqueamento, além disso outra função é atribuída ao sistema de agitação, a qual corresponde a distribuição uniforme ou transferência de

calor fornecida pelo sistema de queima ou combustão, em diferentes pontos dentro do reator R01.

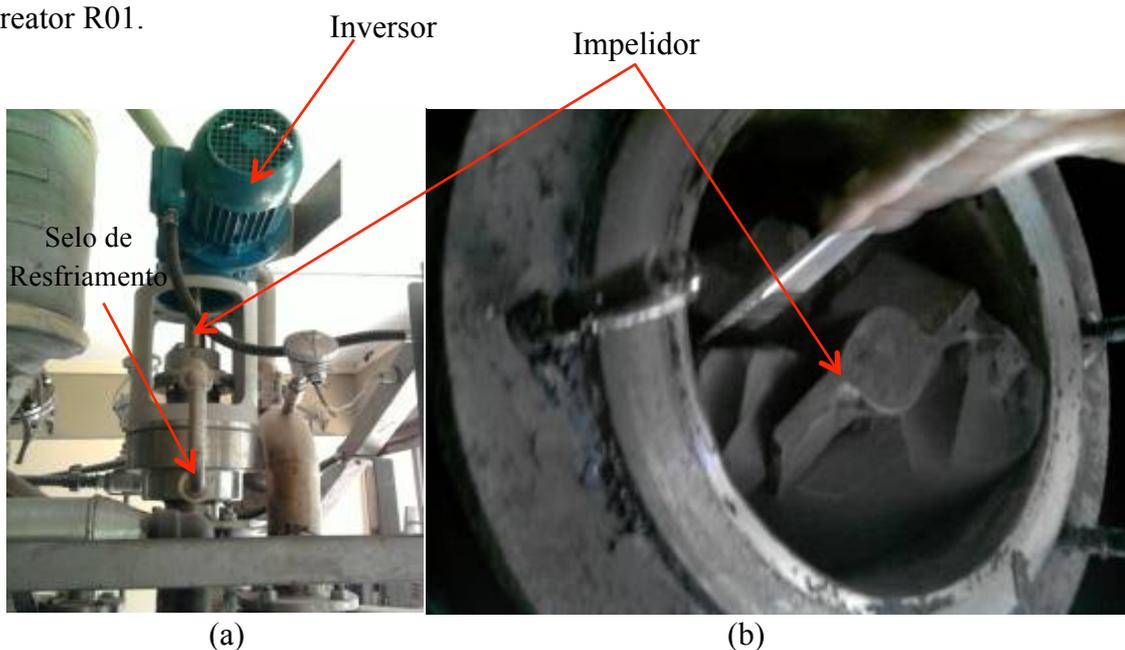


Figura 3. 9. Sistema de Agitação da planta piloto de craqueamento: (a) Motor agitador impelidor/(b) pás do impelidor.

O sistema de agitação ainda é constituído por um selo de resfriamento, o qual está posicionado entre o reator R01 e o inversor do sistema de agitação, tem a finalidade de dissipar parte da energia transmitida do reator R01 para o inversor do impelidor. Esta energia é dissipada devido às trocas térmicas entre a água de resfriamento que entra no selo impelidor/inversor, a qual provem do sistema de resfriamento da planta piloto.

3.2.7 Sistema de Condensação.

O sistema de condensação da Unidade Piloto de Craqueamento THERMTEC/LEQ/ITEC/IME/UFPA (Figura 3.10) denominado C01 é constituído por um condensador do tipo multitubular (de casco e tubos), com estrutura de aço inox e uma área de troca térmica de $1,30 \text{ m}^2$. Onde do lado do casco, é introduzida uma corrente de água proveniente do sistema de resfriamento, a qual entra pela parte inferior próximo ao sistema de coleta de produto craqueado e sai na parte superior próxima ao sistema de agitação, fechando desta forma um ciclo contínuo de resfriamento com uma vazão de $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ de água. Ainda em relação ao sistema referente ao lado do casco, este é submetida durante o procedimento operacional na planta piloto a uma pressão de 2 kgf/cm^2 e a uma temperatura de projeto de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e de operação de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

No que tange ao lado do tubo, este é percorrido pelo produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO e gases residuais não condensáveis), o qual pode atingir uma vazão de 25 kg/h, sob uma pressão de projeto e de operação correspondente a uma atmosfera (1atm). Além destas características este sistema (lado do tubo) possui uma temperatura de projeto de 500 °C e de operação de 200 °C.



Figura 3. 10. Condensador da unidade de craqueamento piloto C01.

Como pode ser observado na Figura 3.10, o condensador da unidade piloto de craqueamento está acoplado ao reator de craqueamento R01 e ao vaso de coleta de produto craqueado (PLO) através de flanges e um suporte metálico ligando o centro do condensador ao centro do reator R01. Objetivando-se manter um controle de temperatura dentro do sistema de condensação, este possui sensores de temperatura (termopares) instalados em cada extremidade do condensador, desta forma pode-se verificar a temperatura inicial de craqueamento, entre outros parâmetros, visando a otimização do processo.

3.2.8. Sistema de Coleta de Produto Craqueado ou de Separação.

O sistema de coleta da unidade piloto de craqueamento (Figura 3.11a e 3.11b) denominado de VC01 inicialmente foi projetado com um (01) vaso de coleta de condensado ou vaso de separação flash, o qual é constituído de aço inox e capacidade de 30L, além destas especificações o vaso de coleta é caracterizado por uma pressão de projeto de 1atm, temperaturas de projeto e de operação correspondentes a 550°C e

500°C respectivamente, e uma eficiência de 0,7. Após início dos testes preliminares na planta piloto, o sistema de coleta de produto condensado foi alterado em virtude da otimização do projeto, uma vez que durante o processo de craqueamento constatou-se a formação em um nível elevado de PLO, assim como de gases não condensáveis, sendo tomada a decisão de acrescentar ao sistema um vaso denominado VC02, constituído de ferro fundido e capacidade de 200L, o qual foi acoplado ao VC01 através de linhas de correntes (tubos constituídos de ferro fundido) com diâmetro de 25 mm e interligados por uma válvula do tipo gaveta, a qual é aberta, possibilitando a passagem de PLO do vaso VC01 para o VC02 a medida que o nível de produto líquido orgânico está elevado, fato este, que é verificado no medidor de nível de PLO, equipamento auxiliar, o qual foi acoplado ao vaso VC01. Além de um vaso com maior capacidade, foi instalado no sistema de coleta de produto condensado, um sistema auxiliar denominado sistema de cogeração de gases não condensáveis, o qual será descrito no item 3.2.10.

O vaso de coleta VC01 possui uma entrada, a qual está ligada ao sistema de condensação, correspondente a entrada de PLO e gases residuais não condensáveis oriundos do processo de craqueamento. Possui também duas saídas, dentre as quais, existe uma saída na parte superior, a qual corresponde à saída de gases não condensáveis, onde esta saída possui duas finalidades, uma possível queima ou combustão do gás residuais, evitando que o mesmo seja emitido para a atmosfera, outra é a finalidade de cogeração, objetivando-se realizar o reaproveitamento da energia contida nos gases residuais.

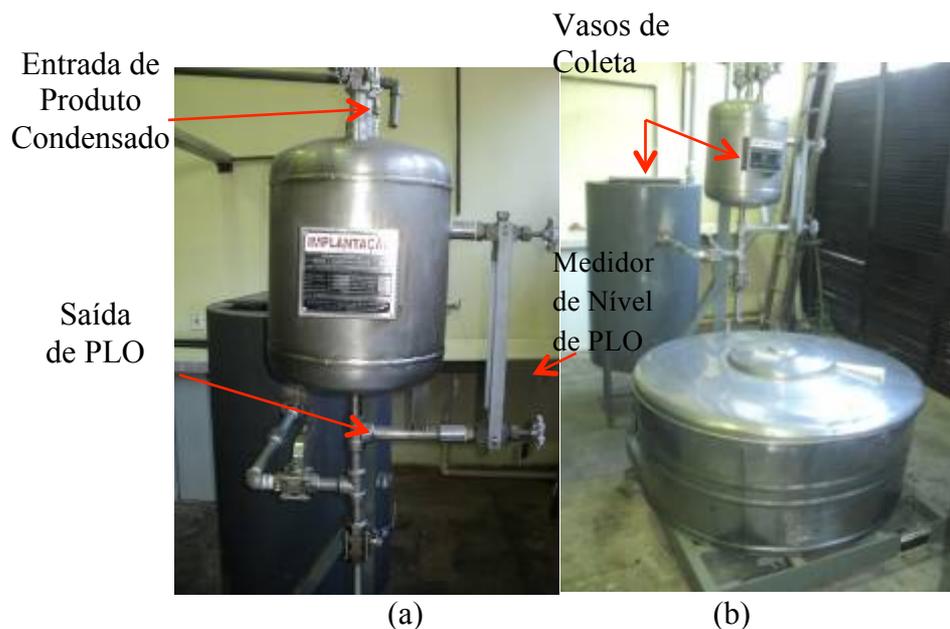


Figura 3. 11. (a) e (b) Sistema de Coleta de Produtos Craqueado (PLO).

3.2.9. Sistema de Cogeração de Gases não Condensáveis.

Após a realização de alguns experimentos na Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, verificou em alguns casos a geração ou formação intensa de gases residuais, tornando necessária a elaboração de projetos referentes à criação de sistemas auxiliares com o objetivo de aperfeiçoar o procedimento operacional de craqueamento na planta piloto. Nesse sentido, foram adicionados sistemas auxiliares dentre os quais está o sistema de cogeração de gases não condensáveis (Figura 3.12). Porém este sistema ainda apresenta-se em pleno desenvolvimento e instalação, onde inicialmente foram instaladas ou acopladas linhas de correntes (tubos constituídos de ferro fundido), com diâmetro de 25 mm na parte superior do vaso VC01 do sistema de coleta, além de válvulas do tipo gaveta, com o objetivo de manter um controle de vazão dentro do processo de cogeração. Em uma projeção futura será instalado um compressor à linha de cogeração com o objetivo de comprimir os gases não condensáveis e posteriormente injeta-los em um cilindro de armazenamento, em seguida este cilindro será acoplado ao sistema de queima ou combustão, possibilitando gerar energia suficiente para a realização do processo de craqueamento, tornando-o auto sustentável, uma vez que irá diminuir consideravelmente a utilização do gás GLP, fechando desta forma um balanço energético positivo.

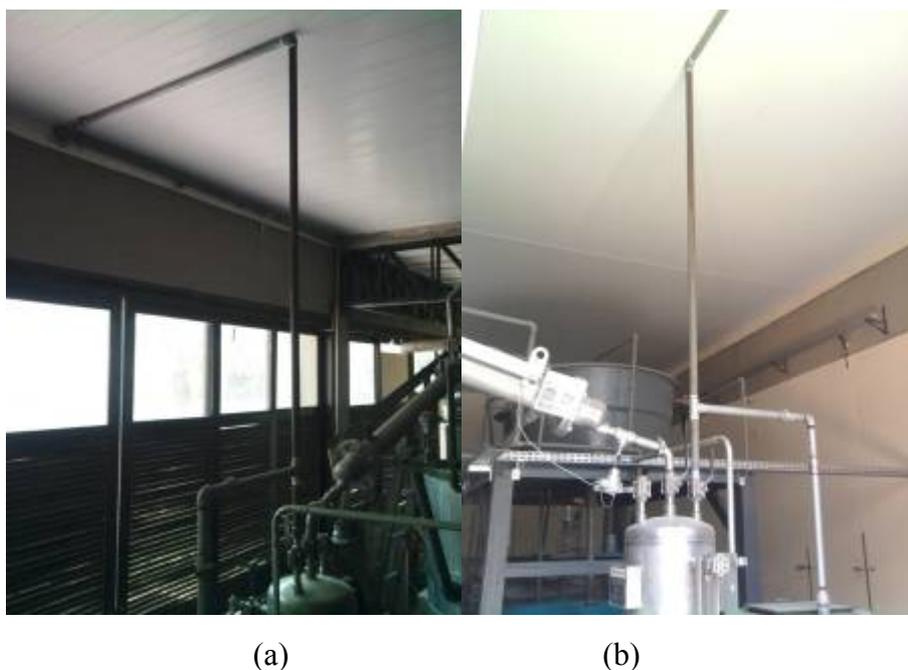


Figura 3. 12. (a) e (b) Sistema de cogeração para gases residuais.

3.2.10 . Sistema de Controle da Planta Piloto.

O acionamento dos comandos automatizados dos sistemas operacionais descritos nos itens anteriores, pertencentes à Unidade Piloto de Craqueamento THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA, os quais têm como objetivo final a obtenção dos produtos líquidos orgânico (PLO) a partir de matérias primas renováveis, foi realizado através de um painel de controle constituído por um Controlador Lógico Programável (CLP) N1100, como observado na Figura 3.13, onde esse aparelho eletrônico digital utiliza uma memória programável para armazenar internamente instruções, além de implementar funções específicas, tais como lógica, sequenciamento, temporização, contagem e aritmética, controlando por meio de módulos de entradas e saídas a maioria dos equipamentos utilizados na planta piloto de craqueamento.

Chave Geral

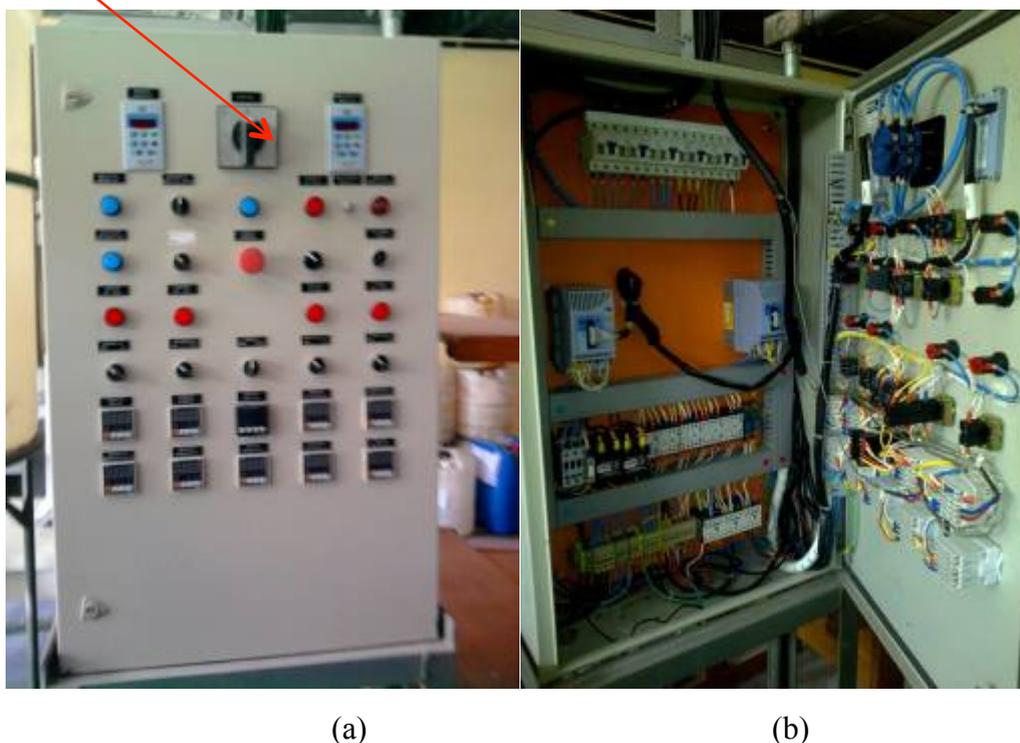


Figura 3. 13. Painel de Controle da Planta Piloto: (a) imagem frontal (b) imagem interna.

Objetivando-se realizar o monitoramento ou controle do sistema operacional da planta piloto de craqueamento, em relação ao parâmetro temperatura, foram instalados sensores de temperatura (termopar) do tipo PT-100 denominados CT, os quais estão presentes nas entradas e ou saídas de correntes dos sistemas de pré-aquecimento, sistema de transformação termoquímica, sistema de condensação e no sistema de

queima ou combustão. Esses sensores enviam informações para os controladores de temperatura PID Figura 3.14, os quais possuem um duplo display, permitindo uma fácil e rápida ação sobre o processo, os quais estão localizados no painel de controle da unidade piloto.



Figura 3. 14. Controles de temperatura PID.

Os comandos de agitação do reator craqueador (R01), assim como o acionamento da bomba dosadora B01, pertencente ao sistema de alimentação, foram feitos através de inversores de frequência CFW08 (inversor agitador AG01/reator-R01; inversor Bb/dosadora-B01) (Figura 3.15a e 3.15b), com módulos de comunicação feita utilizando -se uma interface serial RS232 (KCS - CFW08) ou RS485 (KRS485 - CFW08) ligado a um gateway MFW01para Profibus DP, os quais estão situados também no painel de controle da planta piloto.

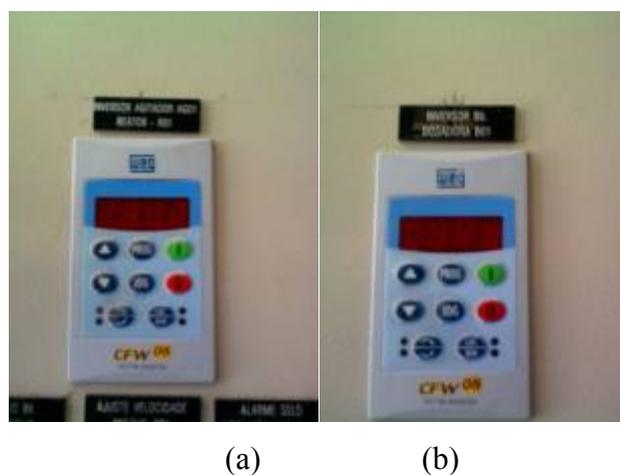


Figura 3. 15. Inversores de frequência: (a) AG01 e (b) B01.

O comando do acionamento das bombas 01 e 02 (marca DANCOR, CHS-17 e potência de 1cv) (Figura 3.16a e 3.16b), responsáveis pelo fluxo contínuo da água de resfriamento constituinte do sistema de resfriamento, foram feitos a partir de chaves seletoras as quais estão localizadas no painel de controle do processo da planta piloto de craqueamento.

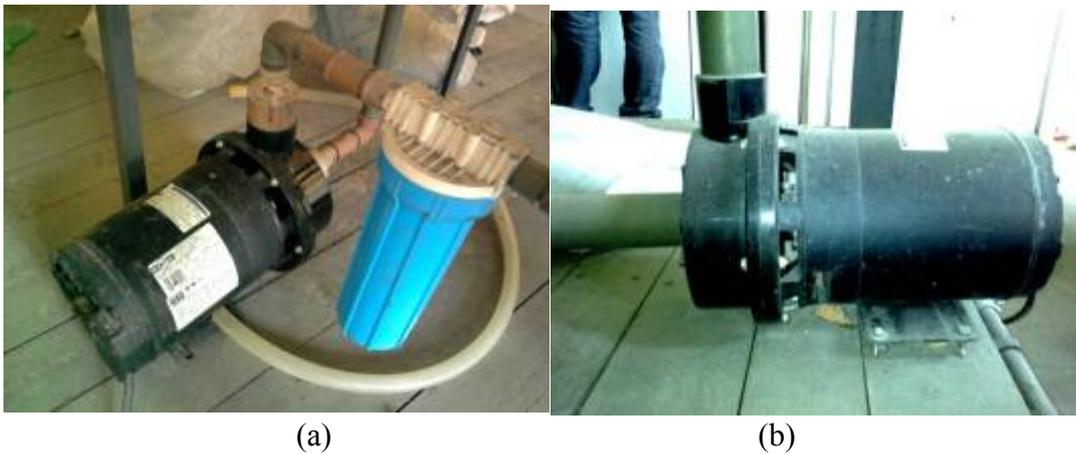


Figura 3. 16. (a) e (b) Bombas de circulação de água de resfriamento.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1. MATERIAL

No presente trabalho tendo como um dos objetivos investigar o desenvolvimento de processos, assim como a potencialidade de matérias primas para a produção de biocombustíveis através do processo de craqueamento térmico ou pirólise e do processo de craqueamento termocatalítico em diferentes escalas (bancada ou laboratorial, semi-piloto e piloto), foram utilizados óleos in natura como, óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq), óleo de andiroba (*Carapaguianensis Aubl*), óleo de girassol (*Helianthus annuus*), óleo de soja residual (fritura) (*Glycine hispida*) e sebo bovino.

4.1.1. Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) e Óleo de Palma (*Elaeis guineenses*, Jacq).

Os óleos de buriti bruto e palma bruto, utilizados no desenvolvimento deste trabalho, foram fornecidos pela empresa ENGEFAR LTDA, a qual fica localizada no bairro Levilândia situado na cidade de Ananindeua (PA). Estes foram adquiridos com índices de acidez (IA) iguais a 32,95mg KOH/g, e 11,25mg KOH/g respectivamente.

4.1.2. Óleo de Andiroba (*Carapaguianensis Aubl*) e Óleo de Soja (*Glycine max L.*)/fritura.

Os óleos de andiroba bruta e soja residual (fritura), utilizados, foram adquiridos em estabelecimentos comerciais e residencial, localizados na cidade Belém no Estado do Pará, os quais apresentavam índices de acidez (IA) 6,15mg KOH/g e 0,65 mg KOH/g respectivamente.

4.1.3. Óleo de Girassol (*Helianthus annuus*).

O óleo de girassol bruto utilizado no presente trabalho, o qual continha como parâmetro um índice de acidez (IA) igual a 2,7 mg KOH/g, foi adquirido em um estabelecimento comercial localizado na cidade Belo Horizonte no Estado Minas Gerais.

4.1.4. Sebo Bovino.

O sebo bovino utilizado no presente estudo foi fornecido pelo Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro).

4.2. REAGENTES

Objetivando-se viabilizar a realização de estudos com foco no desenvolvimento processual e metodológico de obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas, foram utilizados diversos reagentes, os quais estão listados abaixo.

- Hidróxido de Sódio Anidro PAT, B. Herzog;
- Hidróxido de Potássio PA,; Vetec;
- Álcool Isopropílico; Vetec;
- Tolueno; Vetec;
- Ácido Clorídrico PA Vetec;
- Ácido Fosfórico (85%) PA, Merck;
- Solução Indicadora de Fenolftaleína – 1,0% em Álcool Isopropílico;
- Cicloexano PA, Vetec;
- Etanol Anidro PA, Vetec;
- Álcool Etilico 95%, Vetec.

4.3. CATALISADORES

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados catalisadores puros; catalisadores suportados, catalisadores recuperados de processos de craqueamento termocatalítico realizados na Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA e um material residual (Lama Vermelha) com potencialidade catalítica, o qual é proveniente da empresa Hydro Alunorte localizada no Estado do Pará. Estes catalisadores possuem características ácidas, básicas, sendo portanto apropriados para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.3.1 Catalisadores Ácidos.

Objetivando-se investigar a potencialidade de materiais catalíticos com caráter ácido, realizaram-se testes com os seguintes catalisadores.

4.3.1.1 Ácido Fosfórico Suportado Sobre Sílica (12%p/p).

Inicialmente a sílica (Davisil) utilizada foi submetida a um processo de secagem, a qual foi acondicionada em uma cápsula de porcelana e introduzida em uma mufla à temperatura de 120 °C por um período de 16 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida iniciou-se o preparo do catalisador de ácido fosfórico suportado sobre sílica através de impregnação, pelo método do ponto úmido. O método consiste em adicionar uma solução de H_3PO_4 ao suporte isento de água na concentração que se deseja para o catalisador. A solução é adicionada lentamente, homogeneizando-se a mistura até que todo suporte esteja impregnado. Após a impregnação, o catalisador era seco em estufa por mais 12 horas, a fim de se retirar o excesso de água.

4.3.1.2. Zeólita HZSM-5.

Outro catalisador de caráter ácido utilizado no presente estudo foi a Zeólita HZSM-5 fornecida pelo CENPES/Petrobrás, a qual foi utilizada neste trabalho e caracterizada por Silva (2010), onde a mesma foi calcinada em mufla a uma temperatura de 500 °C durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.3.2. Catalisadores Básicos.

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

4.3.2.1. Carbonato de Sódio e Carbonato de Cálcio.

Objetivando-se desenvolver estudos com foco na aplicação da rota tecnológica de craqueamento, a presente pesquisa, a qual foi desenvolvida nos Laboratórios “Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPA), e Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro)”, testou-se em diversos experimentos e em diferentes escalas de produção (bancada ou laboratorial, semi-piloto e piloto), os catalisadores carbonato de sódio e carbonato de cálcio, os quais foram utilizados e caracterizados no presente trabalho, assim como por Silva (2010). Onde estes foram submetidos a uma desidratação ou secagem, antes de serem introduzidos no meio reacional. A etapa de secagem consistiu da elevação de temperatura até 300 °C por um período de 2 horas.

4.3.3. Catalisadores de Caráter Misto.

À medida que os parâmetros operacionais foram sendo estabelecidos, proporcionalmente ao aumento do número de experimentos realizados na Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, estudos foram realizados com o objetivo de introduzir novos catalisadores, assim como a reutilização dos mesmos, no rol da pesquisa, com a finalidade de aperfeiçoar a rota tecnológica de craqueamento. Neste contexto foram introduzidos dois novos estudos, sendo o primeiro a recuperação do catalisador seguido da reutilização do mesmo em bateladas consecutivas dentro da rota tecnológica de craqueamento. O procedimento constou da reutilização do catalisador carbonato de sódio, o qual continha materiais orgânicos residuais (coque) impregnados na sua estrutura física, devido à reação anterior de craqueamento, a qual o catalisador foi submetido.

O segundo estudo foi baseado em informações da literatura, as quais apontavam para uma potencialidade catalítica de um material residual, denominado lama vermelha;

rejeito gerado no processo Bayer, o qual utiliza a bauxita, o mais importante minério de alumínio, constituído por alumina, Al_2O_3 , com os demais constituintes, sendo, uma mistura de sílica, óxidos de ferro e dióxido de titânio, os quais também são utilizados no processo de craqueamento, puros ou suportados, além disso, no processo Bayer é utilizada uma solução alcalina de hidróxido de sódio, deixando resíduo do mesmo na composição da Lama Vermelha, a qual em média corresponde a, 24-45% de óxidos de ferro, 15-28% de óxido de alumínio, 3-11% de dióxido de titânio, 50-20% de sílica, 5-12% de óxido de sódio e 1-3% de óxido de cálcio. Deve-se ressaltar que a lama vermelha utilizada no presente estudo foi caracterizada pelo autor do mesmo, assim como por Vanancio (2013), objetivando-se ter um melhor conhecimento composicional e extrutural deste material.

4.4 ESPECIFICAÇÕES DE EQUIPAMENTOS

Neste subitem é apresentada a descrição dos equipamentos utilizados nos processos de craqueamento em escala laboratorial e semi-piloto, os quais foram realizados no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro), além de apresentar as especificações dos equipamentos utilizados na etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO), em escala laboratorial e piloto, etapa a qual foi realizada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA/PA).

4.4.1. Especificações da Unidade Experimental de Craqueamento em Escala de Bancada ou Laboratorial.

A Figura 4.1 mostra a Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada, pertencente ao Laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), a qual foi utilizada para a obtenção dos primeiros dados sobre a rota tecnológica de craqueamento produzidos pelo Laboratório de Processos de Separações Térmicas em parceria com o Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro). O sistema de craqueamento, o qual a unidade de bancada faz parte é constituído por um cilindro de aço contendo a substância nitrogênio (N_2), um forno aquecedor no formato cilíndrico apoiado sobre uma placa dotada de agitação

magnética que permitia a agitação da mistura reacional através de uma barra magnética sem revestimento, um reator de craqueamento constituído de borosilicato com volume de 125mL, o qual continha na sua parte superior uma entrada para o gás nitrogênio (gás de arraste) e uma saída (junta lateral de 24/40) para os gases produzidos durante o processo de craqueamento, um condensador (unha prolongada) constituído de borosilicato acoplado na sua extremidade superior à junta lateral de 24/40 do reator craqueador e na outra extremidade acoplado ao sistema de coleta constituído por um erlenmaier com capacidade de 100mL.

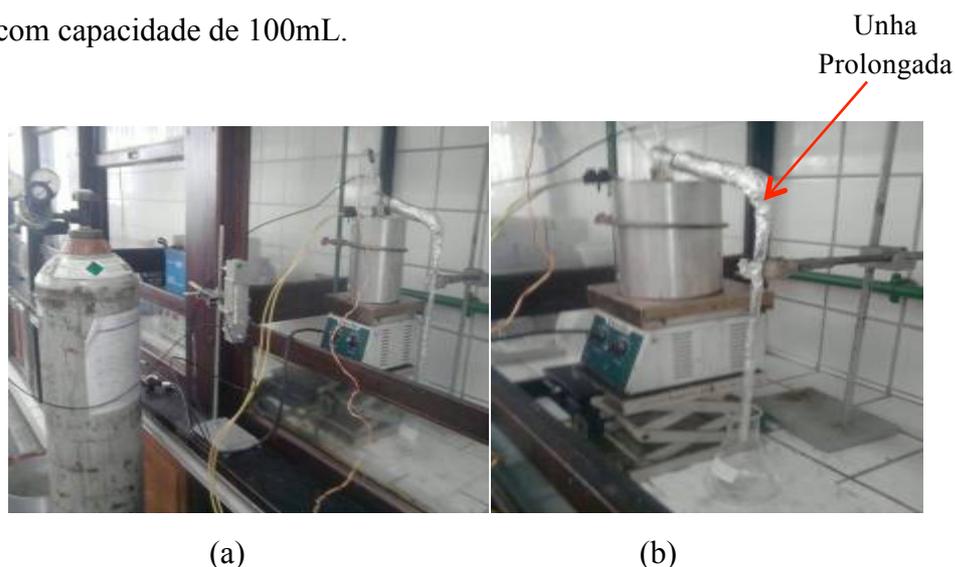


Figura 4. 1: (a) Aparato experimental de craqueamento em escala de bancada/(b) Condensador.

4.4.2 Especificações da Unidade Experimental de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.

Objetivando-se produzir novos dados com foco na investigação da produção de biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento, iniciou-se a segunda etapa do desenvolvimento deste trabalho, a qual consistiu da realização de experimentos na Unidade Semi-Piloto de Craqueamento Figura 4.2, pertencente ao Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro). Para o desenvolvimento destes experimentos utilizou-se um reator de leito agitado denominado R01, constituído de aço inox, com capacidade operacional de 2 L, agitação mecânica e aquecimento elétrico de 3.500 w, o reator encamisado com uma manta térmica constituída de lã de vidro. O sistema reacional ou reator R01 foi projetado para operar sob uma pressão e temperatura de 10 bar e até 550 °C respectivamente.

O sistema de agitação vertical do reator R01, denominado AG01, o qual é acoplado ao reator R01, é contituido por um impelidor tipo turbina com quatro (04) pás a 45⁰, com um diâmetro do impelidor correspondente a 35 cm e rotação até 810 rpm.

A unidade de craqueamento semi-piloto ainda continha um reator de leito fixo (tubular) denominado R02 , o qual é contituido de aço inox, com capacidade de 2L e aquecimento elétrico de 1.500 w, possui também uma pressão de projeto e de operação de 10 bar, com uma temperatura de projeto e operação até 550 °C.

A planta semi-piloto de craqueamento é constituída também por um condensador do tipo double piper denominado de E01, com diâmetro nominal de ½”, uma área de troca térmica de 0,05 m², caracterizando o lado do casco com a passagem de água de resfriamento sob uma pressão de projeto 10 bar, com uma pressão de teste 15 bar, além disso apresenta uma temperatura de projeto e de operação correspondente a 550 °C. Em relação ao lado do tubo no sistema de condensação este foi projetado para passar o produto obtido do processo de craqueamento (produto líquido orgânico e gases residuais não condensáveis), operando sob pressão de projeto 10 bar, pressão de teste 15 bar e temperaturas de projeto e de operação de 550 °C.

A planta Semi-piloto de Craqueamento possui um tanque de coleta de condensado (produto craqueado) denominado C01, o qual é constituído de aço inox, possui uma capacidade de 2L, pressão de projeto vácuo total, pressão de operação 1 atm, temperatura de projeto 100 °C e temperatura de operação correspondente a temperatura ambiente, além disso possui uma eficiência de 0,7.



(a) Sistema de controle / (b) Unidade semi-piloto de craqueamento.

4.4.3 Especificações da Unidade de Destilação em Escala de Bancada ou Laboratorial.

Após a realização de diversos experimentos nas Unidades de Craqueamento em Escala de Bancada e Semi-piloto descritas nos itens 4.4.1 e 4.4.2, assim como na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA descrita no capítulo 3, a qual proporcionou a obtenção de uma quantidade significativa de biocombustível (PLO). A pesquisa foi direcionada para a quarta etapa de desenvolvimento, uma vez que o produto líquido orgânico apresentava parâmetros em desacordo com as especificações estabelecidas pela agência reguladora de combustíveis (ANP). A etapa consistiu no fracionamento do produto líquido orgânico (PLO), através do processo de destilação, sendo o procedimento de fracionamento realizado na Unidade de Destilação em Escala de Bancada (Figura 4.3) pertencente ao Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK).

O aparato utilizado no processo de destilação em escala de bancada é composto por um balão de fundo redondo para acondicionamento do PLO, o qual é constituído de borosilicato com capacidade de 1L; é composto por uma manta térmica modelo (Quimis modelo Q321A25), número 515 e potência de 315W), utilizada no aquecimento do PLO contido no balão volumétrico; por uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento e constituída de três estágios e acoplada a uma conexão (junta de 24/40) constituída de vidro borosilicato com finalidade de interligar a coluna vigreux com uma das extremidades do sistema de condensação; o qual era constituído por um condensador de casco e tubo feito de borosilicato, com um comprimento de 70cm; o sistema de destilação em escala de bancada inicialmente era composto por um balão de fundo redondo, constituído de borosilicato e capacidade de 500 mL, o qual era utilizado como vaso de coleta de destilado, após um determinado período de tempo, o balão foi substituído por um funil de decantação constituído de borosilicato e capacidade de 250 mL, devido a flexibilidade de coleta de material condensado. Além destes o sistema era provido de um banho ultra termostático modelo (QUIMIS modelo Q214M2).

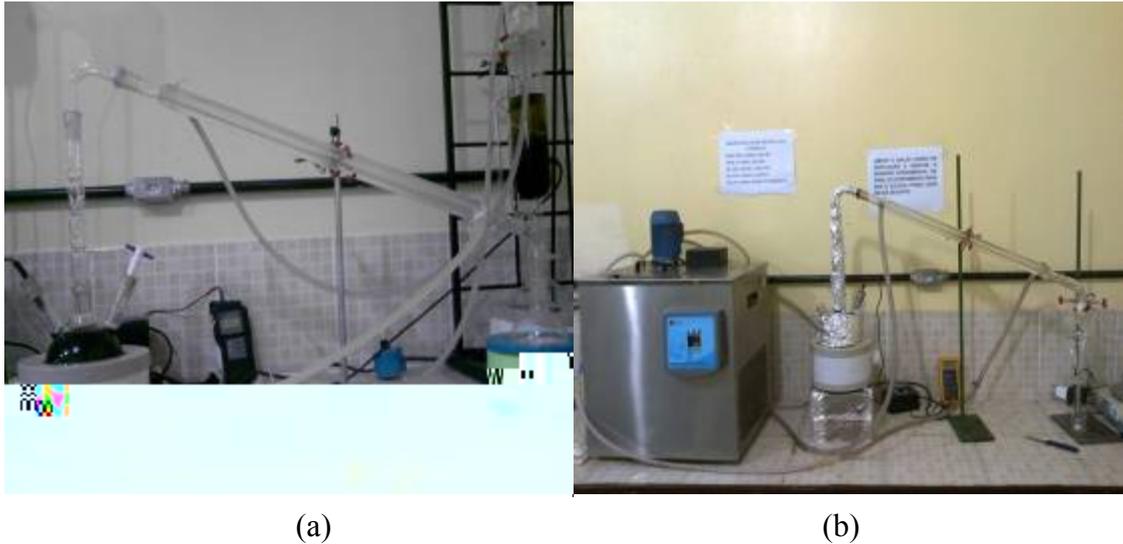


Figura 4. 3. Sistema de destilação em escala de bancada: (a) antes com balão / (b) com funil de decantação.

4.4.4 Especificações da Unidade de Destilação em Escala Piloto.

Após a realização de alguns experimentos na unidade de destilação em escala de bancada, e consecutivamente análise dos dados produzidos, a pesquisa desenvolvida no presente trabalho foi direcionada para a quinta e penúltima etapa, a qual consistiu da realização de experimentos na Unidade de Destilação Piloto (Figura 4.4), pertencente ao Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK).

A Unidade Piloto de Destilação, a qual pode ser operada com ou sem vácuo, é composta por, três (03) balões de fundo redondo, constituídos de borosilicato, com capacidades de 5L, 10L e 50L, sendo os dois primeiros utilizados como vasos de coleta de destilado e o terceiro como vaso de alimentação do material a ser destilado, além disso, estes apresentam na extremidade inferior uma válvula de descarga para a retirada do produto obtido da destilação e para a remoção do material residual ou refinado, o qual fica depositado no fundo do balão de alimentação após o término do procedimento operacional. A coluna de destilação piloto é constituída também por um banho aquecedor do tipo flameproof, com capacidade de 50L, o qual possui um sistema de aquecimento elétrico e um sistema de aquecimento a vapor, possui também um controle de temperatura digital com três pontos, podendo operar com taxas variando entre 0 a 4000, sendo este do tipo on/off com ajusti fino, possui também um sensor de temperatura do tipo PT-100, para o controle da mesma, além disso o banho de aquecimento é envolvido por um material isolante constituído de lã de rocha, o qual é

envolvido por um revestimento de alumínio objetivando-se diminuir ao máximo as perdas de energia geradas pelo equipamento. A coluna piloto de destilação ainda possui uma estrutura cilíndrica, contida de borosilicato, a qual possui internamente prateleiras de vidro fundido, com a função de acondicionar o sistema de empacotamento, constituído de anéis de raschig com 15 mm de comprimento cada um. Apresenta também dois condensadores do tipo bobina com um passe para o vapor gerado e um passe para o fluido refrigerante, além disso, também possui um divisor de refluxo, o qual possui uma válvula de descarga interligando a corrente de saída do primeiro condensador com a entrada do segundo condensador. Pode-se enfatizar que todos os aparatos instrumentais constituintes da Unidade de Destilação Piloto/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, são interligados por flanges e juntas, constituindo um sistema suportado por uma estrutura de ferro fundido.

Figura 4. 4. (a) (b)

Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro). Desenvolveu-se um conjunto de metodologias com foco na obtenção de biocombustíveis, as quais foram aplicadas em diversos aparatos experimentais, dentre estes, uma unidade de bancada, uma unidade semi-piloto e em uma unidade piloto.

4.5.1 Descrição da Metodologia.

A metodologia aplicada no desenvolvimento do presente trabalho consistiu inicialmente, na investigação da eficiência dos compostos carbonato de sódio puro (Na_2CO_3), carbonato de cálcio puro (CaCO_3), ácido fosfórico suportado sobre sílica ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$) e zeólita HZSM-5, como “catalisadores” no processo de craqueamento termocatalítico, sendo realizados experimentos na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro). Para a realização destes testes preliminares, utilizou-se como matéria prima o óleo de buriti neutralizado (*Mauritia flexuosa L.*), deixando as outras variáveis de processo constante (temperatura, tempo reacional, porcentagem de catalisador etc...).

Em seguida os dados obtidos foram analisados e transpostos para a Unidade Semi-Piloto de Craqueamento também pertencente ao Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr., onde foram realizados experimentos, os quais tinham como objetivo analisar outros parâmetros ou variáveis de processo, dentre os quais tense, o “tipo de matéria prima”, onde se pode avaliar a potencialidade de novas matérias primas como óleos de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq), andiroba (*Carapaguianensis* Aubl), girassol (*Helianthus annuus*), sebo bovino, e óleo de soja residual (fritura) (*Glycine hispida*); investigou-se também a influência da utilização de óleo “bruto” e de óleo “neutralizado”, no processo de craqueamento, utilizando-se para isso os óleos de buriti e palma; além destes, investigou-se o “tipo de processo”, neste caso foram investigadas as características dos produtos líquidos orgânicos (PLO) produzidos a partir do processo de craqueamento térmico e do processo de craqueamento termocatalítico; nesta etapa dois parâmetros foram mantidos constante, a temperatura de operação e a duração do tempo reacional.

A etapa subsequente aos experimentos realizados nas unidades em escala de bancada e semi-piloto, consistiu no desenvolvimento de métodos experimentais e validação da Unidade Piloto de Craqueamento, localizada no Laboratório de Processos

de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPA). Após os testes preliminares da planta piloto de craqueamento, foram realizados experimentos, baseados nos dados de transposição da unidade semi-piloto de craqueamento, sendo investigados os parâmetros, tempo reacional, temperatura inicial de craqueamento, tipo e qualidade de catalisador, neste caso, catalisador puro, catalisador recuperado e um catalisador residual (Lama Vermelha); investigou-se também a porcentagem de catalisador introduzido no meio reacional; além da qualidade do produto líquido orgânico em diferentes tempos reacionais (10, 20,30,40, 50, 60 min).

Ao finalizar as etapas de produção de PLO, a pesquisa partiu para o desenvolvimento de métodos de tratamento e fracionamento do produto líquido orgânico (mistura de hidrocarbonetos e compostos residuais). Para a realização dos processos de fracionamento e fracionamento foram utilizadas colunas de destilação, onde inicialmente foi montado um sistema de destilação em escala de bancada, utilizando-se uma coluna do tipo Vigreux, a qual possibilitou gerar dados experimentais, os quais foram transpostos para a unidade piloto de destilação pertencente ao Laboratório de Processos de Separações Térmicas. Visando concluir a pesquisa referente ao presente trabalho, procedeu-se o aprofundamento no tratamento e caracterização dos produtos obtidos PLO e das frações geradas após processo de fracionamento, cujos métodos consistiram em uma desacidificação física e química, análises físico-químicas, análises de composição e construção de curvas de destilação, seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sob os métodos da NBR, AOCS e ASTM. O Fluxograma abaixo ilustra as etapas experimentais realizadas durante o desenvolvimento do presente trabalho.

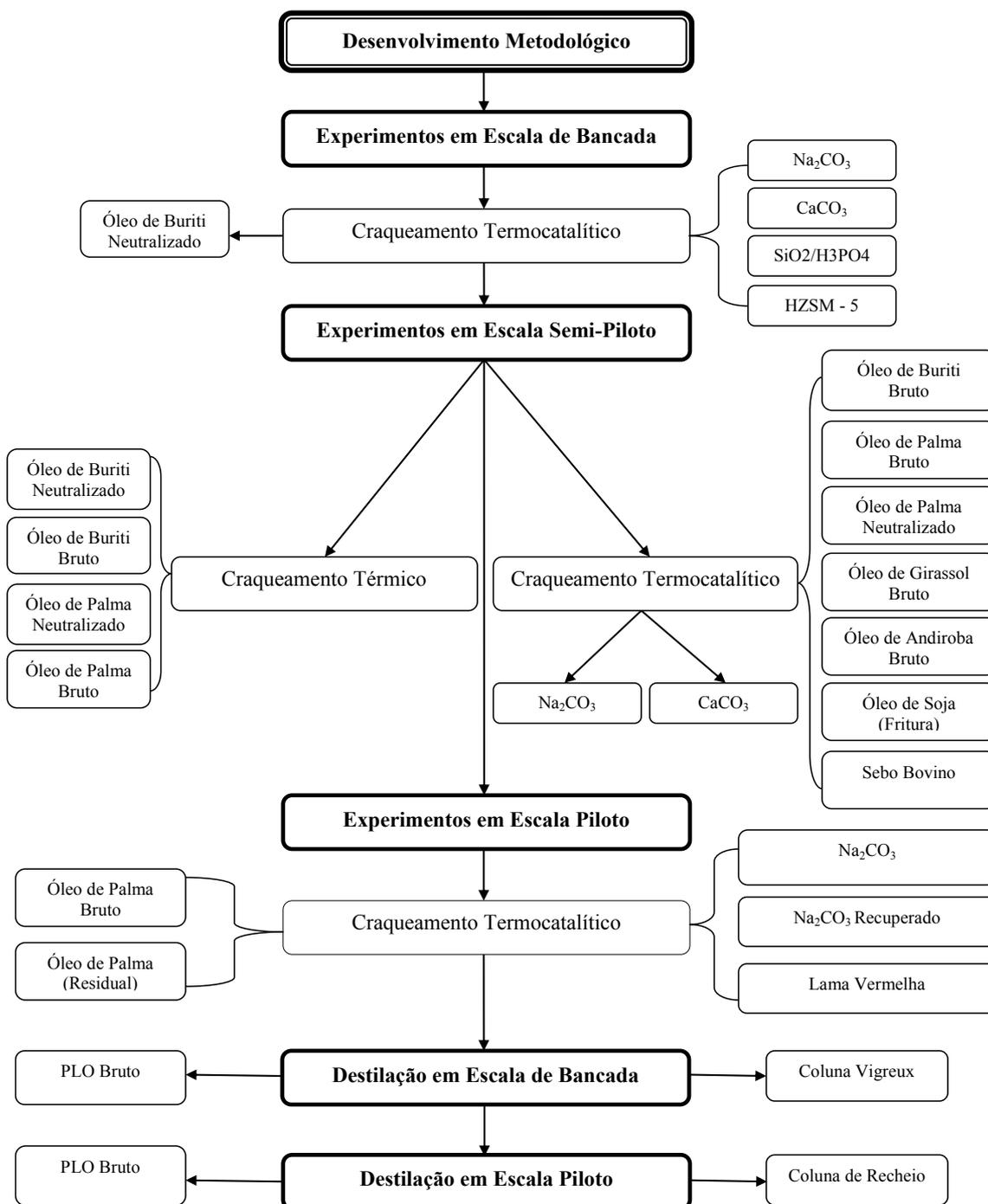


Figura 4. 5. Fluxograma de Desenvolvimento Experimentais.

4.5.2. Procedimentos Operacionais das Unidades de Craqueamento e Destilação.

O item 4.5 descreve as metodologias científicas empregadas para a realização de experimentos nas unidades de craqueamento em escala de bancada e semi-piloto realizados no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro), assim como a metodologia aplicada nos experimentos em

escala piloto, realizados na unidade piloto de craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/UFPA, a qual foi descrita no capítulo 3. Neste item também serão descritos a metodologia aplicada na etapa de destilação em escala de bancada e piloto, assim como os procedimentos adotados na desacidificação física e na construção das curvas de destilação dos biocombustíveis produzidos.

4.5.2.1 Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada

A metodologia aplicada nos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala de bancada (Figura 4.1), consistiu inicialmente na pesagem do material a ser craqueado, em seguida este foi introduzido em um reator constituído de vidro borosilicato com capacidade de 125 mL (Figura 4.6a), após o acondicionamento da matéria prima no reator, este foi acoplado a sua parte superior (Figura 4.6b), a qual consistia em uma cabeça móvel com dois orifícios (uma entra e uma saída de material) em extremidades opostas e funções pré-determinadas.



Figura 4. 6. Aparato experimental: (a) Reator de vidro borosilicato; (b) Cabeça móvel do reator.

Em seguida o sistema reacional (reator) contendo o material a ser craqueado, foi acondicionado em um forno cilíndrico apoiado sobre uma placa constituída de um sistema com agitação magnética que permitia a agitação da mistura reacional através de uma barra magnética sem revestimento. Ao sistema reacional, mais especificamente no orifício da extremidade lateral esquerda foi acoplada uma corrente de fluxo de nitrogênio (gás de arraste dos produtos obtidos durante o processo de craqueamento), a

qual era composta por um capilar condutor de N_2 , proveniente de um cilindro de aço contendo gás nitrogênio armazenado. Na extremidade lateral direita do sistema reacional foi conectada uma estrutura (unha prolongada) constituída de vidro borossilicato, a qual era responsável pela condensação dos gases produzidos durante o processo de craqueamento, devido às transferências de calor ocorridas na passagem dentro da estrutura. Em relação ao sistema de coleta do produto obtido no processo de craqueamento em escala de bancada, acoplou-se a unha prolongada a um erlenmaier com capacidade de 250 mL, o qual era utilizado no acondicionamento do PLO produzido. Após ter sido montado todo o aparato experimental, iniciou-se o processo, com a realização da programação no controlador do sistema de craqueamento, estabelecendo-se os parâmetros operacionais de processo, como taxa de aquecimento, rampa de aquecimento, temperatura de craqueamento, fluxo de nitrogênio e tempo reacional.

A Figura 4.7 corresponde à ilustração do aparato experimental utilizado no processo de craqueamento termocatalítico em escala de bancada realizado no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro).

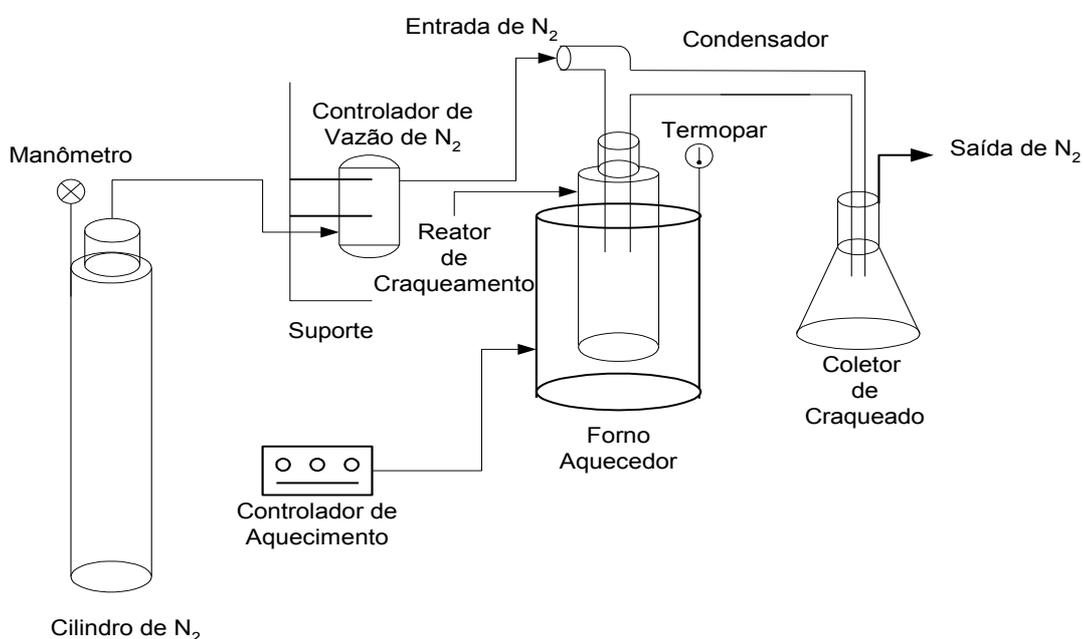


Figura 4. 7. Ilustração do processo de craqueamento em escala de bancada.

Ao estabelecer todos os parâmetros operacionais, iniciou-se o processo acionando o botão start up, no painel de controle. Em seguida foi aberta a válvula de gás de arraste (N₂), sendo sua vazão controlada por um rotâmetro, ao estabilizar a vazão do gás de arraste, atentou-se efetivamente para o início da reação de craqueamento objetivando-se determinar os parâmetros, temperatura inicial de craqueamento e tempo inicial de craqueamento. Ao visualizar a formação de gás dentro do sistema de craqueamento, anotaram-se os dados de processo até completar o tempo reacional pré-estabelecido. Ao finalizar o procedimento experimental, o produto craqueado obtido foi pesado visando calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala de bancada, o qual foi calculado segundo a Eq. (4.1), em seguida o produto líquido orgânico foi submetido a análises físico-químicas e de composição.

$$\eta = \frac{m_{OC}}{m_{OI}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde, m_{OI} é a massa da matéria prima que entrou no sistema de craqueamento e, m_{OC} é a massa de produto líquido orgânico obtido no processo em estudo.

4.5.2.2 Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.

A metodologia aplicada nos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala semi-piloto (Figura 4.2), consistiu inicialmente na pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) do material a ser craqueado, em seguida este foi introduzido em um reator constituído de aço inox com agitação mecânica e capacidade de dois (02) litros (Figura 4.8), após o acondicionamento da matéria prima no reator, o mesmo foi encerrado com uma tampa de aço (flange), a qual encontrava-se acoplada aos demais aparatos instrumentais da unidade semi-piloto de craqueamento, a tampa de aço continha dez (10) orifícios, dentre os quais oito (08) eram utilizados para selar a tampa com o reator e dois (02) eram utilizados para a entrada de gás nitrogênio (gás de arraste) e saída de produto craqueado. Após acoplagem do reator à planta semi-piloto, o mesmo foi envolvido por uma resistência elétrica, associada a uma manta constituída por um material isolante (lã de vidro), com a finalidade de aquecer e manter aquecido o sistema reacional, com a menor perda possível de calor para o meio ambiente.



Figura 4. 8. Reator craqueador de aço inox.

Ao sistema reacional (reator), foi acoplada uma corrente de fluxo de nitrogênio (gás de arraste dos produtos obtidos durante o processo de craqueamento), a qual era composta por um capilar condutor de N_2 , proveniente de um cilindro de aço contendo gás nitrogênio armazenado. Em seguida ligou-se o plug da resistência elétrica, a um sistema de corrente elétrica, contido na planta semi-piloto de craqueamento. As etapas subsequentes foram, o acionamento do sistema de resfriamento da planta semi-piloto, o qual consistia de correntes condutoras (mangueiras), contendo água de resfriamento a temperatura ambiente, as correntes condutoras encontravam-se acopladas na entrada e saída do condensador responsável pela condensação do produto líquido orgânico obtido durante o processo de craqueamento, além disso as correntes de resfriamento também estavam interligadas ao selo de resfriamento do sistema de agitação (cilindro conectado ao motor do agitador), com a finalidade de diminuir por transferência de calor a energia calorífica gerada, antes de atingir o motor elétrico do agitador.

Após ter sido montado todo o aparato experimental, e ligado o sistema de resfriamento da planta semi-piloto, realizou-se a etapa de programação do controlador universal de processos, localizado no painel de controle da planta semi-piloto de craqueamento, estabelecendo-se desta forma os parâmetros operacionais de processo como taxa de aquecimento, rampa de aquecimento, temperatura de craqueamento, fluxo de nitrogênio, rotação do agitador dentro do reator e tempo reacional.

Ao estabelecer todos os parâmetros operacionais, iniciou-se o processo acionando o botão start up, no painel de controle. Em seguida foi aberta a válvula de gás de arraste (N_2), sendo sua vazão controlada por um rotâmetro, ao estabilizar a vazão do gás de arraste, atentou-se efetivamente para o início da reação de craqueamento objetivando-se determinar os parâmetros, temperatura inicial de craqueamento e tempo

inicial de craqueamento. Ao verificar a formação de gás dentro do sistema de craqueamento, devido à elevação de temperatura na entrada do condensador, anotaram-se os dados de processo até completar o tempo reacional pré-estabelecido. Ao finalizar o procedimento experimental, o produto craqueado obtido foi pesado em uma balança eletrônica (Marte, AL500), visando calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala de bancada, o qual foi calculado segundo a Equação 4.1, em seguida o produto líquido orgânico foi submetido a análises físico-químicas e de composição.

A Figura 4.9 corresponde à ilustração do aparato experimental utilizado no processo de craqueamento térmico e termocatalítico em escala semi-piloto realizado no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro).

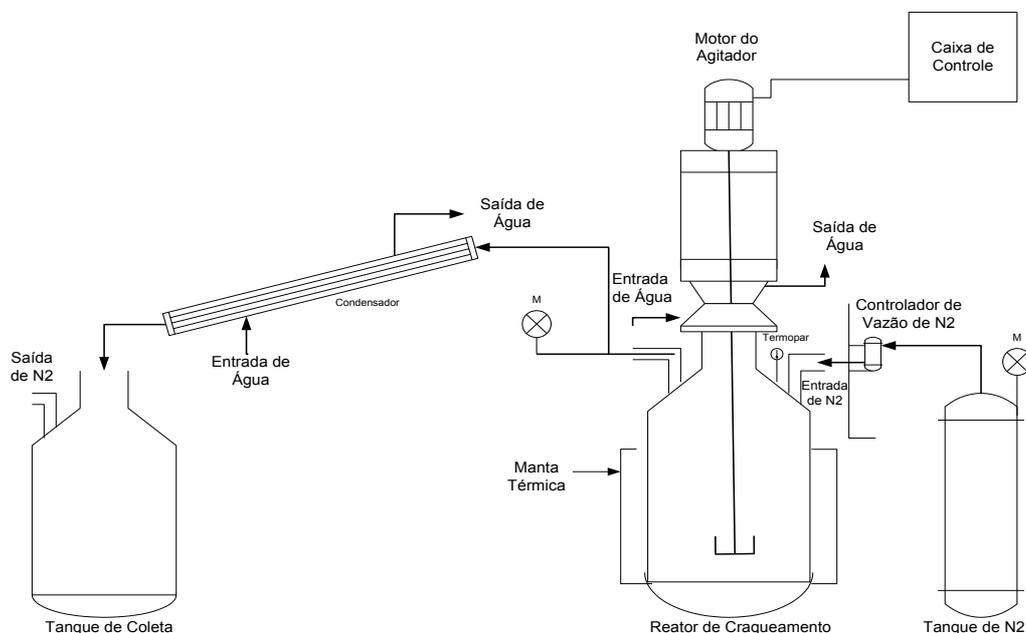


Figura 4. 9. Ilustração do Sistema de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.

Para a realização do craqueamento termocatalítico foi mantido todos os procedimentos citados anteriormente porém, na etapa de alimentação do sistema reacional, incluiu-se o procedimento de alimentação do material catalítico, sendo o catalisador introduzido no reator logo após a introdução da matéria prima, seguindo consecutivamente das demais etapas. Com a entrada de um catalisador no meio reacional, pôde-se investigar a influência da utilização de catalisadores no processo de craqueamento (Térmico e Termocatalítico).

Objetivando-se ampliar e intensificar a pesquisa, no que condiz a produção, qualidade e otimização do processo de craqueamento e do produto líquido orgânico obtido na unidade semi-piloto de craqueamento, alíquotas de PLO foram retiradas e coletadas em diferentes tempos (10, 20, 30, 40, 50, 60min) durante o procedimento experimental, em seguida estas foram submetidas a análises físico-químicas e de composição seguindo normas nacionais e internacionais de análises.

4.5.2.3. Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Craqueamento em Escala Piloto.

A metodologia aplicada nos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala piloto (Figura 3.1), consistiu inicialmente na pesagem do material a ser craqueado em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg, em seguida o material a ser craqueado foi introduzido em um tanque denominado (TQ01) constituído de polietileno, com formato cilíndrico e uma seção cônica na parte inferior, com capacidade de 200L (Figura 3.3). Após o acondicionamento da matéria prima no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para o preparo e acondicionamento do catalisador no sistema reacional, sendo este formado por um reator de leito agitado denominado (R01) (Figura 3.7), constituído de aço inox e capacidade de operação de 125L. Para a introdução do catalisador no sistema reacional, procedeu-se inicialmente a realização da abertura do reator, o qual possui na parte inferior (seção cônica) um acesso através de uma abertura selada com uma tampa de aço, contendo seis (06) orifícios utilizados para acoplar a tampa ao reator. Além disso, a tampa possui uma entrada, a qual é introduzida um sensor de temperatura, responsável por enviar sinais para o sistema de controle, no painel de controle, informando a real temperatura dentro do reator, denominada temperatura de fundo. O reator R01 possui também uma saída na parte inferior pela qual é coletado amostras de produto líquido orgânico produzido durante o processo de craqueamento.

Após retirar a tampa do reator, pesou-se uma massa do catalisador pré-determinado, em seguida, a massa total mensurada foi dividida em porções menores objetivando-se viabilizar a introdução do catalisador no sistema reacional, cujo procedimento foi realizado através do acondicionamento das porções em sacolas plásticas. Em seguida as porções contendo o catalisador foram sendo introduzidas uma a

uma. Após ter sido introduzido toda a massa de catalisador, no reator de craqueamento, procedeu-se o encerramento do mesmo, selando a tampa com parafusos de pressão.

Ao término do acondicionamento da matéria prima e do catalisador, a etapa seguinte foi direcionada para o sistema de controle da planta piloto, o qual consistiu do acionamento da parte elétrica, através da chave geral acoplada na parede do Laboratório de Processos de Separações Térmicas. Em seguida foi acionada a chave geral da planta piloto, localizada no painel de controle (Figura 3.13). Ao acionar a chave geral no painel de controle, iniciou-se uma varredura em todo o sistema automatizado, objetivando-se identificar falhas ou mau funcionamento de qualquer sensor.

Ao terminar a verificação do funcionamento do sistema controlador ou de automatização, foi acionada a chave correspondente ao sistema de bombeamento da água de resfriamento, a qual é constituinte do sistema de resfriamento (Figura 3.2a), onde efetivamente são utilizados três tanques constituídos de polietileno, um (01) com capacidade de 350 L utilizado no ciclo de resfriamento do selo mecânico do agitador e dois (02) tanques constituídos de polietileno e capacidade de 500 L, utilizados no ciclo de resfriamento ou troca térmica dentro do condensador pertencente a unidade de craqueamento. Em seguida foram acionadas (abertas) as válvulas manuais (Figura 3.2a e 3.2b) também pertencentes ao sistema de resfriamento, as quais possibilitavam o fluxo da corrente de água dentro do sistema, formando um ciclo contínuo dentro do processo de craqueamento.

A etapa subsequente ao acionamento do sistema de resfriamento foi o ajuste do sistema de controle para operar segundo os parâmetros operacionais ou variáveis de processo pré-determinados, dentre os quais estão o inversor agitador AG01 do reator R01, no qual se estabeleceu o ciclo de rotação do agitador em rpm; o inversor Bb dosadora B01, no qual pôde-se ajustar o ciclo de rotação da bomba dosadora do sistema de alimentação, controlando desta forma a vazão e o tempo de alimentação do sistema de pré-aquecimento e subsequentemente a alimentação do sistema reacional. No painel de controle acionaram-se as chaves correspondentes ao acionamento (liga/desliga) do sistema responsável pela escolha do funcionamento da bomba dosadora, assim como do acionamento da chave responsável pela escolha do sensor de temperatura (fundo/chaminé), em função do tipo de reator a ser utilizado (reator de leito agitado ou reator de leito fixo).

Em seguida programou-se através dos controladores de temperatura PID localizados no painel de controle, as temperaturas de processo do pré-aquecedor e do

reator de craqueamento Após ter sido concluído todo o sistema operacional, acionou-se a chave do sistema de pré-aquecimento, dando início ao bombeamento do material a ser craqueado através da bomba dosadora B01 em direção ao pré-aquecedor, onde neste a matéria prima foi aquecida até uma determinada temperatura pré-estabelecida, e subsequentemente direcionada ao reator craqueador, onde a matéria prima foi submetida a um processo de craqueamento, ou seja, quebra das moléculas devido a uma elevação de temperatura e influência de um catalisador.

Após a constatação da introdução de forma integral do material a ser craqueado no reator de craqueamento R01, desligou-se a chave de acionamento do pré-aquecedor, sendo consecutivamente ligada a chave do queimador também localizada no painel de controle, dando início a elevação de temperatura necessária para a realização do processo de craqueamento. Em seguida ligou-se o sistema de agitação, o qual havia sido pré-ajustado anteriormente, com a função de homogeneizar o meio reacional (matéria prima mais catalisador) e distribuir de forma uniforme a energia fornecida pelo sistema de queima ou combustão.

Ao verificar a formação de produto craqueado dentro do sistema operacional, através da elevação de temperatura na entrada e saída do condensador, detectada e visualizada no painel de controle da planta piloto, assim como através da visualização de gases não condensáveis sendo emitidos através de uma tubulação de gás de escape, foram devidamente anotados os dados gerados no processo, como, temperatura inicial de craqueamento, tempo inicial de craqueamento, rotação do agitador impelidor, as temperaturas de entrada e saída no sistema de condensação, as temperaturas de entrada e saída do selo do agitador mecânico, além da temperatura da chaminé, pela qual é emitido o gás de combustão. O produto craquedo ou produto líquido orgânico foi coletado em um vaso de coleta constituído de aço inox, com capacidade de 30L, no qual foi instalado um sistema de cogeração de gases não condensáveis.

A Figura 4.10 corresponde à ilustração do aparato experimental utilizado no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto realizado na Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/LEQ/IME/UFPA).

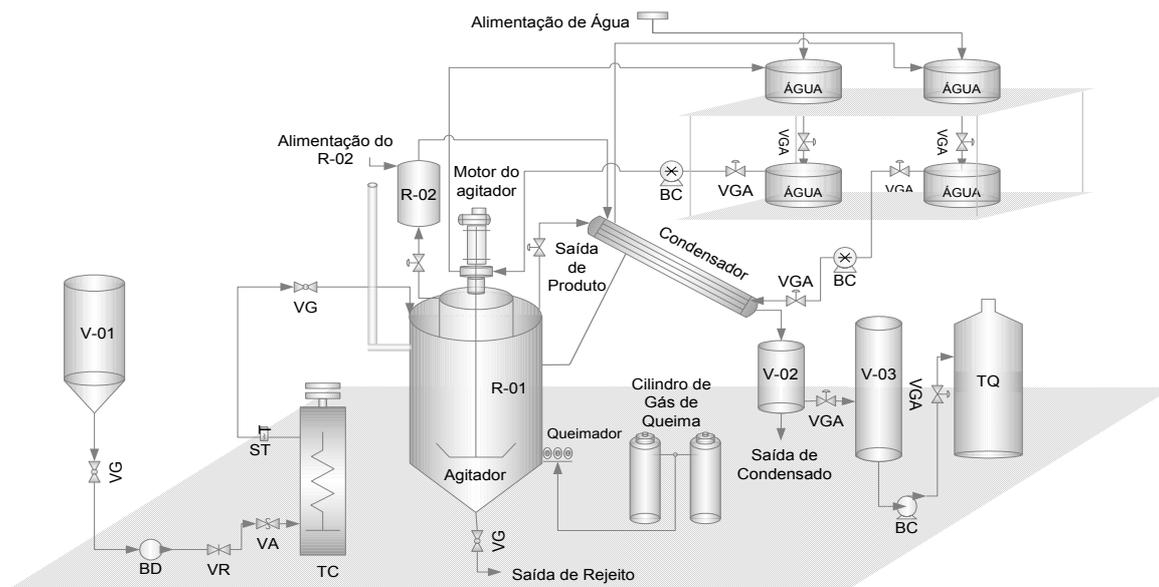


Figura 4. 10. Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.

Objetivando-se ampliar e intensificar a pesquisa, no que tange a produção, qualidade e otimização do processo de craqueamento e do produto líquido orgânico obtido na unidade piloto de craqueamento, alíquotas de PLO (Figura 4.11a), foram coletadas em diferentes tempos reacionais (10, 20, 30, 40, 50, 60 min) durante o procedimento experimental, as quais foram armazenadas em recipientes de polietileno com capacidade de 5 L. Em seguida, as alíquotas assim como uma fração contendo a mistura de todos os tempos reacionais, a qual foi armazenada em um recipiente de 50 L (Figura 4.11b), foram submetidas a análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).



(a)

(b)

Figura 4. 11. (a) Coleta das alíquotas de PLO/(b) Recipiente de armazenagem de PLO.

Quanto aos gases não condensáveis produzidos durante o procedimento experimental, estes inicialmente foram submetidos a um processo de combustão (queima) (Figura 4.12), porem futuramente dentro do sistema operacional, com o sistema de cogeração totalmente instalado, estes gases serão utilizados para suprir parte da energia necessária para a realização do processo de craqueamento, tornando a planta piloto praticamente autossustentável.



Figura 4. 12. Queima dos gases não condensáveis.

Ao finalizar o procedimento experimental, o sistema reacional foi deixado em repouso por um período de 30 a 60 min, visando diminuir a temperatura dentro do reator, em seguida procedeu-se a abertura da tampa do reator, a qual encontra-se selada (fechada) com parafusos de pressão, após a remoção da mesma, iniciou-se retirada do matéria residual (coque) (Figura 4.13) com o auxilio de uma barra metálica.



Figura 4. 13. Material residual do processo de craqueamento (coque).

O material residual foi acondicionado em um recipiente constituído de polietileno (Figura 4.14^b), o qual havia sido previamente pesado, em seguida pesou-se o

material residual dentro do recipiente, assim como e o produto líquido orgânico (Figura 4.14^a) o qual foi acondicionado em um recipiente de polietileno, o procedimento de pesagem ocorreu em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg visando calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala piloto, o qual foi calculado segundo a Equação 4.1.



Figura 4. 14. (a) PLO produzido na unidade piloto de craqueamento / (b) Resíduo do craqueamento da unidade piloto.

4.5.2.4. Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Destilação em Escala de Bancada.

Em função da não conformidade de alguns parâmetros como índice de acidez , do PLO produzido e mediante a obtenção de uma quantidade significativa de produto líquido orgânico produzido nas etapas de craqueamento em escala piloto, assim como objetivando-se dar continuidade a investigação na obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento, a pesquisa foi direcionada para o desenvolvimento de metodologias, as quais consistiam no fracionamento do PLO, o qual é formado por uma mistura multicomponente (mistura de hidrocarbonetos com diferentes tipos e tamanhos de cadeia).

Para a realização do fracionamento do PLO, realizou-se um planejamento experimental, o qual consistiu na investigação da obtenção das frações a partir do processo de destilação simples e destilação fracionada, sendo nesta ultima utilizado uma coluna do tipo vigreux com três estágios. Além disso, dentro do planejamento

experimental, e baseado em informações da literatura, no que tange ao fracionamento de misturas multicomponentes originadas do petróleo, foram estabelecidas faixas de temperaturas baseadas em ponto de ebulição, ou faixa de destilação da gasolina, querosene, diesel leve, diesel pesado, compostos precursores de lubrificantes e hidrocarbonetos com cadeia muito longa (material asfáltico). As faixas pré-estabelecidas foram: até 40 °C para gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP), correspondendo a uma faixa de C₁ a C₄; de 40 a 175 °C para a gasolina; correspondendo a uma faixa de C₅ a C₁₀; de 175 a 235 °C para o querosene, correspondendo a uma faixa de C₁₁ a C₁₂; de 235 a 305 °C para gasóleo leve ou diesel leve, correspondendo a uma faixa de C₁₃ a C₁₇; de 305 a 400 °C para gasóleo pesado ou diesel pesado, correspondendo a uma faixa de C₁₈ a C₂₅, de 400 a 510 °C para lubrificantes, correspondendo a uma faixa de C₂₆ a C₃₈, acima de 510 °C para asfalto, correspondendo a uma faixa acima de C₃₈, segundo Thomas, 2001 e Szklo, 2008.

- Destilação Simples

A metodologia aplicada no procedimento de destilação simples em escala de bancada (Figura 4.15), consistiu inicialmente na montagem do aparato experimental, onde preparou-se um suporte constituído de um material refratário, sobre o qual foi colocada uma manta aquecedora QUIMIS modelo Q321A15, número 515 e potência de 315W, com a função de fornecer a energia necessária para a realização do processo de craqueamento. Em seguida foi acondicionado dentro da manta aquecedora um balão de fundo redondo com uma saída e duas entradas, sendo, uma saída no centro do balão para o produto destilado, uma entrada lateral à esquerda para o acondicionamento do material a ser destilado (PLO) e uma entrada lateral à direita para o acondicionamento do sensor de temperatura (termopar). Com o objetivo de interligar o balão de alimentação a um sistema de condensação, acoplou-se ao balão de fundo redondo uma conexão angular com formato côncavo, a qual foi acoplada também a um condensador de West, constituído de borosilicato, do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, o qual foi acoplado a um banho ultra termostático QUIMIS modelo Q214M2, com a finalidade de condensar os gases gerados no processo de destilação, subsequentemente foi acoplado ao condensador em sua extremidade oposta um conexão angular, com dois orifícios, sendo um orifício utilizado para a saída de gases residuais ou não condensáveis, e outro orifício para a saída do PLO condensado, em seguida foi

acoplado a esta conexão um funil de decantação com capacidade de 500 mL, o qual tinha a função de acondicionar o produto destilado produzido.



Figura 4. 15. Sistema de destilação Simples.

Após ter sido montado todo o aparato experimental de destilação, iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultratermostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida pesou-se em uma balança modelo (QUIMIS) uma massa do produto líquido orgânico produzido na etapa de craqueamento em escala piloto, após a pesagem o PLO foi introduzido ao balão de fundo redondo ou de alimentação, sendo subsequentemente encerrado com uma rolha de alta resistência térmica. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultratermostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada.

O produto a ser destilado foi aquecido gradualmente até entrar na primeira faixa de destilação, de 40 a 175 °C, correspondente à faixa da gasolina derivada do petróleo. Objetivando-se separar apenas a faixa de hidrocarbonetos semelhantes a faixa da gasolina dos demais constituintes, executou-se o seguinte procedimento: ao atingir a temperatura limite para esta faixa, o sistema foi mantido a temperatura constante de 175 °C durante um período de tempo até cessar o gotejamento do material destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material destilado referente à primeira faixa de

destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1L.

Em seguida, o controlador de temperatura da manta aquecedora foi novamente ajustado ou reprogramado para obter uma taxa de aquecimento maior, com o objetivo de atingir a segunda faixa de destilação, a qual correspondeu, de 175 a 235°C, correspondente à faixa do querosene derivado do petróleo. Objetivando-se separar apenas a faixa de hidrocarbonetos semelhantes a faixa do querosene derivado do petróleo, dos demais constituintes, executou-se o seguinte procedimento: ao atingir a temperatura limite para esta faixa, o sistema foi mantido a temperatura constante de 235 °C durante um período de tempo até cessar o gotejamento do material destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material destilado referente à segunda faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1L.

Visando obter a terceira faixa de destilação a qual correspondeu de 235 a 305 °C, correspondente à faixa de hidrocarbonetos semelhantes aos hidrocarbonetos do gásóleo leve derivado do petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente calibrado, para atingir a temperatura desejada. Com o objetivo de separar somente o produto correspondente a esta faixa, manteve-se constante a temperatura de 305 °C, até o encerramento do gotejamento do produto destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material destilado referente a terceira faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1L.

Objetivando-se obter a quarta e última faixa de destilado, a qual correspondeu de 305 a 400 °C, correspondente à faixa de hidrocarbonetos semelhantes aos hidrocarbonatos do diesel pesado ou material precursor de lubrificantes derivados do petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente ajustado, para atingir a temperatura desejada. Com o objetivo de separar somente o produto correspondente a esta faixa, manteve-se constante a temperatura de 400 °C, até o encerramento do gotejamento do produto destilado (diesel pesado verde ou diesel pesado de PLO), o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material destilado

referente a quarta faixa de destilação, coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1L.

Após serem coletadas, as frações dos produtos destilados obtidos durante o processo de destilação simples em escala de bancada, o material residual ou produto de fundo foi removido do balão de alimentação, em seguida os produtos destilados e o produto de fundo foram pesados objetivando-se realizar o cálculo de rendimento do processo de destilação, em seguida os produtos obtidos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

- Destilação Fracionada

A metodologia aplicada no procedimento de destilação fracionada em escala de bancada (Figura 4.16), consistiu inicialmente na montagem do aparato experimental, onde preparou-se um suporte constituído de um material refratário, sobre o qual foi colocada uma manta aquecedora QUIMIS modelo, Q321A15, número 515 e potência de 315W, com a função de fornecer a energia necessária para a realização do processo de craqueamento. Em seguida foi acondicionado dentro da manta aquecedora um balão de fundo redondo com uma saída e duas entradas, sendo, uma saída no centro do balão para o produto destilado, uma entrada lateral à esquerda para o acondicionamento do material a ser destilado (PLO) e uma entrada lateral à direita para o acondicionamento do sensor de temperatura (termopar). Em seguida acoplou-se ao balão de alimentação através de uma junta 24/40, uma coluna de destilação do tipo vigreux sem empacotamento, constituída de vidro borosilicato e três (03) estágios de fracionamento, sendo esta acoplada na saída central do balão de alimentação. Com o objetivo de interligar a coluna vigreux a um sistema de condensação, acoplou-se a esta uma conexão angular com formato côncavo, a qual foi acoplada também a um condensador de West, constituído de vidro borosilicato, do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, o qual foi acoplado a um banho ultratermostático QUIMIS modelo Q214M2, com a finalidade de condensar os gases gerados no processo de destilação, subsequentemente foi acoplado ao condensador em sua extremidade oposta um conexão angular, com dois orifícios, sendo um orifício utilizado para a saída de gases residuais

ou não condensáveis, e outro orifício para a saída do produto destilado condensado, em seguida foi acoplado a esta conexão um funil de decantação com capacidade de 500 mL, o qual tinha a função de acondicionar o produto destilado produzido.

Objetivando-se diminuir as perdas de energia para o meio ambiente, a qual impossibilitaria o processo de destilação, uma vez que, devido à introdução de uma coluna vigreux ao sistema de destilação ouve um aumento de resistência ao fluxo de destilado, desta forma optou-se por inserir ao sistema, um material isolante, constituído de lã de vidro, o qual foi envolvido sobre o balão de alimentação, assim como sobre a coluna vigreux. Em seguida para ratificar a conservação da energia em todos os estágios da coluna de fracionamento, esta também foi envolvida por um papel alumínio, ficando desta forma totalmente recoberta e isolada.

Após ter sido montado todo o aparato experimental de destilação, iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultra termostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida pesou-se em uma balança semi-análítica ALPAX, com capacidade de 1 Kg e precisão de 0,1 uma massa do produto líquido orgânico produzido na etapa de craqueamento em escala piloto, após a pesagem o PLO foi introduzido ao balão de fundo redondo ou de alimentação, sendo subseqüentemente encerrado com uma rolha de alta resistência térmica. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultratermostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada.



Figura 4. 16. Sistema de destilação fracionada com isolamento térmico.

Objetivando-se separar componentes indesejáveis, assim como as faixas de hidrocarbonetos semelhantes aos hidrocarbonetos que estão presentes nos derivados do petróleo (gasolina, querosene, gásóleo leve e gásóleo pesado), o procedimento experimental de destilação utilizando uma coluna vigreux seguiu os mesmos procedimentos citados anteriormente para o processo de destilação simples.

Após serem coletadas, as frações dos produtos destilados obtidos durante o processo de destilação fracionada em escala de bancada, o material residual ou produto de fundo foi removido do balão de alimentação, em seguida os produtos destilado e o de fundo foram pesados objetivando-se realizar o cálculo de rendimento do processo de destilação, em seguida os produtos obtidos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

4.5.2.5. Desenvolvimento do Método Utilizado na Unidade de Destilação em Escala Piloto.

Após a obtenção e análises dos dados experimentais dos processos de destilações em escala de bancada, foi desenvolvido um procedimento experimental o qual foi aplicado na unidade piloto de destilação (Figura 4.4), sendo a mesma montada e instalada nas proximidades do Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK).

Dentre os estudos desenvolvidos para a transposição de dados e metodologia de aplicação operacional, foram encontradas incompatibilidades técnicas, uma vez que a coluna de destilação em escala de bancada é do tipo vigreux e a coluna de destilação em escala piloto é do tipo empacotamento, o qual é constituído de anéis de raschig, sendo estes responsáveis por um aumento na resistência a corrente de fluxo de destilado. Neste contexto a metodologia inicialmente desenvolvida para a unidade piloto de destilação, consistia na utilização da capacidade máxima de empacotamento ou coluna de recheio, após testes preliminares optou-se por utilizar somente 1/3 da capacidade da coluna de recheio, objetivando-se favorecer um maior rendimento no procedimento operacional.

No procedimento experimental de destilação em escala piloto, inicialmente foi pesada uma massa de produto líquido orgânico (PLO) em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg. Em seguida a massa de PLO foi introduzida em um balão de alimentação, com fundo redondo e capacidade de 50 L, o qual estava acondicionado em um banho de aquecimento do tipo flameproof, com capacidade de 50 L, onde este, possui dois sistema de aquecimento, um elétrico e outro a vapor, além de controles de temperatura digitais interligados a sensores de temperatura do tipo PT-100, sendo o controlador central de temperatura do tipo PID, o qual possui um duplo display, permitindo uma visualização de controle fácil e rápida de manuseio.

Após o acondicionamento do PLO no balão de alimentação, fechou-se a flange de entrada de alimentação, em seguida foi adicionado um fluido térmico no banho de aquecimento, o qual se encontrava com suas válvulas de escape encerradas. Em seguida ligou-se o sistema de resfriamento da unidade de destilação piloto, o qual consistia de um fluxo contendo água de resfriamento a temperatura ambiente, a qual era obtida diretamente do sistema de abastecimento do Laboratório de Processos de Separações Térmicas, e conduzida internamente pelos condensadores do tipo bobina constituintes da unidade de destilação. Antes do star up do processo de destilação foi realizado uma varredura em toda unidade de destilação objetivando detectar qualquer vazamento na estrutura física, dos sistemas de alimentação, aquecimento e no sistema de condensação,

após a verificação da normalidade estrutural, foram iniciados os procedimentos de controle operacionais, os quais consistiam no acionamento da parte elétrica da planta piloto de destilação, assim como, da programação do controle de temperatura e variáveis operacionais ou de processo.

Depois de estabelecidos todos os parâmetros de processo (temperatura ou faixa de destilação e taxa de aquecimento), acionou-se o botão do tipo on/off, dando início ao processo de destilação. Com o objetivo de separar hidrocarbonetos na faixa da gasolina derivada do petróleo, inicialmente o sistema de destilação foi programado para operar a uma temperatura máxima de 150 °C, mantendo-se constante ao atingir esta temperatura, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C/min. Após encerrar a condensação do produto obtido na respectiva faixa, o mesmo foi coletado em dois balões de fundo redondo, constituídos de vidro borosilicato e capacidades de 5L e 10L. Após coletar a primeira faixa de biocombustível, o controle de temperatura da coluna de destilação foi ajustado para operar até a uma temperatura máxima de 235°C com o objetivo de se obter hidrocarbonetos na faixa do querosene derivado do petróleo, após atingir esta temperatura o sistema foi mantido constante até encerrar o gotejamento do destilado. Em seguida o produto destilado foi coletado novamente nos vasos de coleta, balões de borosilicato citados anteriormente. Objetivando-se separar frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel derivado do petróleo, ajustou-se novamente o controle de temperatura da planta piloto de destilação, para operar a uma temperatura máxima de 305 °C mantendo-se a mesma taxa de aquecimento. Com o intuito de atingir esta temperatura e consequentemente obter uma quantidade substancial de produto destilado, introduziu-se ao sistema de destilação, uma bomba de vácuo. Após um período de tempo operando sob vácuo, a coluna de destilação foi desligada, uma vez que a temperatura desejada fora alcançada e o gotejamento do produto destilado havia encerrado. Em seguida as amostras obtidas após o término do processo de destilação em escala piloto, foram submetidas a análises físico-químicas e de composição, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

4.5.2.6 . Métodos Auxiliares de Tratamento dos Biocombustíveis Produzidos.

Objetivando-se realizar um estudo auxiliar referente ao tratamento dos biocombustíveis produzidos no presente trabalho, (hidrocarbonetos nas faixas de 40 - 175 °C, 175 – 235 °C, 235 – 305 °C e de 305 – 400 °C) obtidos a partir do processo de craqueamento (PLO) seguido de uma destilação em escala de bancada (produtos destilados), onde os mesmos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição, as quais constataram a não conformidade de alguns parâmetros, como viscosidade e índice de acidez, os quais são estabelecidos dentro das especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dentre os dois parâmetros citado está o índice de acidez, o qual é um dos principais parâmetros investigados na obtenção de biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento, devido a dificuldade em se obter um produto com baixo índice de acidez após o procedimento reacional, uma vez que as interações reacionais favorecem a formação de compostos oxigenados fazendo com que o biocombustível obtido tenha uma elevada concentração de compostos de caráter ácido.

As principais metodologias aplicadas no processo de tratamento dos biocombustíveis produzidos foram à neutralização, a extração líquido-líquido e a desacidificação física ou re-destilação utilizando-se uma coluna de destilação do tipo vigreux.

Para a realização da investigação do processo de neutralização, utilizou-se um reator de vidro boro-silicato encamisado, com volume de 250 mL, acoplado a um banho ultratermostático com controle de temperatura, conforme ilustrado na Figura 4.17. Inicialmente pesou-se uma massa do produto a ser desacidificado (PLO e produto destilado), transferiu-se a carga do material a ser neutralizado para o reator de neutralização, o qual foi posicionado sobre um agitador magnético, estabilizou-se a temperatura em 60 °C. Em seguida, adicionou-se, com auxílio de uma bureta, uma solução aquosa de NaOH a 15 % (m/m), sob agitação a 600 rpm, por um período de 10 minutos, após o término do gotejamento o sistema permaneceu sob aquecimento por mais 50 minutos. Em seguida, procedeu-se a separação das fases coexistentes líquida (neutralizado) e semissólida (sabões), utilizando-se funis de decantação de 250 mL. Objetivando-se a remoção de resíduos sólidos, procedeu-se a filtração da fase líquida seguido de um processo de centrifugação. Em seguida, o produto neutralizado foi pesado e armazenado em recipiente de vidro para posterior realização da análise de acidez.



Figura 4. 17. Sistema utilizado no processo de Neutralização.

Para a realização da extração líquido-líquido (Figura 4.18), visando também a desacidificação dos biocombustíveis produzidos, utilizou-se um funil de decantação com capacidade de 500 mL, um suporte universal e um aro metálico, além de um becker de 300 mL. Inicialmente preparou-se 1 L de uma solução etanólica a uma na razão previamente determinada (álcool/água), em seguida pesou-se uma massa do material a ser desacidificado, a qual foi introduzida em um funil de decantação constituído de borossilicato e capacidade de 500 mL. Após este procedimento pesou-se uma massa da solução etanólica correspondendo a uma razão ou proporção também previamente determinada da massa mensurada do material a ser desacidificado, sendo a massa da solução etanólica introduzida no funil de decantação, o procedimento seguinte foi à homogeneização ou agitação dos dois compostos, através de movimentos moderados por um período de tempo determinado. Após a agitação da mistura (solução + biocombustível), esta ficou em repouso por um período de tempo, o qual variou de dez (10) minutos a vinte e quatro (24) horas. Em seguida, procedeu-se a separação da fase aquosa da fase desacidificada, sendo esta ultima armazenada em um recipiente de vidro para posterior análise de acidez.



Figura 4. 18. Processo de extração líquido-líquido.

Objetivando-se investigar a aplicabilidade da metodologia da desacidificação física do produto líquido orgânico a partir do processo de re-destilação (Figura 4.19), utilizou-se um sistema, o qual consistia de uma manta aquecedora QUIMIS, modelo Q321A15, número 515 e potência de 315W, na qual foi acondicionada um balão de fundo redondo com uma saída e duas entradas, sendo, uma saída no centro do balão para o produto bidestilado, uma entrada lateral à esquerda para o acondicionamento do material destilado e uma entrada lateral à direita para o acondicionamento do sensor de temperatura (termopar). Em seguida acoplou-se ao balão de alimentação através de uma junta 24/40, duas colunas de destilação previamente acopladas, do tipo vigreux sem empacotamento, constituídas de vidro borosilicato e três (03) estágios de fracionamento cada uma, totalizando seis (06) estágios de fracionamento. Com o objetivo de interligar a coluna vigreux superior a um sistema de condensação, acoplou-se a esta uma conexão angular com formato côncavo, a qual foi acoplada também a um condensador de West, constituído de borosilicato, comprimento de 70 cm, do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, o qual foi acoplado a um banho ultratermostático QUIMIS modelo Q214M, com controle eletrônico microprocessado da temperatura com duplo display de indicação da temperatura, sendo o verde para programação e o vermelho para medição, com monitoramento da temperatura através das funções set point, auto-sintonia e PID, o qual possui a finalidade de condensar os gases gerados no processo de Bidestilação. Em seguida foi acoplado ao condensador em sua extremidade oposta uma

conexão angular, com dois orifício, sendo um orifício utilizado para a saída de gases residuais ou não condensáveis, e outro orifício para a saída do produto bidestilado condensado, em seguida foi acoplado a esta conexão um funil de decantação com capacidade de 500 mL, o qual tinha a função de acondicionar o produto bidestilado produzido.

Objetivando-se diminuir as perdas de energia para o meio ambiente, a qual inviabilizaria o processo de redestilação, um material isolante, constituído de lã de vidro, o qual foi envolvido sobre o balão de alimentação, assim como sobre as colunas vigreux. Em seguida para ratificar a conservação da energia em todos os estágios da coluna de fracionamento, esta também foi envolvida por um papel alumínio, ficando desta forma totalmente recoberta e isolada.

Após ter sido montado todo o aparato experimental de redestilação, iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultratermostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10°C, em seguida pesou-se em uma balança analítica QUIMIS (modelo Q-500L210C), com capacidade de 210 g, uma massa do produto a ser redestilado, após a pesagem o material foi introduzido ao balão de fundo redondo ou de alimentação, sendo subsequentemente encerrado com uma rolha de alta resistência térmica. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultratermostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada.



Figura 4. 19. Sistema utilizado no processo de redestilação.

O produto a ser bidestilado foi aquecido gradualmente até uma temperatura pré-estabelecida para a realização do procedimento experimental. Objetivando-se separar apenas os ácidos graxos dos demais constituintes, aqueceu-se o sistema até uma temperatura previamente definida, sendo o sistema mantido constante a esta temperatura, durante um período de tempo necessário até cessar o gotejamento do material bidestilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento, do material bidestilado referente aos ácidos graxos, coletou-se o produto, assim como o refinado material de interesse do estudo, acondicionando-os em recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1 L para o refinado e 50 mL para o bidestilado.

Após serem coletadas, as frações dos produtos bidestilados obtidos durante o processo de retificação ou redistilação fracionada em escala de bancada, os produtos refinado e bidestilado foram pesados com objetivo do cálculo de rendimento do processo de retificação, em seguida estes produtos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição.

4.5.2.7. Sistema Auxiliar para Construção de Curvas de Destilações a Pressão Atmosférica.

Considerando-se de extrema importância o referente método, curva de destilação a pressão atmosférica, uma vez que utilizando-se deste método, pode-se obter uma análise comparativa com as curvas de destilação dos produtos derivados do petróleo, sendo possível caracterizar os produtos obtidos após uma sequência sistemática e processual referente a aplicação da rota tecnológica de craqueamento de óleos vegetais seguido do processo de destilação fracionada a pressão atmosférica.

O procedimento utilizado para a realização da curva de destilação é baseada nas especificações de operação e aparato experimental contidas na Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT 9619 (NBR, 2005) que se refere à destilação simples a pressão atmosférica de produtos de petróleo.

O aparato experimental utilizado no desenvolvimento ou construção das curvas de destilação (Figura 4.20), consistiu de uma manta aquecedora QUIMIS modelo Q321A15, número 515 e potência de 315 W, na qual foi acondicionada um balão de fundo redondo com uma saída no centro do balão para o produto destilado e uma entrada, para o acondicionamento do material a ser destilado e consecutivamente para a

introdução do sensor de temperatura (termopar). Em seguida acoplou-se ao balão de alimentação através de uma junta 24/40, uma conexão angular com formato côncavo, a qual foi acoplada também a um condensador de West, constituído de borosilicato, comprimento de 70 cm, do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, o qual foi acoplado a um banho ultratermostático QUIMIS modelo Q214M2, com controle eletrônico microprocessado da temperatura com duplo display de indicação da temperatura, sendo o verde para programação e o vermelho para medição, com monitoramento da temperatura através das funções set point, auto-sintonia e PID. Em seguida foi acoplada ao condensador em sua extremidade oposta uma conexão angular, utilizada para a saída do produto destilado condensado, sendo esta consecutivamente conectada a uma proveta graduada com capacidade de 500 mL, com a finalidade de mensurar o volume de destilado, a qual foi posicionada sobre uma balança semi-analítica ALPAX, com capacidade de 1 Kg e precisão de 0,1. com o objetivo de mensurar as massas correspondentes as porcentagens mássicas pré-estabelecidas.



Figura 4. 20. Sistema utilizado no processo de construção das curvas de destilação.

Após ter sido montado todo o aparato experimental para a realização da construção das curvas de destilação, iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultratermostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida ligou-se a balança, sob a proveta, sendo a massa aferida para 0g (tara da balança). Prosseguindo o experimento, foi mensurado o volume e a massa do produto destilado,

em uma proveta graduada com capacidade de 500 mL e em uma balança analítica modelo QUIMIS Q500L210C respectivamente. Introduziu-se a massa do produto destilado no balão de alimentação, sendo este subsequentemente encerrado com uma rolha de alta resistência térmica. Em seguida ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada. A amostra foi aquecendo gradativamente sendo destilada e coletada na proveta, onde se pôde mensurar o volume e a massa correspondentes às porcentagens mássicas pré-estabelecida pela norma NBR 9619, assim como os tempos correspondentes a cada porcentagem mássica/volumétrica Após o término do experimento (construção da curva de destilação), a massa total obtida de destilado foi pesada, em seguida este produto foi submetido a análises físico-químicas e de composição, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), NBR, AOCS e ASTM.

4.6 . MÉTODOS DE ANÁLISES

4.6.1 Caracterização físico-químicas das matérias primas utilizadas no procedimento experimental.

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

4.6.1.1. Índice de Acidez.

O Índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra de óleo. O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras

marinhas e vários produtos derivados deles. Uma amostra do óleo, cuja massa foi determinada segundo a tabela X foi pesada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) e colocada num erlenmeyer de 250 mL, onde foi dissolvida em 125 mL de uma mistura solvente, em partes iguais (50% v/v), de Isopropanol (CAQ, Pureza 99,5%) e Tolueno (VETEC, Pureza 99,5%). Em seguida foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. Foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de acidez foi calculado pela Eq. 4.2, cuja unidade é mg KOH/g de amostra.

Tabela 4. 1. Massa de amostra utilizada de acordo com índice de acidez.

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

Fonte: Método oficial da AOCS Cd 3d-63

$$IA = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 56,1}{Ma} \quad (4.2)$$

Onde:

IA = Índice de Acidez

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

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

N = Normalidade da base padronizada;

Ma = Massa da amostra (g).

4.6.1.2 . Índice de Saponificação.

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

A amostra, cerca de 2,0 g foi posta em um erlenmeyers de 250 mL no qual foi adicionado 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %). Em seguida, o erlenmeyer foi aquecido à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma placa aquecedora (QUIMIS, Q-308.26). Após uma hora retirou-se o aquecimento deixando o erlenmeyer esfriar e titulou-se a mistura com HCl 0,5 N usando-se fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%) como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice Saponificação foi calculado pela Eq. 4.3, cuja a unidade é, mg KOH/g de amostra.

$$IS = \frac{(B-S) \cdot N \cdot 56,1}{Ma} \quad (4.3)$$

Onde:

IS = Índice de Saponificação

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

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

N = Normalidade da solução de HCl;

Ma = Massa da amostra em gramas.

4.6.1.3 . Viscosidade Cinemática.

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

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

Inicialmente ligou-se o banho e ajustou-se a temperatura em 40°C. Após a estabilização da temperatura foi acoplado ao viscosímetro um tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm), no qual previamente fora colocado a amostra com o auxílio de uma pipeta descartável, deixando o mesmo por um período de 5 minutos em contato com o banho

termostático, visando o equilíbrio térmico. Em seguida programou-se o aparelho em três minutos para operações iniciais de ajuste de temperatura, e 5 minutos para o registro do tempo que o fluido escoar entre as duas marcas contida no capilar. A Eq. 4.4 mostra o cálculo da viscosidade cinemática, cuja unidade é Cst (mm^2/s).

$$v = K(T - e) \quad (4.4)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática;

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

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

4.6.1.4 . Densidade.

A densidade foi medida segundo o método oficial AOCS Cc 10c-95 (1997). Este método é aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos. Para a realização do procedimento experimental, utilizou-se uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL do qual obteve o volume vazio (estabelecido pelo fabricante) e as massas do picnômetro vazio e cheio com a respectiva amostra. A densidade foi calculada pela Eq. 4.5, cuja unidade é g/cm^3 .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.5)$$

Onde:

ρ = densidade (g/cm^3);

m = massa da amostra (g);

V = volume ocupado pela amostra (cm^3)

4.6.1.5 . Índice de Refração.

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

ar, em vez de vácuo. De acordo com o método o índice de refração está relacionado, principalmente, com o grau de insaturação, e com o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos presentes no óleo e gorduras.

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

4.6.1.6 . Índice de Éster.

Índice de éster é o número de miligramas de KOH requerido na saponificação do óleo neutro, contido em 1g de amostra, excluindo o requerido para neutralizar os ácidos graxos livres. O índice de éster foi determinado segundo a metodologia encontrada em Moreto e Fett (1998), p. 133, o qual foi calculado segundo a Eq. 4.6.

$$\text{Índice de Éster} = \text{Índice de Saponificação} - \text{Índice de Acidez} \quad (4.6)$$

4.6.1.7 . Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL).

A acidez de um óleo ou gordura pode ser determinada em porcentagem de ácidos graxos livres (% AGL). O teor de AGL foi determinado segundo a metodologia encontrada em Moreto e Fett (1998), p. 133, o qual foi calculado segundo a Eq. 4.7.

$$\% \text{ AGL} = 0,503 \times \text{Índice de Acidez} \quad (4.7)$$

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

As análises feitas no produto líquido orgânico, assim como nos produtos destilados foram às mesmas descritas para os óleos in natura e as demais matérias primas, com exceção de algumas análises, as quais estão descritas a seguir.

4.6.2.1. Corrosividade em Lâmina de Cobre.

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

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

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

4.6.2.2 . Ponto de Fulgor.

Ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,325 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio. O equipamento usado segue as especificações ASTM D 93, um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7).

Inicialmente, introduziu-se no vaso coletor a amostra do produto a ser analisado. Em seguida, o vaso foi acoplado ao aparelho conforme o padrão de segurança estabelecido pela norma. Posteriormente foi programada uma temperatura de partida

para a amostra com uma margem de segurança de 10 °C com base na temperatura observada no visor do aparelho. Após a programação da temperatura, a válvula de gás foi aberta seguida do acionamento da chama de ignição, sendo a mesma programada para ser injetada a cada elevação de 2 °C. Ao decorrer do processo analítico o mesmo foi monitorado até a inflamação total da amostra, em seguida o valor correspondente da temperatura de inflamação foi devidamente anotado.

4.6.2.3 . **Estabilidade a oxidação.**

A estabilidade a oxidação do produto líquido orgânico, foi determinada pelo método AOCS – Cd 12b-92, utilizando o equipamento Rancimat (Marca Metrohm-Modelo 743). Para a medida da estabilidade oxidativa foi utilizado 3 g de óleo, temperatura da análise em 100°C e fluxo de ar em 20 L/h. Uma curva de condutividade elétrica x tempo é automaticamente plotada com o decorrer da reação e do teste, e o período de indução é determinado em horas.

A oxidação forçada foi obtida fazendo-se uma corrente de ar atravessar a amostra. Vapores gerados pelo processo de oxidação foram carregados juntamente com o ar e capturados em um frasco contendo água, a solução aquosa obtida teve sua condutividade monitorada para determinação da oxidação.

4.6.2.4 . **Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).**

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) dos biocombustíveis foram obtidos com um espectrômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr, utilizando pipetas para permitir leve pressão do líquido e visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm⁻¹ e a faixa de varredura foi de 400 a 4000cm⁻¹.

4.6.2.5 . **Resíduo de Carbono.**

A determinação da análise de Micro Resíduo de Carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, utilizando-se um Analisador de Micro Resíduo de Carbono da marca ALCOR.

4.6.2.6 . Curva de Destilação.

As curvas de destilação foram feitas com base no método ABNT NBR 9619 – Destilação à pressão atmosférica. O equipamento utilizado nesta análise foi o destilador automático marca TANAKA modelo AD6.

O procedimento analítico iniciou com a medição de 100 mL de uma amostra de PLO medida em uma proveta calibrada. Em seguida esta foi transferida para o balão de destilação específico do referido equipamento. Após isso, o termômetro é fixado ao pescoço do balão usando um centralizador, e a saída de vapor é conectada via uma mangueira de silicone ao condensador do equipamento, o balão foi colocado verticalmente sobre a placa de aquecimento. Um gotejador e uma borracha de vedação são colocados na proveta coletora dos destilados. Liga-se o equipamento e ativa-se a programação de aquecimento desejada, a qual pode ser para gasolina ou para diesel. O percentual de destilados é determinado com sensor móvel no compartimento da proveta coletora. Com os resultados traça-se uma curva de destilação do percentual destilado em função da temperatura. Após a análise, espera-se o equipamento resfriar, e procede-se a uma destilação de tolueno para limpeza de todo o sistema de destilação e posteriormente lavagem e secagem do balão de destilação e da proveta coletora, antes de se iniciar a destilação de outra amostra.

4.6.3 Caracterização dos Catalisadores.

No presente trabalho conforme descrito no item 4.3 foram utilizados diversos catalisadores, seja nas reações em escala de bancada e semipiloto, realizadas no Instituto Militar de Engenharia (IME), ou em escala piloto cujas reações foram realizadas na Universidade Federal do Pará (UFPA). Tais catalisadores, dentre estes o carbonato de cálcio, carbonato de sódio e HZSM-5 utilizados nas unidades localizadas no IME, cujos lotes foram os mesmos utilizados por Silva (2010) e caracterizados por esta, sendo as referidas análises: Análise textural utilizando a técnica de fisissorção de nitrogênio à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ determinada pelo método BET; difração de raios-x; termodesorção a temperatura programada de amônia (TPD/ NH_3); análise termogravimétrica; espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Em relação aos catalisadores (carbonato de sódio e lama vermelha) utilizados na unidade piloto, realizou-se análises de Infravermelho como descrito no subitem 4.6.2.4, Difração de Raio X e Análise Termogravimétrica (TG), sendo esta última realizada apenas para o Na_2CO_3 . Ainda sobre o catalisador lama vermelha, esta foi utilizada e caracterizada por Venancio (2013).

4.6.3.1 Difração de Raio X.

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo por passo de 4s. Foi utilizado um equipamento da marca PAN alytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1 = 1,54056$, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1° , com a fenda programável de 3mm.

4.6.3.2 Análise Termogravimétrica (TG).

As análises Térmica Diferencial e Gravimétrica dos catalisadores foram realizadas 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. Sendo utilizada uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C , sob atmosfera estática.

CAPÍTULO 5

ENSAIOS OU PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo são apresentados os ensaios ou experimentos, os quais foram realizados de acordo com as metodologias descritas no capítulo 4, utilizando-se as unidades de craqueamento em escala de bancada, semi-piloto e piloto, assim como as unidades de destilação em escala de bancada e piloto.

5.1 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA DE BANCADA.

5.1.1 Estudo da Eficiência e do Tipo de Catalisador no Processo de Craqueamento.

Objetivando-se investigar e ratificar a eficiência e o comportamento dos catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3), ácido fosfórico suportado sobre sílica ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$) e zeólita (HZSM-5), realizou-se experimentos em escala de bancada ou laboratorial. A matéria prima utilizada para o desenvolvimento deste estudo foi o óleo de buriti neutralizado, o qual foi submetido a um pré-tratamento conforme descrito no item 5.1.1.

5.1.1.1 Tratamento da Matéria Prima.

No desenvolvimento do planejamento experimental foi previamente estabelecido a investigação da influência do pré-tratamento da matéria prima, onde um dos focos de estudo foi visualizar a qualidade do produto líquido orgânico obtido a partir de óleo vegetal bruto e a partir do óleo vegetal tratado ou semi refinado. Neste contexto, realizou o prétratamento dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) e palma (*Elaeis guineenses*, Jacq), o qual consistiu na realização do processo de neutralização em escala laboratorial.

O procedimento experimental de neutralização dos óleos de buriti e palma cujos índices de acidez foram previamente determinados (32,95 mg KOH/g para o óleo de

buriti bruto e 11,25 mg KOH/g para o óleo de palma bruto), consistiu inicialmente na pesagem das massas a serem neutralizadas, em seguida estes óleos foram submetidas as mesmas etapas referente ao processo de neutralização.

Inicialmente, transferiu-se a massa de óleo (buriti ou palma) para um reator de aço inox encamisado com volume de 3.000 mL, acoplado a um banho ultra termostático (Quimis, Modelo Q-214M) com controle digital de temperatura e um agitador mecânico (Fisatom, Modelo 713 D), conforme mostrado na Figura 5.1. Em relação ao óleo de buriti, foram realizadas 03 (três) bateladas de neutralização, sendo utilizado na primeira 1.136,64 g, na segunda 1.269,24g e na terceira batelada 776,37 g de óleo de buriti bruto totalizando-se 3.182,25 g. Em relação ao óleo de palma foram utilizados em média 1.200 g de óleo nos processos de neutralização, totalizando-se 3.650 g de óleo de palma bruto. Após a transferência da massa de óleo para o reator, estabilizou-se a temperatura em 50 °C (323 K) e rotação do agitador em 600 rpm. Em seguida, gotejou-se com auxílio de uma bureta uma solução aquosa de NaOH por um período de aproximadamente 10 minutos. Após os 10 minutos, a mistura foi aquecida até uma temperatura de aproximadamente 60 °C (333 K) seguida da diminuição da rotação para 90 rpm objetivando-se a quebra da emulsão formada, permanecendo assim por 5 minutos. Após o término da neutralização os produtos obtidos (óleo de buriti neutralizado e óleo de palma neutralizado) foram transferidos para um funil de decantação para separar as fases coexistentes líquidas (óleo) – líquida dispersa (emulsão), objetivando-se a separação do produto desejado do sabão gerado, subsequente a esta etapa foi realizada as operações de filtração e centrifugação seguidas do armazenamento dos óleos neutralizados.



Figura 5. 1: Reator de aço utilizado na etapa de neutralização.

5.1.1.2 Experimentos de Craqueamento em Escala de Bancada.

Objetivando-se realizar os experimentos em escala de bancada, referentes a investigação da eficiência dos catalisadores acima citados, aplicou-se a metodologia descrita no item 4.5.2.1.

Inicialmente os catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e zeólita HZSM-5, foram submetidos a um tratamento térmico, o qual consistiu na introdução dos catalisadores em uma mufla (Modelo: EDG 10 P-S) a uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas. Em relação ao catalisador de ácido fosfórico suportado sobre sílica, este foi preparado por impregnação, pelo método do ponto úmido. O método consiste em adicionar uma solução de H_3PO_4 ao suporte isento de água na concentração que se deseja para o catalisador. A solução foi adicionada lentamente, homogeneizando-se a mistura até que todo suporte esteja impregnado. Após a impregnação, realizou-se a secagem da sílica suportada, a qual foi acondicionada em uma cápsula de porcelana e em seguida introduzida em uma estufa à temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Todos os catalisadores após término do pré-tratamento ou produção, foram acondicionados em um dessecador para posterior realização do procedimento experimental.

O procedimento experimental de craqueamento em escala de bancada (Figura 5.2a) constou inicialmente da pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) do catalisador (carbonato de sódio, Na_2CO_3 ; carbonato de cálcio, CaCO_3 ; zeólita, HZSM-5 e sílica impregnada com ácido fosfórico $\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ respectivamente), o qual foi introduzido no reator de borosilicato (Figura 5.2b), cuja massa mensurada foi de 10% da massa de óleo utilizada no procedimento experimental, conforme descrito na Tabela 5.1.



Figura 5. 2: (a) Sistema de craqueamento e (b) Reator de craqueamento.

A taxa de aquecimento foi programada para 10 °C/min e a temperatura de craqueamento pré-programada correspondeu a 420 °C. O tempo de duração do procedimento experimental foi de 30 minutos, após este período o sistema de aquecimento desligava-se automaticamente. Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores foram adicionados a Eq. 4.1.

Tabela 5. 1 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala de Bancada.

Tipo de Óleo	Tipo de Catalisador	Massa de Óleo (g)	Massa de Catalisador (g)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. de craqueamento (°C)
Buriti Neutralizado	Na ₂ CO ₃	35,05	3,58	10	420
Buriti Neutralizado	CaCO ₃	35,09	3,53	10	420
Buriti Neutralizado	SiO ₂ /H ₃ PO ₄	35,01	3,50	10	420
Buriti Neutralizado	HZSM-5	35,06	3,54	10	420

Fonte: Autor.

Em seguida, após a pesagem dos produtos (PLO) obtidos no processo de craqueamento em escala de bancada, estes foram submetidos a um processo de purificação, o qual consistia inicialmente em uma filtração simples (Figura 5.3a), objetivando-se a retirada de materias particulados (catalisadores e outros) que possivelmente possa ter sido arrastado durante o processo, devido a formação de um sistema turbulento dentro do reator.

Durante a filtração o material filtrado (PLO) foi introduzido em um funil de decantação acoplado ao funil de filtração, para posterior realização da extração líquido-líquido (lavagem) (Figura 5.3b), a qual consistiu na introdução de água destilada (a 80 °C) na razão de 2:1 água/PLO. Após a mistura o sistema foi agitado por 30 segundos, ficando as duas substâncias em contato por 20 minutos, em seguida a fase mais densa, neste caso a água foi removida pela parte inferior do funil de decantação. Posterior a esta etapa o PLO filtrado e lavado foi submetido a um processo de centrifugação, sendo coletado posteriormente a fase orgânica. Após o término do processo de purificação o

PLO purificado foi submetido a realização de análises físico-químicas seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

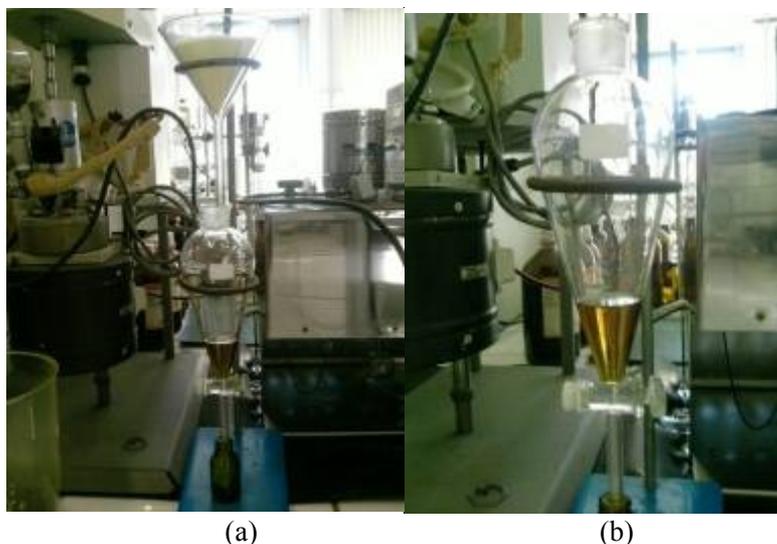


Figura 5. 3: (a) Sistema de purificação/(b) Funil de decantação com PLO.

5.2 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA SEMI-PILOTO

Objetivando-se investigar a influência do tipo de processo, no que condiz ao processo de craqueamento térmico ou pirólise e ao processo de craqueamento termocatalítico, em escala semi-piloto, assim como a influência do pré-tratamento da matéria prima e do tipo de catalisador utilizado no meio reacional, foram realizados experimentos, nos quais utilizou-se o óleo de buriti bruto e neutralizado (*Mauritia flexuosa L.*) com índices de acidez iguais a 32,95 mg KOH/g e 0,53 mg KOH/g respectivamente. Além disso para realizar o estudo da influência do catalisador no meio reacional, assim como do tipo de catalisador, foram utilizados os compostos carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3).

5.2.1 Estudo da Influência do Pré-tratamento Utilizando-se Óleo de Buriti como Matéria Prima no Processo de Craqueamento.

Objetivando-se investigar a influência do pré-tratamento de óleos vegetais no processo de craqueamento em escala semi-piloto, foram realizados dois experimentos, os

quais consistiram da produção de produto líquido orgânico, através do processo de craqueamento térmico, utilizando-se o óleo de buriti bruto e neutralizado, seguindo a metodologia descrita no item 4.5.2.2, na qual utilizou-se um reator de aço inox, encamisado e com capacidade de 2 L.

Os procedimentos experimentais de craqueamento térmico em escala semi-piloto (Figura 5.4) consistiram inicialmente da pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) dos óleos de buriti bruto e neutralizado, cujas massas estão descritas na Tabela 5.2. Em seguida programou-se a temperatura de craqueamento térmico para 420 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob agitação constante de 750 rpm e sob fluxo de nitrogênio de 0,02 ml/min a 0,04 ml/min. Os vapores formados dentro do sistema reacional foram condensados e recolhidos em um vaso de coleta.



Figura 5. 4:Unidade de Craqueamento (Semi-Piloto).

O tempo de duração de cada procedimento experimentais foi de 30 minutos após este período de tempo o sistema de aquecimento desligava-se automaticamente. Objetivando-se calcular o rendimento do processo, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Eq. 4.1.

Em seguida, após a pesagem dos produtos (PLO) obtidos no processo de craqueamento em escala semi-piloto, estes foram submetidos a um processo de purificação, o qual consistiu inicialmente em uma filtração simples (Figura 5.5a), com o objetivo de remover materias particulados que possivelmente possa ter sido arrastado durante o processo, devido a formação de um sistema turbulento dentro do reator.

Durante a filtração o material filtrado (PLO) foi introduzido em um funil de decantação acoplado ao funil de filtração, para posterior realização da extração líquido-líquido (lavagem) (Figura 5.5b), a qual consistiu na introdução de água destilada (a 80 °C) na razão de 2:1 água/PLO. Após a mistura, o sistema foi agitado por 30 segundos, ficando as duas substâncias em contato por 20 minutos, em seguida a fase mais densa, neste caso a água foi removida pela parte inferior do funil de decantação. Posterior a esta etapa o PLO filtrado e lavado foi submetido a um processo de centrifugação, sendo a fase orgânica coletado posteriormente. Após o término do processo de purificação o PLO purificado foi submetido a realização de análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da AOCS e ASTM.

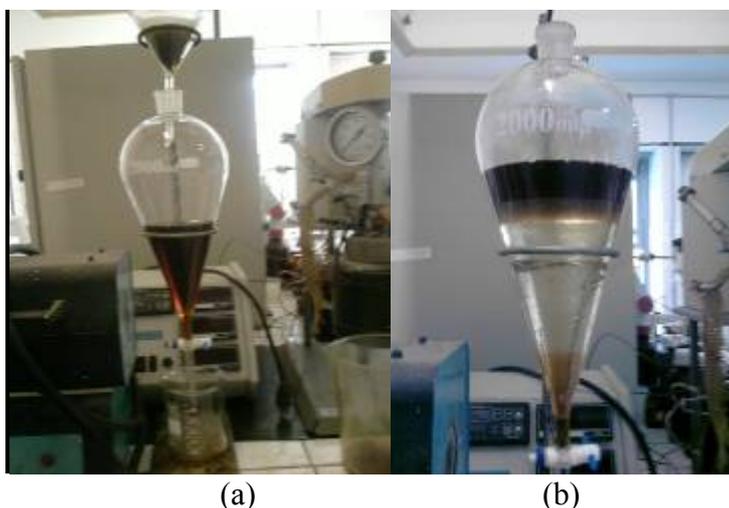


Figura 5. 5: (a) Processo de Filtração de PLO/(b) Extração Líquido-líquido.

5.2.2 Estudo da Influência da Utilização de Catalisadores e do Tipo de Catalisador no Processo de Craqueamento Utilizando-se Óleo de Buriti como Matéria Prima.

Objetivando-se investigar a influência do uso de catalisadores na rota tecnológica de craqueamento de óleos vegetais em escala semi-piloto, assim como do tipo de catalisador, foram realizados experimentos, os quais consistiram da produção de produto líquido orgânico, através do processo de craqueamento termocatalítico, utilizando-se como matéria prima o óleo de buriti bruto, e como catalisadores os compostos carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Para o desenvolvimento dos procedimentos experimentais, aplicou-se metodologia descrita no

item 4.5.2.2, na qual utilizou-se um reator de aço inox, encamisado e com capacidade de 2 L.

Os procedimentos experimentais de craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto consistiram inicialmente na pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) do óleo de buriti bruto e dos catalisadores, cujas massas estão descritas na Tabela 5.2. Em seguida programou-se a temperatura de craqueamento termocatalítico para 420 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min , sob agitação constante de 750 rpm e fluxo de nitrogênio de 0,02 ml/min a 0,04 ml/min.. Os vapores formados dentro do sistema reacional foram condensados e recolhidos em um vaso de coleta.

O tempo de duração de cada procedimento experimentais foi de 30 minutos após este período de tempo o sistema de aquecimento desligava-se automaticamente. Objetivando-se calcular o rendimento do processo, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual (Figura 5.6a e 5.6b) foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Eq. 4.1



Figura 5. 6: (a) PLO obtido após processo de craqueamento/(b) Resíduo do craqueamento.

Em seguida, após a pesagem dos produtos (PLO) obtidos no processo de craqueamento em escala semi-piloto, estes foram submetidos a um processo de purificação, o qual consistiu inicialmente em uma filtração simples (Figura 5.7a), objetivando-se a retirada de materias particulados e catalisadores que possivelmente possam ter sido arrastado durante o processo, devido a formação de um sistema turbulento dentro do reator.

Durante a filtração o material filtrado (PLO) foi introduzido em um funil de decantação acoplado ao funil de filtração, para posterior realização da extração líquido-

líquido (lavagem) (Figura 5.7b), a qual consistiu na introdução de água destilada (a 80 °C) na razão de 2:1 água/PLO. Após a mistura, o sistema foi agitado por 30 segundos, ficando as duas substâncias em contato por 20 minutos, em seguida a fase mais densa, neste caso a água foi removida pela parte inferior do funil de decantação. Posterior a esta etapa o PLO filtrado e lavado foi submetido a um processo de centrifugação, sendo a fase orgânica coletado posteriormente. Após o término do processo de purificação o PLO purificado foi submetido a realização de análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da AOCS e ASTM.



(a)

(b)

Figura 5. 7: (a) Processo de Filtração de PLO/(b)Extração Líquido-líquido.

Tabela 5. 2 - Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (1ªEtapa).

Tipo de Óleo	Tipo de Processo	Tipo de Catalisador	Massa de Óleo (g)	Massa de Catalisador (g)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. de craqueamento (°C)
Buriti Neutralizado	Térmico	-	786,2	0	10	420
Buriti Bruto	Térmico	-	800,4	0	10	420
Buriti Bruto	Catalítico	Na ₂ CO ₃	800,0	80,0	10	420
Buriti Bruto	Catalítico	CaCO ₃	800,0	80,0	10	420

Fonte: Autor.

5.2.3 Estudo da Influência do Pré-tratamento e do Tipo de Processo (Térmico e Termocatalítico) Utilizando-se Óleo de Palma como Matéria Prima.

Objetivando-se realizar experimentos na unidade de craqueamento semi-piloto, nos quais investigou-se a influência do tipo de processo (térmico e termocatalítico) com uma nova matéria prima, neste caso, a palma (*Elaeis guineenses*, Jacq), sendo utilizado como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3), esta oleaginosa ainda contribuiu para ratificar a influência do pré-tratamento da matéria prima no processo de craqueamento em escala semi-piloto, uma vez que foram utilizados o óleo de palma bruto e neutralizado, processo de neutralização o qual foi descrito no item 5.1.1.

Para investigar a influência do pré-tratamento do óleo de palma, assim como da utilização de catalisador no processo de craqueamento em escala semi-piloto, foram realizados experimentos, os quais consistiram da produção de produto líquido orgânico, através do processo de craqueamento térmico e termocatalítico, utilizando-se o óleo de palma bruto e neutralizado, seguindo a metodologia descrita no item 4.5.2.2, na qual utilizou-se um reator de aço inox, encamisado e com capacidade de 2 L.

Os procedimentos experimentais de craqueamento térmico e termocatalítico em escala semi-piloto consistiram inicialmente da pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) dos óleos de palma bruto e neutralizado, assim como do catalisador o qual correspondeu a 10 % da massa da matéria prima utilizada, as quais estão descritas na Tabela 5.3. Em seguida programou-se a temperatura de craqueamento para 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob agitação constante de 750 rpm e sob fluxo de nitrogênio de 0,02 ml/min a 0,04 ml/min. Os vapores formados dentro do sistema reacional foram condensados e recolhidos em um vaso de coleta.

O tempo de duração de cada procedimento experimental foi de 50 minutos após este período de tempo o sistema de aquecimento desligava-se automaticamente. Objetivando-se calcular o rendimento do processo, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO (Figura 5.8a e 5.8b) e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Equação 4.1.



(a)

(b)

Figura 5. 8: (a) PLO produzido nos processos Térmico/(b)Termocatalítico.

Em seguida, após a pesagem dos produtos (PLO) obtidos no processo de craqueamento em escala semi-piloto, estes foram submetidos a um processo de purificação, o qual consistia inicialmente em uma filtração simples (Figura 5.9a), objetivando-se a retirada de materias particulados (catalisadores e resíduos sólidos) que possivelmente possam ter sido arrastados durante o processo, devido a formação de um sistema turbulento dentro do reator.

Durante a filtração o material filtrado (PLO) foi introduzido em um funil de decantação acoplado ao funil de filtração, para posterior realização da extração líquido-líquido (lavagem) (Figura 5.9b), a qual consistiu na introdução de água destilada (a 80°C) na razão de 2:1 água/PLO. Após a mistura, o sistema foi agitado por 30 segundos, ficando as duas substâncias em contato por 20 minutos, em seguida a fase mais densa, neste caso a água foi removida pela parte inferior do funil de decantação. Posterior a esta etapa o PLO filtrado e lavado foi submetido a um processo de centrifugação, sendo a fase orgânica coletado posteriormente. Após o término do processo de purificação o PLO purificado foi submetido a realização de análises físico-químicas e de composição seguindo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da AOCS e ASTM.



(a)

(b)

Figura 5. 9: (a) Processo de Filtração de PLO/(b) Extração Líquido-líquido

Tabela 5. 3 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (2ªEtapa).

Tipo de Óleo	Tipo de Processo	Tipo de Catalisador	Massa de Óleo(g)	Massa de Catalisador (g)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. de craqueamento (°C)
Dendê bruto	Térmico	-	785,67	0	10	450
Dendê neutralizado	Térmico	-	809,22	0	10	450
Dendê bruto	Catalítico	Na ₂ CO ₃	793,35	80,63	10	450
Dendê neutralizado	Catalítico	Na ₂ CO ₃	799,47	80,33	10	450

Fonte: Autor.

5.2.4 Estudo da Influência da Variação do Tipo de Matéria Prima no Processo de Craqueamento Termocatalítico.

Outras variáveis importantes foram também estudadas, sendo elas; a influência do aumento da temperatura no processo de craqueamento e o tipo de matéria prima, uma vez que foram realizados experimentos utilizando-se além dos óleos anteriormente citados como o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) e óleo de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq), foram introduzidas a matriz experimental novos tipos de matéria prima, como, o óleo de andiroba (*Carapaguianensis* Aubl), óleo de girassol (*Helianthus annuus*), óleo de soja residual (fritura) (*Glycine hispida*), e sebo bovino, sendo os experimentos destas matérias primas realizados sob a rota tecnológica de craqueamento termocatalítico, utilizando-se como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Para investigar a influência do tipo de matéria prima, foram realizados experimentos, os quais consistiram da realização de todas etapas correspondentes a metodologia descrita nos itens 4.5.2.2 e 5.3.1, para uma reação de craqueamento termocatalítico, na qual utilizou-se um reator de aço inox, encamisado e com capacidade de 2 L. Os procedimentos experimentais de craqueamento termocatalítico em escala semi-piloto consistiram inicialmente da pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) dos óleos de andiroba (*Carapaguianensis* Aubl), óleo de girassol (*Helianthus annuus*), óleo de soja residual (fritura) (*Glycine hispida*) e do sebo bovino, assim como do catalisador o qual correspondeu a 10% da massa da matéria prima, as quais estão descritas na Tabela 5.4. Em seguida programou-se a temperatura de craqueamento para 450°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob agitação constante de 750 rpm e sob fluxo de nitrogênio de 0,02 ml/min a 0,04 ml/min.

Tabela 5. 4 Dados dos experimentos realizados na Unidade de Craqueamento em Escala Semi-Piloto (2ªEtapa).

Tipo de Óleo	Tipo de Processo	Tipo de Catalisador	Massa de Óleo (g)	Massa de Catalisador (g)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. de craqueamento (°C)
Andiroba bruto	Catalítico	Na ₂ CO ₃	811,40	81,81	10	450
Girassol Bruto	Catalítico	Na ₂ CO ₃	754,80	75,50	10	450
Sebo Bovino	Catalítico	Na ₂ CO ₃	1.307,71	130,90	10	450
Soja Residual	Catalítico	Na ₂ CO ₃	806,00	80,53	10	450

Fonte: Autor.

5.3 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO REALIZADOS EM ESCALA PILOTO

Objetivando-se testar e validar a Unidade de Craqueamento em Escala Piloto (THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA), foram planejados e executados experimentos, nos quais avaliou-se parâmetros físicos da unidade piloto (eficiência e durabilidade dos equipamentos e elementos de instrumentação e controle) e parâmetros de processo, como temperatura programada de craqueamento, temperatura inicial de craqueamento, tempo inicial de craqueamento, tempo total de craqueamento, rotação do agitador, influência da porcentagem de catalisador no meio reacional, eficiência do carbonato de sódio puro (Na_2CO_3) utilizado como catalisador no procedimento operacional, reutilização de catalisadores, utilização de um material residual (Lama Vermelha) como catalisador, rendimento na obtenção de PLO, formação de sub-produtos sólidos e gasosos durante e após processo de craqueamento, além da qualidade de PLO produzido em diferentes intervalos de tempo (10, 20, 30, 40, 50 e 60min).

5.3.1 Estudo da Eficiência do Na_2CO_3 no Processo de Craqueamento Termocatalítico.

Com o objetivo de iniciar os testes preliminares na unidade piloto de craqueamento, realizou-se um planejamento experimental, o qual foi baseado nos dados transpostos das unidades de bancada e semi-piloto, possibilitando realizar a elaboração de uma metodologia de produção de um produto líquido orgânico (PLO), o qual é constituído por uma mistura multicomponente, sendo esta caracterizada principalmente por hidrocarbonetos lineares com diferentes tamanhos de cadeia carbônica. Dentro da conjuntura de dados obtidos durante a pesquisa e mediante a potencialidade regional de produção na Região Norte, mais especificamente no Estado do Pará, optou-se pela utilização do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq) como matéria prima no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto, sendo utilizado como catalisador o carbonato de sódio puro (Na_2CO_3).

Visando efetivamente dar início ao planejamento experimental, realizou-se experimentos, aplicando-se a metodologia descrita no item 4.5.2.3. O procedimento experimental de craqueamento termocatalítico em escala piloto, consistiu inicialmente

na pesagem do óleo de palma bruto em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg, cuja massa correspondeu a 50 Kg, em seguida o óleo de palma, material a ser craqueado foi introduzido em um tanque denominado (TQ01) constituído de polietileno, com capacidade de 200 L.

Após o acondicionamento do óleo de palma no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para o preparo e acondicionamento do catalisador no sistema reacional. Em relação ao catalisador carbonato de sódio, este foi pesado na balança citada anteriormente, cuja massa correspondeu a 10 % da massa de óleo de palma, ou seja, 5 Kg, sendo esta massa submetida a um tratamento térmico, o qual consistiu na introdução desta em uma estufa previamente aquecida e mantida a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por um período de 30 min. Após este período de tempo o catalisador carbonato de sódio foi dividido e acondicionado em recipientes plásticos com capacidade para comportar uma massa de 500 g.

Após o preparo do catalisador carbonato de sódio, este foi introduzido em um reator de leito agitado denominado (R01), constituído de aço inox com sistema de agitação mecânica e uma capacidade de operação de 125 L.

Em seguida o óleo palma contido no tanque (TQ01) foi bombeado por uma bomba dosadora B01(tipo NM015By01L06B), para um trocador de calor cilíndrico, de aço inox e aquecimento por resistência elétrica, com potência de 15 KW. Após alcançar a temperatura de 200 °C, o óleo de palma foi direcionado para o reator de craqueamento (R01).

Em seguida ligou-se o sistema de queima ou combustão do reator craqueador fixando a temperatura de operação em 450 °C e agitação de 150 rpm. Após o início da quebra das moléculas do óleo de palma, os gases formados, foram direcionados ao sistema de condensação, o qual é constituído por um condensador multitubular, casco e tubos com área de troca térmica de 1,30 m² e vazão de 4,5 m³/h. A medida que iniciou-se o processo de craqueamento amostras do material craqueado foram retiradas no intervalo de tempo de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos até completar uma hora de operação, estas alíquotas eram coletadas em recipientes de polietileno com capacidade volumétricas de 5 L conforme mostrado na Figura 5.10a e 5.10b.



(a)

(b)

Figura 5. 10: (a) Coleta do PLO em diferentes tempos/(b) Amostras de PLO obtidas em diferentes tempos.

Sendo o material (PLO) em excesso mantido dentro do vaso coletor, o qual possui uma capacidade de 30 L. Após o término do procedimento experimental, o produto contido no vaso de coleta foi transferido para um recipiente constituído de polietileno e com capacidade de 50 L, no qual ficou armazenado. Subsequentemente este material (PLO) foi submetido a análises físico-químicas e de decomposição, segundo as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala piloto, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Eq. 4.1.

5.3.2 Estudo da Influência da Variação da Porcentagem de Na_2CO_3 no Processo de Craqueamento Termocatalítico.

Objetivando-se dar continuidade a pesquisa de produção do produto líquido orgânico na unidade piloto de craqueamento, realizou-se experimentos, no qual pôde-se investigar a influência da variação da porcentagem de catalisador no meio reacional. Para o desenvolvimento deste experimento aplicou-se a metodologia descrita no item 4.5.2.3, assim como todas as etapas descritas no item 5.4.1. O procedimento experimental consistiu inicialmente na pesagem do óleo de palma bruto em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de

0.1 kg, cuja massa correspondeu a 50 Kg, em seguida o óleo de palma, material a ser craqueado foi introduzido no tanque (TQ01)

Após o acondicionamento do óleo de palma no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para o preparo e acondicionamento do catalisador no sistema reacional. Em relação ao catalisador carbonato de sódio, este foi pesado na balança citada anteriormente, cuja massa correspondeu a 20 % da massa de óleo de palma, ou seja, 10 Kg, sendo esta massa submetida a um tratamento térmico, o qual consistiu na introdução desta em uma estufa previamente aquecida e mantida a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por um período de 30 min. Após este período de tempo o catalisador carbonato de sódio foi dividido e acondicionado em recipientes plásticos com capacidade para comportar uma massa de 500 g.

Após o preparo do catalisador carbonato de sódio, este foi introduzido no reator de leito agitado (R01) constituído de aço inox com sistema de agitação mecânica e uma capacidade de operação de 125 L.

Em seguida o óleo palma contido no tanque (TQ01) foi bombeado pela bomba dosadora B01(tipo NM015By01L06B) em direção ao trocador de calor da planta. Após alcançar a temperatura de 200 °C, o óleo de palma foi direcionado para o reator de craqueamento (R01).

Em seguida ligou-se o sistema de queima ou combustão do reator craqueador fixando a temperatura de operação em 450 °C e agitação em 150 rpm. Após o início da quebra das moléculas do óleo de palma, os gases formados, foram direcionados ao sistema de condensação. A medida que iniciou-se o processo de craqueamento amostras do material craqueado foram retiradas no intervalo de tempo de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos até completar uma hora de operação, estas alíquotas eram coletadas em recipientes de polietileno com capacidade volumétricas de 5 L.

Sendo o material (PLO) em excesso mantido dentro do vaso coletor, o qual possui uma capacidade de 30 L. Após o término do procedimento experimental, o produto contido no vaso de coleta foi transferido para um recipiente constituído de polietileno e com capacidade de 50 L, no qual ficou armazenado. Subsequentemente este material (PLO) foi submetido a análises físico-químicas e de decomposição, segundo as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala piloto,

após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Equação 5.5.

5.3.3 Estudo da Reutilização do Na_2CO_3 no Processo de Craqueamento Termocatalítico.

Após a realização dos experimentos anteriores, os quais utilizaram o carbonato de sódio puro como catalisador, variando apenas a porcentagem de catalisador, foram gerados inúmeros dados processuais; e mediante estudos preliminares feitos na literatura com foco no desenvolvimento e otimização da rota tecnológica de craqueamento, direcionou-se a pesquisa de produção do produto líquido orgânico (PLO) na unidade piloto de craqueamento, para um estudo referente a reutilização de catalisadores, objetivando-se investigar a eficiência do carbonato de sódio na utilização deste, em consecutivas reações de craqueamento.

Neste contexto realizou-se um experimento, no qual pôde-se investigar a eficiência do carbonato de sódio como catalisador em duas (02) consecutivas reações de craqueamento. Para o desenvolvimento deste experimento novos procedimentos foram implementados a metodologia descrita no item 4.5.2.3, além desta foram mantidas todas as etapas descritas no item 5.4.1.

O procedimento experimental consistiu inicialmente na retirada do catalisador carbonato de sódio, o qual encontrava-se dentro do reator devido a participação do mesmo em uma reação anterior de craqueamento, na qual foram utilizados 5 Kg de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Figura 5.11a e 5.11b).

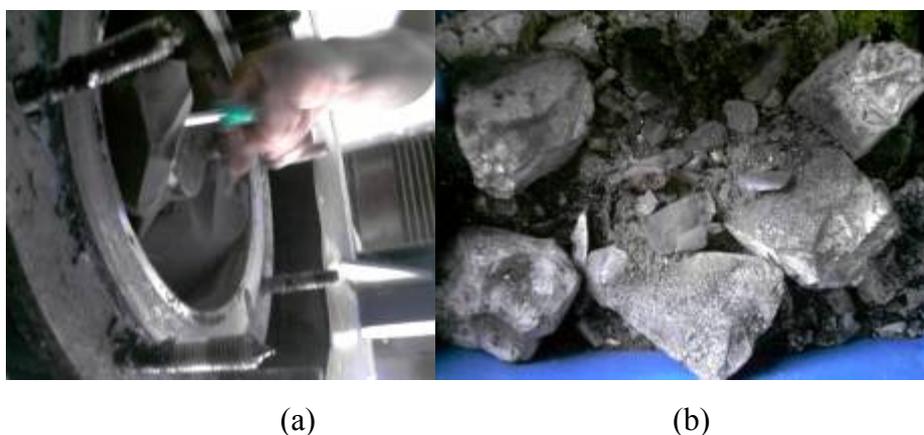


Figura 5. 11 – (a) Retirada de catalisador do reator/ (b) Coleta de catalisador.

Em seguida, o catalisador recuperado (carbonato de sódio), o qual encontrava-se constituindo uma mistura heterogênea com o subproduto da reação de craqueamento (coque), foi submetido a um processo de cominuição em um moinho de bolas (CIMAQS.S.A.IND.ECOM, Série nº 005), com diâmetro das mesmas variando entre 1,55 a 3,97 cm, o qual reduziu de forma significativa a granulometria da mistura como mostrado na Figura 5.12. Após a cominuição do material residual este foi submetido a um tratamento térmico, o qual consistiu na introdução do material cominuído em uma estufa previamente aquecida e mantida a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por um período de 30 min. Após este período de tempo a mistura residual contendo o carbonato de sódio foi pesada e acondicionada em recipientes plásticos com capacidade para comportar uma massa de 500 g.



Figura 5. 12 - Mistura residual de Na_2CO_3 com coque, após cominuição.

Após a recuperação do catalisador carbonato de sódio e do tratamento, o qual foi submetido, pesou-se uma massa de óleo de palma bruto em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg, cuja massa correspondeu a 50 Kg, em seguida o óleo de palma, material a ser craqueado foi introduzido no tanque (TQ01)

Após o acondicionamento do óleo de palma no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para a introdução dos recipientes plásticos contendo o carbonato de sódio recuperado, no reator R01.

Em seguida o óleo de palma contido no tanque (TQ01) foi bombeado pela bomba dosadora B01(tipo NM015By01L06B) em direção ao trocador de calor da planta piloto. Após alcançar a temperatura de 200 °C, o óleo de palma foi direcionado para o reator de craqueamento (R 01).

Em seguida ligou-se o sistema de queima ou combustão do reator craqueador fixando a temperatura de operação em 450 °C e agitação em 150 rpm. Após o início da quebra das moléculas do óleo de palma, os gases formados, foram direcionados ao sistema de condensação. A medida que iniciou-se o processo de craqueamento amostras do material craqueado foram retiradas no intervalo de tempo de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos até completar uma hora de operação, estas alíquotas eram coletadas em recipientes de polietileno com capacidade volumétricas de 5 L.

Sendo o material (PLO) em excesso mantido dentro do vaso coletor. Após o término do procedimento experimental, o produto contido no vaso de coleta foi transferido para um recipiente constituído de polietileno e com capacidade de 50 L, no qual ficou armazenado. Subsequentemente este material (PLO) foi submetido a análises físico-químicas e de decomposição, segundo as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); American Society for Testing and Materials (ASTM); assim como a American Oil Chemists Society (AOCS).

Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala piloto, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Equação 4.1.

5.3.4 Estudo da Potencialidade da Lama Vermelha no Processo de Craqueamento Termocatalítico.

Após a realização dos experimentos anteriores, os quais utilizaram o carbonato de sódio puro e recuperado como catalisador, gerando desta forma dados para o desenvolvimento deste trabalho, e mediante novas pesquisas feitas na literatura, direcionou-se a pesquisa de produção do produto líquido orgânico (PLO) na unidade piloto de craqueamento, para um estudo referente a utilização de um material residual (Lama Vermelha), o qual é constituído de óxido de ferro (FeO_2), óxido de titânio (TiO_3), óxido de alumínio (Al_2O_3), traços de sódio entre outros compostos, caracterizando desta forma o material residual (Lama Vermelha) como um material com possível potencialidade catalítica para uma reação de craqueamento.

Neste contexto realizou-se experimentos, nos quais pôde-se investigar a eficiência da Lama Vermelha como catalisador em uma reação de craqueamento termocatalítico. Para o desenvolvimento deste experimento aplicou-se a metodologia descrita no item 4.5.2.3,

porém utilizando-se a Lama Vermelha como catalisador. Sendo mantidas neste experimento todas as etapas descritas no item 5.4.1.

O procedimento experimental consistiu inicialmente na aquisição da Lama Vermelha, a qual foi cedida ao Laboratório de Processos de Separações Térmicas, em seguida este material com potencial reacional foi colocado em uma bandeja (Figura 5.13) e submetido a um tratamento térmico, o qual consistiu na introdução deste em uma estufa previamente aquecida e mantida a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por um período de 30 min.



Figura 5. 13 Lama Vermelha antes do processo de cominuição.

Após o tratamento térmico a Lama Vermelha foi submetida a um processo de cominuição em um moinho de bolas (CIMAQS.S.A.IND.ECOM, Série nº 005), com diâmetro das mesmas variando entre 1,55 a 3,97 cm, o qual reduziu de forma significativa a granulometria do material residual como mostrado na Figura 5.14. Em seguida após este período de tempo a Lama Vermelha cominuída, foi acondicionada em recipientes plásticos com capacidade para comportar uma massa de 500 g.



Figura 5. 14 Lama Vermelha após cominuição^a/Lama Vermelha após tratamento térmico^b.

Após o tratamento da Lama Vermelha, pesou-se uma massa de óleo de palma bruto em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de

150 kg e precisão de 0.1 kg, cuja massa correspondeu a 50 Kg, em seguida o óleo de palma, material a ser craqueado foi introduzido no tanque (TQ 01). Após a pesagem do óleo de palma, pesou-se a Lama Vermelha, cuja massa correspondeu a 5 Kg, ou seja 10 % da massa de óleo que foi introduzida no reator R01.

Após o acondicionamento do óleo de palma no sistema de alimentação, o procedimento operacional foi direcionado para a introdução dos recipientes plásticos contendo a Lama Vermelha, no reator R01.

Em seguida o óleo palma contido no tanque (TQ01) foi bombeado pela bomba dosadora B01(tipo NM015By01L06B) em direção ao trocador de calor da planta piloto. Após alcançar a temperatura de 200 °C, o óleo de palma foi direcionado para o reator de craqueamento (R01).

Em seguida ligou-se o sistema de queima ou combustão do reator craqueador fixando a temperatura de operação em 450 °C e agitação em 150 rpm. Após o início da quebra das moléculas do óleo de palma, os gases formados, foram direcionados ao sistema de condensação. Sendo estes coletados em vaso coletor, o qual possui uma capacidade de 30 L. Após o término do procedimento experimental, o produto contido no vaso de coleta foi transferido para um recipiente constituído de polietileno e com capacidade de 50 L, no qual ficou armazenado. Subsequentemente este material (PLO) foi submetido a análises físico-químicas e de decomposição, segundo as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); American Society for Testing and Materials (ASTM); assim como a American Oil Chemists Society (AOCS), conformes descrito no item 4.6.

Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento em escala piloto, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de PLO e residual foram pesadas e os seus respectivos valores adicionados a Equação 4.1.

5.4 EXPERIMENTOS DE DESTILAÇÃO REALIZADOS EM ESCALA DE BANCADA

Visando desenvolver uma metodologia de tratamento e produção de biocombustíveis a partir do fracionamento do produto líquido orgânico (PLO), obtido

através dos procedimentos metodológicos de craqueamento descritos no presente trabalho. Realizaram-se experimentos com foco na obtenção de hidrocarbonetos com características semelhantes aos compostos derivados do petróleo (gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado), seguindo a metodologia descrita no item 4.5.2.4. Para o desenvolvimento desta nova pesquisa, foram montados e testados dois sistemas de destilação, sendo um sistema de destilação simples e um sistema de destilação fracionada, utilizando-se uma coluna do tipo vigreux. Neste contexto, mediante a produção de PLO em escala piloto, foram recolhidas amostras do experimento de craqueamento com 20% de catalisador carbonato de sódio, os procedimentos experimentais de destilação, os quais consistiram em uma destilação simples e uma destilação fracionada, foram realizados seguindo as faixas de ebulição previamente determinadas ($40 < T < 175$ °C; $175 < T < 235$ °C; $235 < T < 305$ °C e $305 < T < 400$ °C).

5.4.1 Realização do Experimento de Destilação Simples em Escala de Bancada.

Para a realização do experimento de destilação simples, seguiu-se a metodologia descrita no item 4.5.2.4.1, o qual consistiu na realização de quatro (04) experimentos, objetivando-se coletar uma quantidade suficiente das frações pré-estabelecidas, visando a realização de todas as análises físico-químicas e de composição. Inicialmente, ligou-se o banho ultra termostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida pesou-se em uma balança semi-analítica as massas do produto líquido orgânico (PLO) obtido no experimento 18, conforme mostrado na Tabela 5.5, sendo as etapas subsequentes iguais para todos os experimentos. A massa pesada foi introduzida em um balão de fundo redondo ou de alimentação contido dentro de uma manta aquecedora. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultra termostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora (Figura 5.15), sendo está ajustada para operar com potência moderada.



Figura 5. 15 - Processo de aquecimento na unidade de destilação.

O produto a ser destilado foi aquecido gradualmente até entrar na primeira faixa de destilação, de 40 °C a 175 °C, faixa esta correspondente à gasolina de petróleo, em seguida coletou-se o produto destilado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL, conforme mostrado na Figura 5.16 . Ao término da destilação da primeira faixa coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro de cor âmbar com capacidade de 1L.



Figura 5. 16 Coleta da fração de gasolina, após processo de destilação.

Em seguida, o controlador de temperatura da manta aquecedora foi ajustado com o objetivo de atingir a segunda faixa de destilação, a qual correspondeu, de 175 °C a 235 °C, faixa esta correspondente ao querosene de petróleo. Após a obtenção do produto destilado referente a segunda faixa de destilação, procedeu-se a coleta do produto destilado em um funil de decantação com capacidade de 500mL seguido do acondicionamento do mesmo em um recipiente de vidro de cor âmbar com capacidade de 1L.

Visando obter a terceira faixa de destilação a qual correspondeu de 235 a 305°C, faixa essa que representa o diesel leve de petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente calibrado, para atingir a temperatura desejada. Após a obtenção do produto destilado referente a terceira faixa de destilação, procedeu-se a coleta e o armazenamento do produto destilado conforme descrito anteriormente.

Objetivando-se obter a quarta e ultima faixa de destilado, a qual correspondeu de 305 a 400°C, faixa essa que representa o diesel pesado ou material precursor de lubrificantes derivados do petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente ajustado, para atingir a temperatura desejada. Após a obtenção do produto destilado referente a quarta faixa de destilação, procedeu-se a coleta e o armazenamento do produto destilado conforme descrito anteriormente.

Após serem coletadas, as frações dos produtos destilados obtidos durante o processo de destilação simples em escala de bancada, o material residual ou produto refinado foi removido do balão de alimentação, em seguida os produtos destilado e o refinado foram pesados objetivando-se realizar o cálculo de rendimento, em seguida os produtos obtidos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), NBR, AOCS e ASTM.

Tabela 5. 5 - Dados dos experimentos realizados na unidade de destilação simples.

Experimentos	Tipo de destilação	Massa de PLO (g)	Faixa de temperatura de destilação (°C)
1	Simple	611,65	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400
2	Simple	754,99	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400
3	Simple	492,55	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400
4	Simple	668,30	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400

Fonte: Autor.

5.4.2 Realização do Experimento de Destilação Fracionada em Escala de Bancada.

Para a realização do experimento de destilação fracionada (Figura 5.17), seguiu-se a metodologia descrita no item 4.5.2.4.2, o qual consistiu na realização de cinco (05)

experimentos, objetivando-se coletar uma quantidade suficiente das frações pré-estabelecidas, visando a realização de todas as análises físico-químicas e de composição. Inicialmente, ligou-se o banho ultra termostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida pesou-se em uma balança semi-analítica as massas do produto líquido orgânico (PLO) obtido no experimento com 20% de carbonato de sódio, conforme mostrado na Tabela 5.6, sendo as etapas subsequentes iguais para todos os experimentos. A massa pesada foi introduzida em um balão de fundo redondo ou de alimentação contido dentro de uma manta aquecedora. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultra termostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada.



Figura 5. 17 Sistema de destilação fracionada.

O produto a ser destilado foi aquecido gradualmente até entrar na primeira faixa de destilação, de 40 °C a 175 °C, faixa esta correspondente à gasolina de petróleo, em seguida coletou-se o produto destilado (Figura 5.18) em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao término da destilação da primeira faixa coletou-se o produto destilado, acondicionando-o em um recipiente de vidro de cor âmbar com capacidade de 1L.



Figura 5. 18 Amostra de biocombustível na faixa de 40 a 175 °C.

Em seguida, o controlador de temperatura da manta aquecedora foi ajustado com o objetivo de atingir a segunda faixa de destilação, a qual correspondeu, de 175 °C a 235 °C, faixa esta correspondente ao querosene de petróleo. Após a obtenção do produto destilado referente a segunda faixa de destilação, procedeu-se a coleta do produto destilado em um funil de decantação com capacidade de 250 mL (Figura 5.19a e 5.19b) seguido do acondicionamento do mesmo em um recipiente de vidro de cor âmbar com capacidade de 1L.

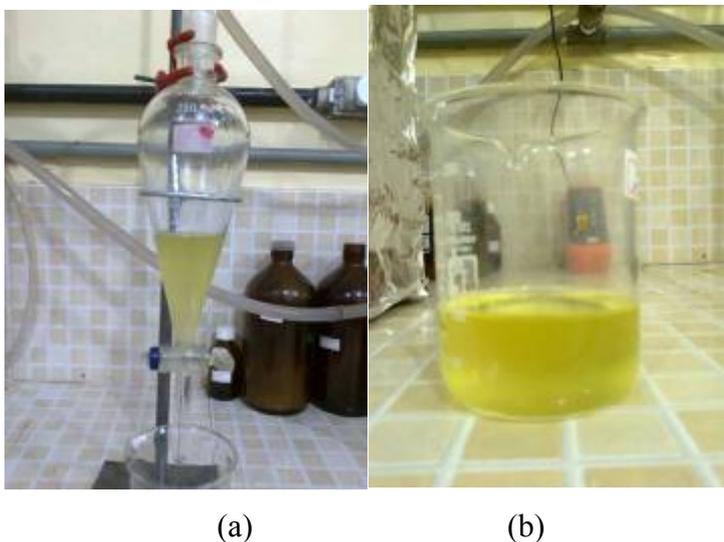


Figura 5. 19: (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (querosene).

Visando obter a terceira faixa de destilação a qual correspondeu de 235 °C a 305°C, faixa essa que representa o diesel leve de petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente calibrado, para atingir a temperatura desejada. Após a

obtenção do produto destilado referente a terceira faixa de destilação (Figura 5.20a e 5.20b), procedeu-se a coleta e o armazenamento do produto destilado conforme descrito anteriormente.

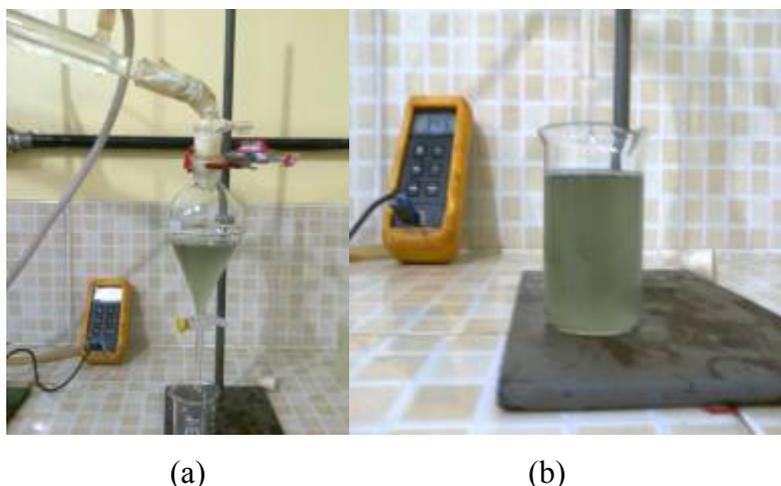


Figura 5. 20: (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (diesel leve).

Objetivando-se obter a quarta e ultima faixa de destilado, a qual correspondeu de 305 °C a 400 °C, faixa essa que representa o diesel pesado ou material precursor de lubrificantes derivados do petróleo, o sistema de aquecimento da manta aquecedora foi novamente ajustado, para atingir a temperatura desejada. Após a obtenção do produto destilado referente a quarta faixa de destilação (Figura 5.21a e 5.21b), procedeu-se a coleta e o armazenamento do produto destilado conforme descrito anteriormente.

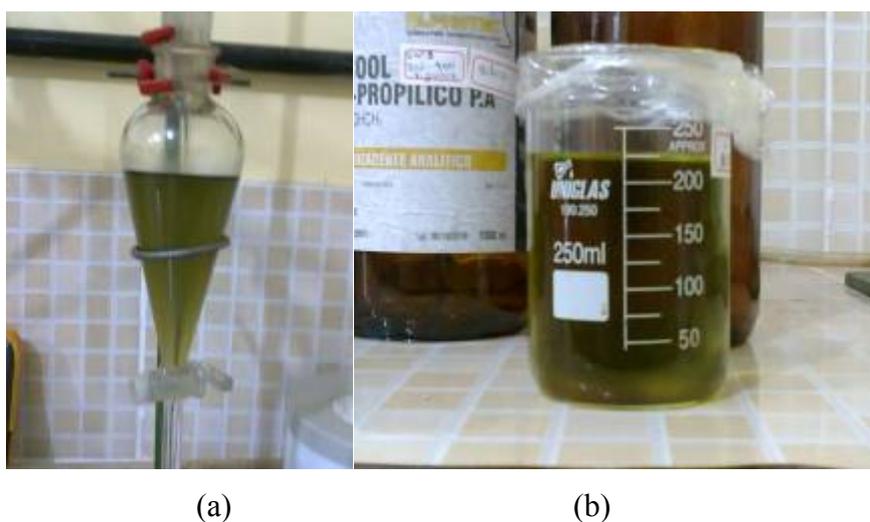


Figura 5. 21: (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Produto destilado (diesel pesado).

Após serem coletadas, as frações dos produtos destilados (Figura 5.22) obtidos durante o processo de destilação fracionada em escala de bancada, o material residual ou produto refinado foi removido do balão de alimentação, em seguida os produtos destilado e o refinado foram pesados objetivando-se realizar o cálculo de rendimento do processo de destilação através da Equação 5.5, em seguida os produtos obtidos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), NBR, AOCS e ASTM.

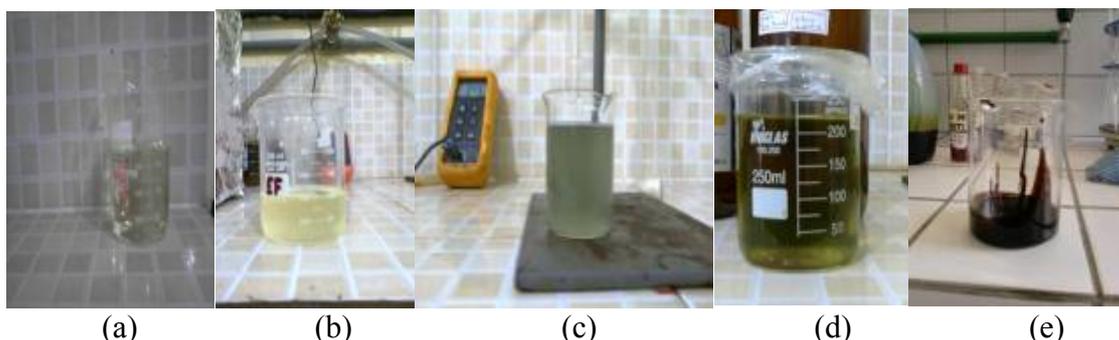


Figura 5. 22: Frações obtidas de biocombustíveis: (a) gasolina/(b) querosene/(c) diesel leve/(d) diesel pesado/(e)graxa

Tabela 5. 6 Dados dos experimentos realizados na unidade de destilação fracionada.

Experimentos	Tipo de destilação	Massa de PLO (g)	Faixa de temperatura de destilação (°C)
1	Fracionada	633,72	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400
2	Fracionada	786,67	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400.
3	Fracionada	722,65	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400.
4	Fracionada	615,73	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400.
5	Fracionada	653,37	40 a 175; 175 a 235; 235 a 305; 305 a 400

Fonte: Autor.

5.5 EXPERIMENTOS DE DESTILAÇÃO REALIZADOS EM ESCALA PILOTO

Para a realização do experimento de destilação em escala piloto, seguiu-se a metodologia descrita no item 4.5.2.5. Onde inicialmente foi pesada uma massa de

produto líquido orgânico (PLO) em uma balança da marca BALMAK, modelo BK50 com capacidade mássica de 150 kg e precisão de 0.1 kg, a qual correspondeu a 43 Kg. Em seguida a massa de PLO foi introduzida em um balão de alimentação, com fundo redondo e capacidade de 50L, o qual estava acondicionado em um banho de aquecimento do tipo flameproof, com capacidade de 50L.

Após o acondicionamento do PLO no balão de alimentação, fechou-se a flange de entrada de alimentação, em seguida foi adicionado um fluido térmico ao banho de aquecimento, ligou-se o sistema de resfriamento da unidade de destilação piloto, o qual consistia de um fluxo contendo água de resfriamento a temperatura ambiente.

Em seguida foi estabelecido os parâmetros de processo para a primeira faixa de destilação correspondente a gasolina, parâmetros os quais foram distintos daqueles adotados nos experimentos de destilação em escala de bancada. O sistema de destilação da unidade piloto foi programado para operar a uma temperatura máxima de 150 °C, mantendo-se contante ao atingir está temperatura, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C/min. Após encerrar o gotejamento do produto obtido na respectiva faixa (gasolina verde), esta foi coletada em um sistema coleta, composto de dois balões de fundo redondo, constituídos de borosilicato e capacidades de 5L e 10L conforme mostrado na Figura 5.23a e 5.23b.



(a)

(b)

Figura 5. 23 (a) Sistema de coleta de destilado/(b) Balão de coleta contendo destilado.

Após coletar a primeira faixa de biocombustível, o controle de temperatura da coluna de destilação foi ajustado para operar até a uma temperatura máxima de 235 °C com o objetivo de se obter hidrocarbonetos na faixa do querosene verde ou querosene

de PLO, após atingir esta temperatura o sistema foi mantido contante até encerrar o gotejamento do destilado. Em seguida o produto destilado foi coletado novamente nos vasos de coleta e transferidos para provetas graduadas conforme mostrado Figura 5.24a e 5.24b.



Figura 5. 24: (a) e (b) Biocombustíveis coletados após processo de destilação em escala piloto.

Objetivando-se separar frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde ou de PLO, ajustou-se novamente o controle de temperatura da planta piloto de destilação, para operar a uma temperatura máxima de 305 °C mantendo-se a mesma taxa de aquecimento constante. Em seguida as amostras obtidas após o término do processo de destilação em escala piloto, foram submetidas a análises físico-químicas e de composição, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

5.6 REALIZAÇÃO DAS ETAPAS DE TRATAMENTO OU PURIFICAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS

Neste item são mostrados os experimentos referentes à aplicabilidade das metodologias de tratamento ou purificação dos biocombustíveis produzidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

5.6.1 Realização da Neutralização do PLO.

Para realizar a investigação do processo de neutralização dos biocombustíveis produzidos no presente trabalho, utilizou-se como material de estudo uma amostra de PLO acidificada, a qual foi submetida à metodologia descrita no item 4.5.2.6. Inicialmente pesou-se a massa de 40,0042 g de PLO a ser desacidificado, transferiu-se a massa de PLO a ser neutralizado para um reator de neutralização de vidro boro-silicato encamisado, com volume de 250 mL, o qual foi posicionado sobre um agitador magnético, estabilizou-se a temperatura em 60 °C, em seguida, adicionou-se, com auxílio de uma bureta, uma solução aquosa de NaOH a 15 % (m/m), sob agitação a 600 rpm, por um período de 10 minutos, após o término do gotejamento o sistema permaneceu sob aquecimento por mais 50 minutos. Em seguida, procedeu-se a separação das fases coexistentes (líquido e sólido). Objetivando-se remover os resíduos sólidos, procedeu-se a filtração da fase líquida seguido de um processo de centrifugação. Em seguida, o produto neutralizado foi pesado e armazenado em recipiente de vidro para posterior realização da análise de acidez.

5.6.2 Realização das Extrações Líquido-líquido do PLO e das Frações Obtidas após Processo de Destilação.

Para realizar a investigação do processo de extração líquido-líquido (Figura 5.25) dos biocombustíveis produzidos no presente trabalho, utilizou-se como material de estudo amostras de PLO e das frações destiladas (destilação simples e fracionada), as quais foram submetidas à metodologia descrita no item 4.5.2.6.

Inicialmente preparou-se 1 L de uma solução etanólica na razão de 1:1 (álcool/água), em seguida pesou-se 100 g do material a ser desacidificado (PLO e frações destiladas), a qual foi introduzida em um funil de decantação constituído de borosilicato e capacidade de 500 mL. Após este procedimento pesou-se a massa da solução etanólica correspondendo a razão de 1:1 da massa mensurada do material a ser desacidificado, sendo a massa da solução etanólica (100 g), introduzida no funil de decantação, o procedimento seguinte foi à homogeneização ou agitação dos dois compostos, através de movimentos moderados por um período de tempo correspondente a 30 s. Após a agitação da mistura (solução + biocombustível), esta ficou em repouso por um período de tempo, o qual variou de dez (10) minutos a vinte e quatro (24) horas.

Em seguida procedeu-se a separação da fase aquosa da fase desacidificada, sendo esta última armazenada em um recipiente de vidro para posterior análise de acidez.



Figura 5. 25 Processo de Extração Líquido-líquido.

5.6.3 Realização da Desacidificação Física da Fração Obtida de PLO Através do Processo de Redestilação.

Para realizar a investigação do processo de desacidificação física através do processo de redestilação dos biocombustíveis produzidos no presente trabalho, utilizou-se como material de estudo amostras das frações destiladas (fração acidificada), as quais foram submetidas à metodologia descrita no item 4.5.2.6.

Iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultratermostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida pesou-se em uma balança analítica QUIMIS (modelo Q-500L210C), com capacidade de 210 g, uma massa de 158 g ou 200 mL do produto a ser re-destilado, após a pesagem o material foi introduzido ao balão de fundo redondo ou de alimentação. Em seguida após ter sido atingido a temperatura programada no banho ultratermostático, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada.

O produto a ser re-destilado foi aquecido gradualmente até uma temperatura pré-estabelecida para a realização do procedimento experimental. Objetivando-se separar apenas os ácidos graxos dos demais constituintes, aqueceu-se o sistema até uma

temperatura de 350 °C, sendo o sistema mantido constante a esta temperatura, durante um período de tempo necessário até cessar o gotejamento do material re-destilado, o qual foi acondicionado em um funil de decantação com capacidade de 500 mL. Ao visualizar o encerramento do gotejamento do material re-destilado referente aos ácidos graxos, coletou-se o produto re-destilado, assim como o refinado material de interesse do estudo, acondicionando-os em recipiente de vidro e cor âmbar com capacidade de 1L para o refinado e 50 mL para o re-destilado.

Após serem coletadas, as frações dos produtos re-destilados estes produtos foram submetidos a análises físico-químicas e de composição, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), NBR, AOCS e ASTM.

5.7 CONSTRUÇÃO DE CURVAS DE DESTILAÇÃO EM SISTEMA NÃO AUTOMÁTICO

Para realizar a construção das curvas de destilação, procedimento o qual através de uma análise comparativa pode caracterizar o biocombustível produzido no que tange a faixa de hidrocarbonetos, o consumo do biocombustível em um intervalo de tempo, estima também as concentrações médias de hidrocarbonetos leves e pesados, etc...; utilizou-se como material de estudo amostras das frações destiladas, as quais foram submetidas à metodologia descrita no item 4.5.2.7.

Após ter sido montado todo o aparato experimental para a realização da construção das curvas de destilação, iniciou-se o processo, com o acionamento do banho ultratermostático, programando-o para operar a uma temperatura de 10 °C, em seguida ligou-se a balança, sob a proveta, sendo a massa aferida para 0g (tara da balança). Prosseguindo o experimento, foi mensurado o volume de 100 mL dos respectivos materiais de estudo e suas respectivas massas, as quais corresponderam a 79 g e 82 g, sendo as etapas operacionais iguais para as amostras.

Introduziu-se a massa do produto destilado no balão de alimentação, em seguida ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo está ajustada para operar com potência moderada. A amostra contida no balão foi sendo destilada e coletada na

proveta graduada, sendo o volume e a massa mensurados conforme às porcentagens mássicas pré-estabelecida pela norma NBR 9619 e ASTM/EN D86 (10% vol. Recuperados, 180 °C; 50% vol. Recuperados, 245 °C a 295 °C; 85% vol. Recuperados, 360 °C e 95% vol. recuperados, 370 °C). Além do volume e da massa, foi anotado o tempo de consumo de cada porcentagem. Após o término do experimento (construção da curva de destilação), a massa total obtida de destilado foi pesada objetivando-se realizar o cálculo de rendimento do processo de destilação, em seguida este produto foi submetido a análises físico-químicas e de composição, como densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, corrosividade à lâmina de cobre, ponto de fulgor, infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão mostrados resultados, análises e discussões dos experimentos realizados em escala de bancada, semi-piloto e piloto, os quais estão descritos no capítulo 5. Dentro do cenário analítico discursivo também serão abordados, parâmetros de qualidade dos biocombustíveis produzidos, comportamento e eficiência dos equipamentos e elementos de instrumentação utilizados nos processos, comparação da produção em diferentes escalas de produção, assim como a contribuição científica na atual conjuntura no que tange aos resultados obtidos no presente trabalho, comparados aos resultados encontrados na literatura.

6.1 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSICIONAL DE MATÉRIAS PRIMAS.

6.1.1 Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas.

As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram os resultados obtidos nas análises físico-químicas dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) e óleo de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq) brutos e neutralizados, assim como dos óleos de andiroba (*Carapaguianensis Aubl*), óleo de girassol (*Helianthus annuus*) e óleo de soja residual (fritura) utilizados nos experimentos de craqueamento em escala de bancada e semi-piloto.

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da caracterização físico-química dos óleos de buriti e palma, no que tange ao primeiro óleo; o mesmo está em consonância com dados encontrados na literatura segundo Distrion. (2009), Cunha *et al.* (2009) e Albuquerque *et al.* (2005), como mostrado na Tabela 2.7 nos seguintes parâmetros: densidade, viscosidade cinemática, índice de saponificação e índice de refração, uma vez que os resultados encontrados foram similares aos descritos pelos autores citados anteriormente; não atendendo ao parâmetro índice de acidez o qual apresentou um elevado caráter ácido, o que corrobora a presença de compostos referentes ao grupo funcional carboxila. Observou-se também que o processo de neutralização do óleo de buriti bruto foi eficaz, pois diminuiu significativamente o índice de acidez de 32,95 mg

de KOH/g de óleo para 0,53 mg KOH/g de óleo, eliminando desta forma os ácidos graxos livres na composição do óleo de buriti.

Tabela 6.1 Resultado da caracterização físico-química dos óleos de buriti e palma brutos e neutralizados utilizados no processo de craqueamento em escala de bancada e semi-piloto.

Propriedades	Buriti (Bruto)	Buriti (Neutro)	Palma (Bruto)	Palma (Neutro)
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92	0,93	0,90
Viscosidade Cinemática (cSt)	47,71	47,25	46,71	49,30
Índice de Acidez (mg KOH/g)	32,95	0,53	11,25	1,17
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	187,73	195,09	181,32	198,97
Índice de Éster (mg KOH/g)	154,78	194,56	170,07	197,80
Índice de Refração	1,45	1,46	1,46	1,46
Teor de AGL (%)	16,57	0,26	5,65	0,58

AGL - Ácidos Graxos Livres

Fonte: Autor.

Em relação ao óleo de palma bruto o mesmo apresentou-se em consonância com os valores citados pela resolução RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Observou-se também que o processo de neutralização do óleo de palma bruto, assim como o processo de neutralização do óleo de buriti bruto, mostrou-se bastante eficaz, pois diminuiu o índice de acidez de 11,25 mg KOH/g de óleo para 1,17 mg KOH/g de óleo, eliminando desta forma também parte dos ácidos graxos livres na composição do óleo de palma.

Arguindo ainda sobre os resultados da caracterização dos óleos em estudo, em relação aos resultados contidos na Tabela 6.2, pode-se destacar que; em relação ao óleo de andiroba apenas a viscosidade apresentou um valor acima daquele observado na literatura (Tabela 2.9), o que mostra a possível presença de ácidos graxos de cadeia longa em uma maior concentração, característica a qual se estende ao óleo de girassol, pois apresentou o mesmo fenômeno físico-químico, somado a um elevado índice de saponificação, o que corrobora a elevada concentração de ácidos graxos ligados, uma vez que o parâmetro índice de acidez analisado corresponde a um valor baixo. Quanto ao óleo de soja residual este apresentou as mesmas características do óleo de girassol, ou seja, baixo índice de acidez e elevado índice de saponificação, o que leva a concluir o mesmo fenômeno físico-químico referente ao óleo de girassol. Pode-se enfatizar que o óleo de soja residual experimental correspondeu a um óleo refinado e reutilizado poucas vezes em processos de-gradativos.

Tabela 6.2 - Resultado da caracterização físico-química dos óleos de andiroba (*Carapaguianensis* Aubl), girassol (*Helianthus annuus*) e soja residual (fritura) utilizados no processo de craqueamento em escala semi-piloto.

Propriedades	Andiroba (Bruto)	Girassol (Bruto)	Soja (Fritura)	Sebo (Bovino)
Densidade (g/cm ³)	0,93	0,91	0,91	*
Viscosidade cinemática (cSt)	47,80	38,07	40,98	*
Índice de acidez (mg KOH/g)	6,15	2,70	0,65	*
Índice de saponificação (mg KOH/g)	203,65	255,00	276,00	*
Índice de éster (mg KOH/g)	197,50	252,30	275,35	*
Índice de refração	1,46	*	1,47	*
Teor de AGL (%)	3,09	1,36	0,33	*

AGL - Ácidos Graxos Livres; * Dados não calculados.

Fonte: Autor.

A Tabela 6.3 mostra os resultados obtidos nas análises físico-químicas dos óleos de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq) bruto e o óleo de palma residual, sendo este último um óleo recuperado do processo de destilação em escala piloto. Estes foram utilizados nos experimentos de craqueamento em escala piloto, na Usina de Craqueamento localizada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA).

Tabela 6.3 Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto e do óleo de palma residual utilizados no processo de craqueamento em escala piloto.

Propriedades	Palma (Bruto)	Palma (Residual)
Densidade (g/cm ³)	0,90	0,91
Viscosidade Cinemática (cSt)	48,05	51,25
Índice de Acidez (mg KOH/g)	4,80	9,11
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	179,40	216,15
Índice de Éster (mg KOH/g)	174,60	207,04
Índice de Refração	1,46	1,46
Teor de AGL (%)	2,41	4,57

AGL - Ácidos Graxos Livres

Fonte: Autor.

Em relação ao óleo de palma bruto utilizado no processo de craqueamento em escala piloto, o mesmo apresentou-se em consonância com os valores citados pela resolução RDC Nº 270, de 22/09/2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), não sendo atendido apenas o parâmetro índice de saponificação, uma vez que o mesmo encontra-se com um valor menor comparando-o com a especificação citada. Quanto ao óleo de palma residual ou recuperado, o mesmo apresentou

características comumente esperadas por óleos que foram submetidos a uma degradação por efeitos térmicos, ou seja elevação da viscosidade e acidez.

6.1.2 Espectro na Região do Infravermelho das Matérias Primas.

Os espectros de infravermelho ilustrados nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram as bandas características presentes nos óleos utilizados no presente estudo, os quais foram submetidos ao processo de craqueamento em diferentes escalas de produção.

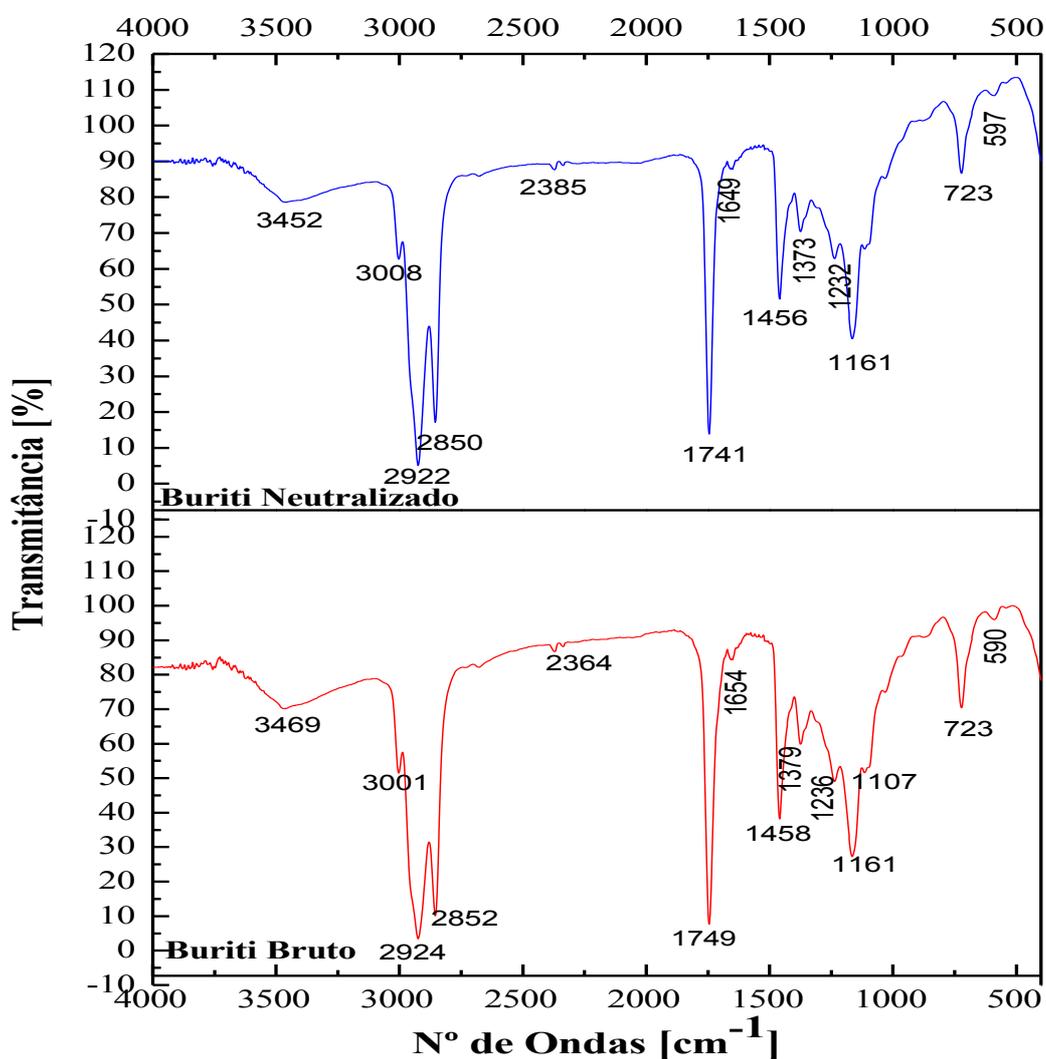


Figura 6. 1 Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala de bancada e semi-piloto.

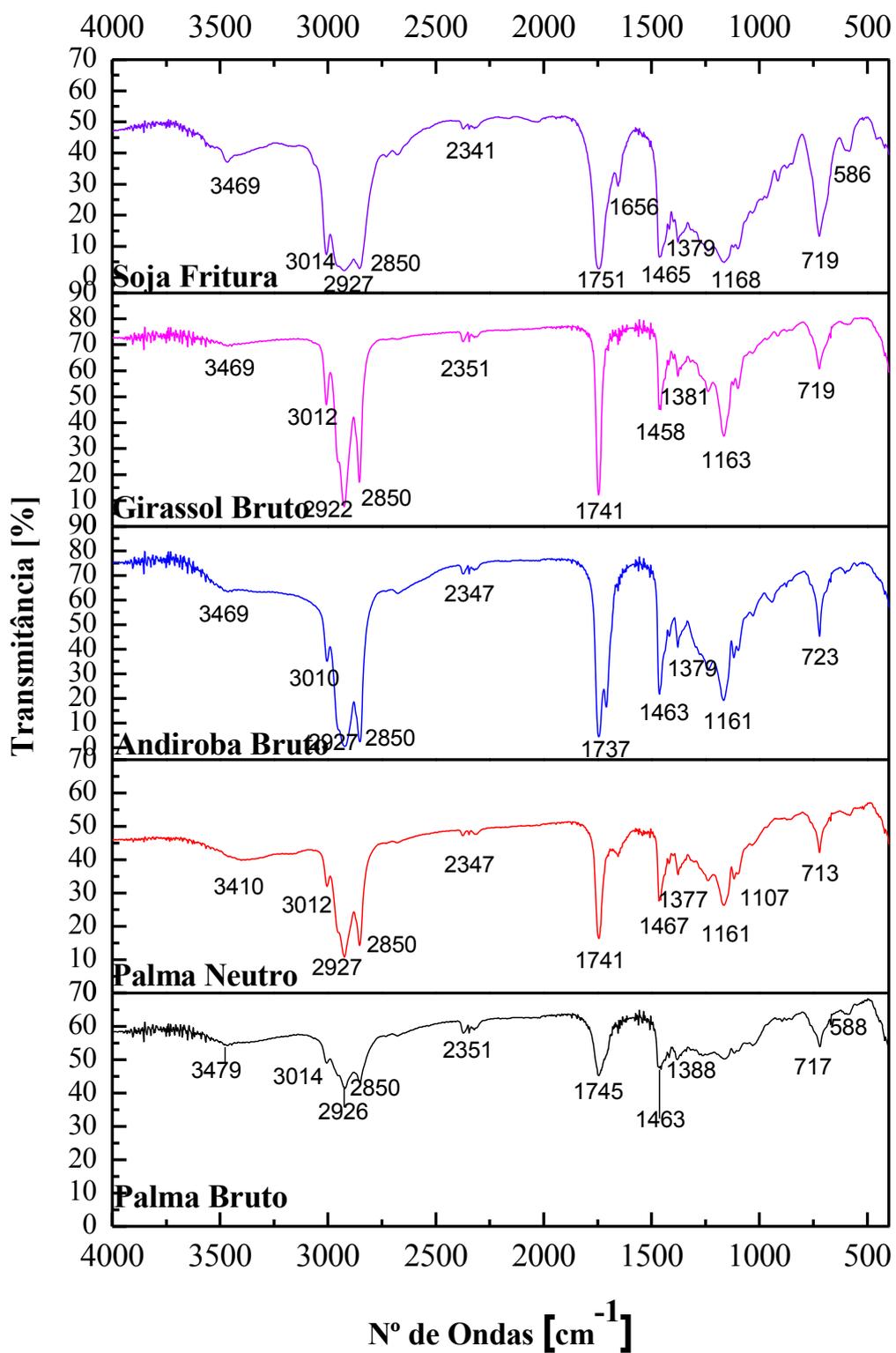


Figura 6. 2 - Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala semi-piloto.

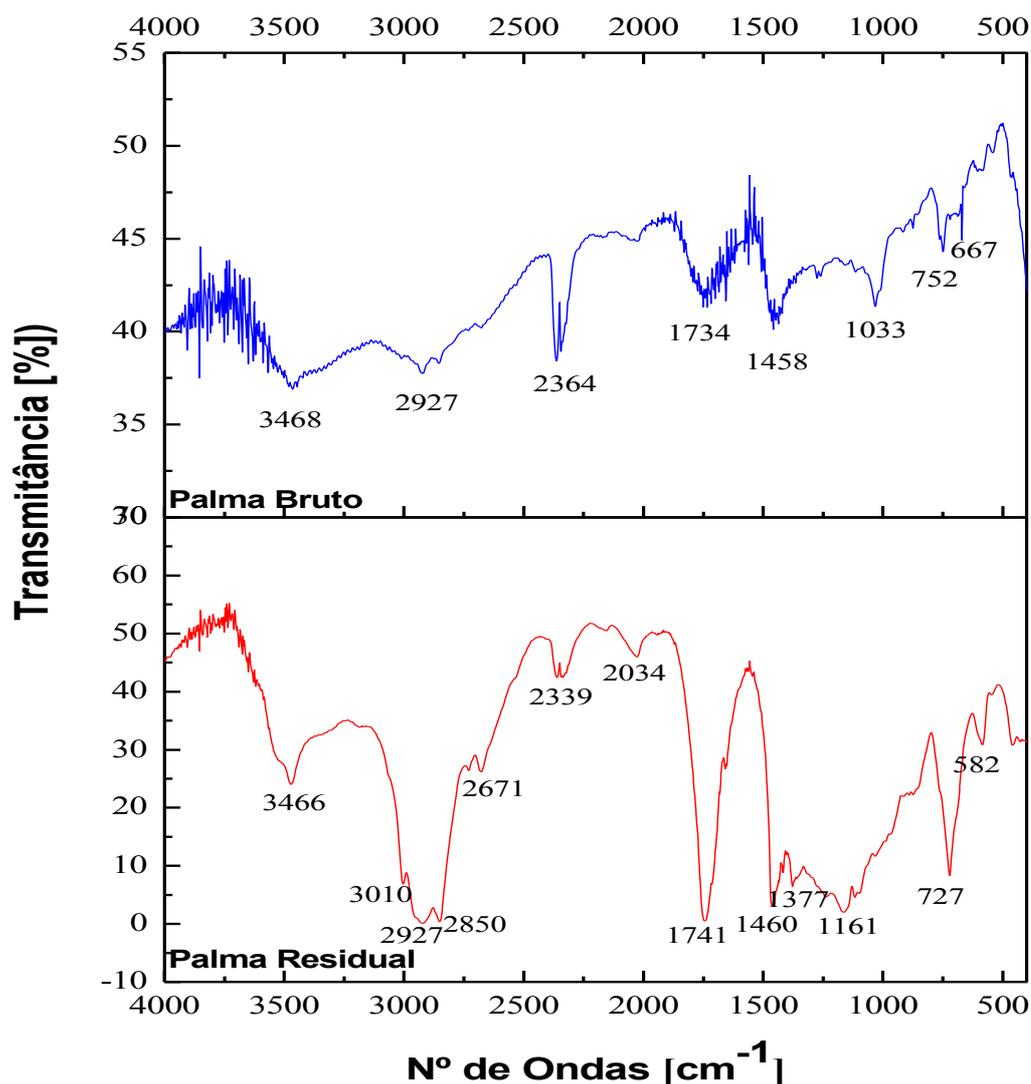


Figura 6. 3 Espectro de infravermelho dos óleos utilizados no craqueamento em escala piloto.

Ao analisar os espectros de infravermelho dos óleos utilizados nos experimentos de craqueamento em escala de bancada, semi-piloto e piloto, verificou-se que os mesmos apresentavam bandas característica de grupos funcionais como: ésteres, compostos de cadeias lineares saturados e insaturados, assim como ácidos carboxílicos, os quais foram confirmados pela presença de bandas típicas dessas funções como: as bandas correspondentes ao intervalo de 1300 a 1000 cm^{-1} , as quais podem ser identificadas em todos os espectros dos óleos em questão, estas correspondem a vibrações de deformação axial de C-O de ésteres. Outras bandas encontradas são as correspondentes a deformação axial de C-C(=O)-O dos ésteres de ácidos α - β -

insaturados as quais provoca o aparecimento de mais de uma banda entre 1300 a 1160 cm^{-1} . As bandas de O-C-O referente a ésteres de álcoois primários as quais ocorrem entre 1164 a 1031 cm^{-1} , assim como as de ésteres de álcoois secundários que ocorre mais ou menos em 1100 cm^{-1} também aparecem nos espectros. Além destas mencionadas anteriormente, são encontradas as bandas entre 1734 e 1751, as quais correspondem à presença de ésteres alifáticos saturados que ocorrem entre 1750 e 1735 cm^{-1} , assim como entre 1755 e 1740 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de C=O. A presença da banda característica de ácidos carboxílicos é a banda larga de deformação axial de O-H entre 3300 e 2500 cm^{-1} , as quais também estão presentes. A banda entre 752 a 582 cm^{-1} caracterizadas como sendo vibrações de deformações angular fora do plano de C-H, apontam uma possível presença de compostos aromáticos mononucleado nas amostras. Pode-se inferir que os espectros dos óleos analisados são espectros típicos de óleos vegetais, com destaque para a intensificação das bandas características da função ésteres e ácidos carboxílicos.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste item serão abordadas algumas análises de caráter físico-químico e composicional como, análise termogravimétrica, infravermelho e difração de raios-x, de alguns catalisadores utilizados no desenvolvimento do presente estudo, com ênfase no catalisador carbonato de sódio e na lama vermelha.

6.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG).

Para o desenvolvimento do estudo da rota tecnológica de craqueamento, fora utilizado como um dos principais materiais catalíticos o carbonato de sódio virgem, sendo este de extrema importância para a pesquisa em desenvolvimento. Realizou-se a análise de termogravimétrica da amostra do catalisador carbonato de sódio, a qual foi realizada com objetivo de verificar o comportamento do mesmo sob ação da temperatura, uma vez que a temperatura operacional de processo (set point) para a maior parte dos experimentos realizados foi pré-estabelecido para 450 °C.

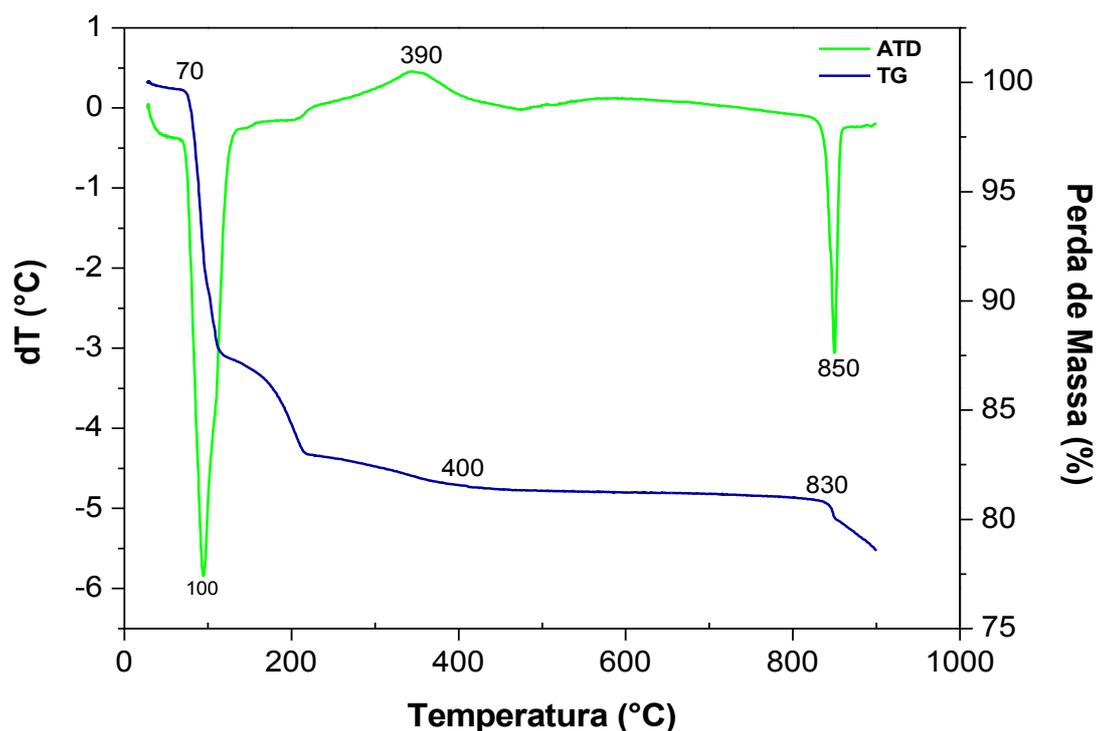


Figura 6. 4 Gráfico da análise de degradação térmica do carbonato de sódio.

A Figura 6.4 apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATD e TG) para o carbonato de sódio utilizado como catalisador nos processos de craqueamento dos experimentos realizados em escala piloto. O perfil termogravimétrico da amostra de carbonato de sódio segundo a análise de TG, apresenta uma perda de massa correspondente à aproximadamente 20% na faixa de temperatura de 100 a 200 °C, possivelmente associada à presença de umidade. A amostra do catalisador se mostrou estável até temperatura de 830 °C, voltando a ter uma perda de 5% em massa ao atingir 900 °C. Segundo encontrado em Silva, (2011), o carbonato sódio possui uma temperatura máxima de degradação superior a 1000 °C, e esta perda a 900 °C pode ser vinculada a degradação de material contaminante orgânico, o qual estava aderido à superfície do catalisador. Quanto a análise de ATD, o gráfico mostra, que houve o aparecimento de picos endotérmicos nas temperaturas de 100 °C e 850 °C, sendo o primeiro bem intenso, além de um pico exotérmico na faixa de temperatura correspondente a 390 °C.

6.2.2 Espectro na Região do Infravermelho.

Visando dar prosseguimento a caracterização dos catalisadores utilizados no desenvolvimento do estudo da rota tecnológica de craqueamento foi realizada análise de espectro na região do infravermelho dos principais catalisadores, os quais são; o carbonato de sódio virgem e a lama vermelha, onde estes foram utilizados em diferentes experimentos, assim como em diferentes porcentagens no meio reacional.

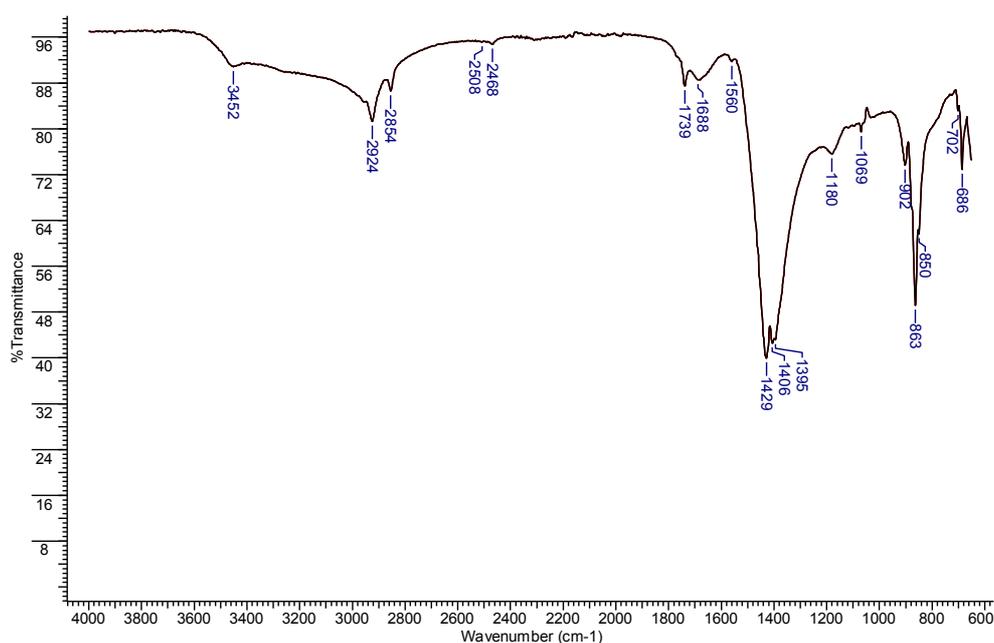


Figura 6. 5 Espectro de infravermelho do catalisador carbonato de sódio Na₂CO₃.

A análise de infravermelho referente ao catalisador carbonato de sódio apresentou sinais de bandas características das vibrações do ânion CO₃²⁻, compreendidos entre 1800-400 cm⁻¹, sendo estas características de carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, dados este que é corroborado pelo estudo desenvolvido por Silva, 2010, a qual caracterizou também através da análise de infravermelho os catalisadores básicos carbonatos de sódio e carbonato de cálcio (Na₂CO₃ e CaCO₃) encontrando resultados semelhantes. Observou-se também o aparecimento da banda 3452 cm⁻¹, e conforme descrito em Silva 2011, os espectros dos carbonatos apresentam bandas largas de absorção com número de onda na faixa de 3700 cm⁻¹ a 3410 cm⁻¹ características das vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de águas adsorvidas na superfície do catalisador.

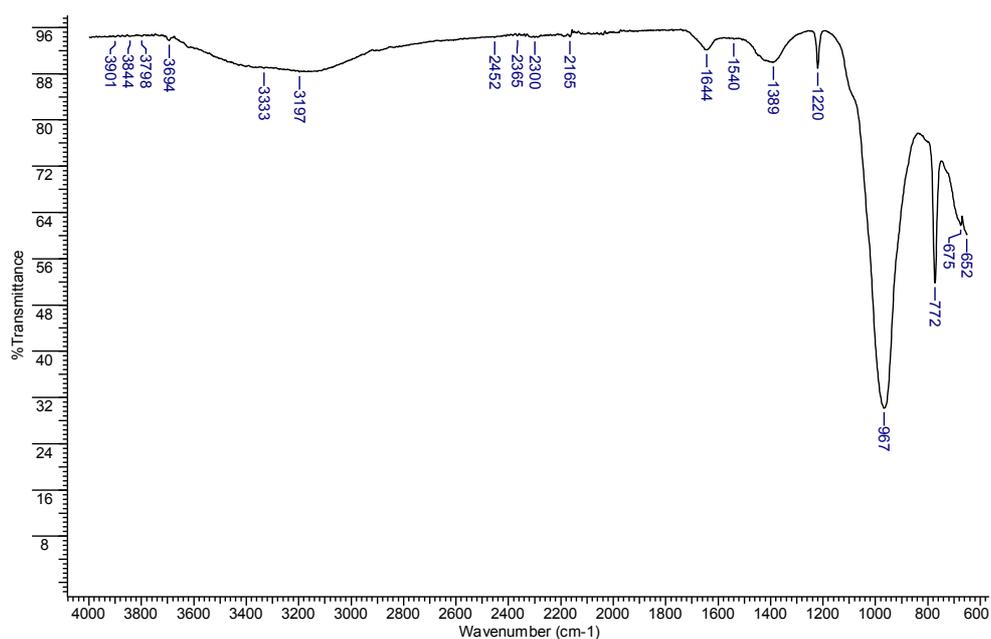


Figura 6. 6 - Espectro de infravermelho do catalisador lama vermelha.

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

Através da análise das bandas de absorção presentes no espectro mostrado na Figura 6.6, pode-se verificar a presença de bandas no intervalo de 3333 a 3197 cm⁻¹ referentes ao estiramento de grupos OH de moléculas de água adsorvidas, observação esta ratificada por Castaldi *et al*, 2008. A absorção em 1644 cm⁻¹, próxima a 1650 cm⁻¹ corresponde há um pico de absorção de vibração Fe-O conforme observado por Ruan *et al*, 2001. A estabilidade dos carbonatos é confirmada pela presença da banda característica em 1400 cm⁻¹, característica da ligação C-O (SAHU et al, 2010) Já a presença de sílica é confirmada através da absorção em 1040 cm⁻¹, referente à vibração de Si-O (ALP et al, 2003). Os picos localizados entre a região de 600 e 800 cm⁻¹ são referenciados na literatura como vibração característica da ligação Si-O-Al

(CASTALDI et al, 2008) e também de $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ (ALP et al, 2003) e Al-O em coordenada tetraédrica (CLAYDEN et al, 1999).

6.2.3 Difração de Raios-X.

Objetivando-se determinar a composição dos catalisadores utilizados no desenvolvimento do estudo da rota tecnológica de craqueamento, fora realizado a análise de difração de raios-x dos catalisadores, carbonato de sódio virgem, carbonato de sódio residual (carbonado de sódio mais coque) obtido após uma reação de craqueamento, carbonato de sódio residual (carbonado de sódio mais coque) obtido após duas reações de craqueamento, e lama vermelha.

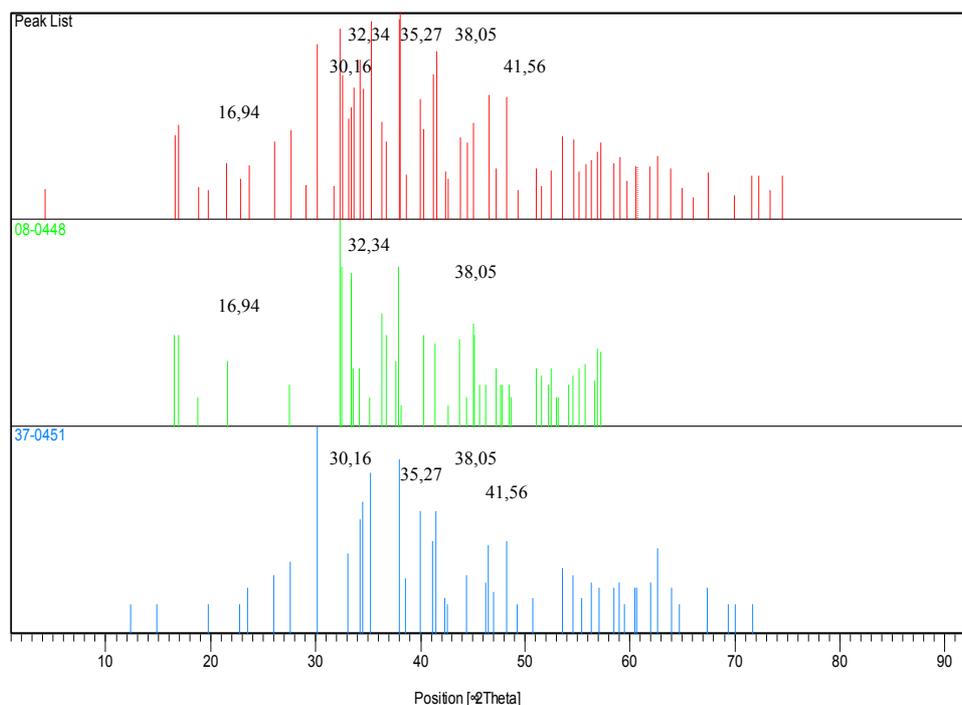


Figura 6. 7 Difratoograma de raios-X do carbonato de sódio virgem(Na_2CO_3).

A identificação do carbonato de sódio virgem foi feita por difração de raios X. Segundo encontrado em Silva 2011 o Na_2CO_3 possui três formas polimórficas, duas monoclinicas (beta, gama) e outra hexagonal (alfa), que são estáveis a diferentes temperaturas. No difratograma do carbonato de sódio virgem usado neste trabalho (Figura 6.7) foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de

maior intensidade: 100 % (38,05°) com espaçamento 2,36; 93 % (37,92°) com espaçamento de 2,37; 90 % (35,27°) com espaçamento de 2,54 e 84 % (32,34) com espaçamento de 2,76, segundo as fichas PDF 37 – 0451 e 08 – 0448, as quais se complementam no que tange a descrição da composição da amostra, corroborando a mesma como uma combinação de Natrite e Termonatrite.(carbonato de sódio e bicarbonato de sódio).

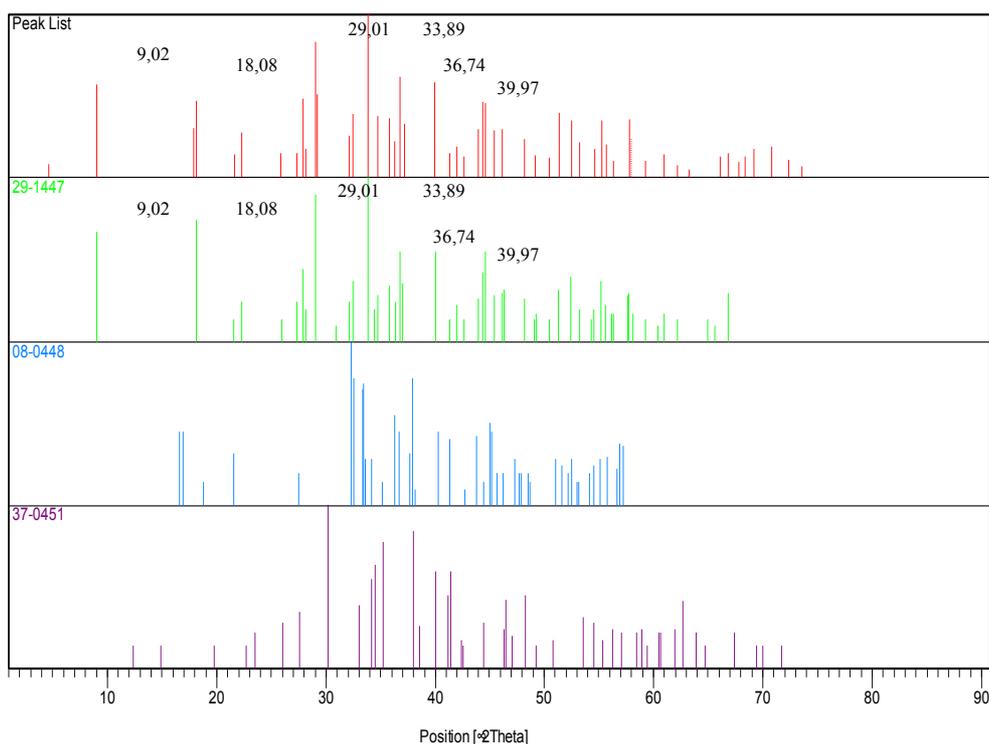


Figura 6. 8 Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio residual (Na_2CO_3) obtido após uma reação de craqueamento.

Ao analisar o difratograma do carbonato de sódio residual, o qual foi obtido após uma reação de craqueamento termocatalítico (Figura 6.8) foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade: 100 % (32,40°) com espaçamento 2,64; 67 % (29,01°) com espaçamento de 3,07 e 37 % (36,74°) com espaçamento de 2,44 segundo a ficha PDF 29 – 1447, corroborando a mesma como sendo Trona. Pode-se ressaltar que devido a reação de craqueamento termocatalítico o catalisador carbonato de sódio, o qual inicialmente era melhor descrito pela ficha PDF 37 – 0451, a qual representava a maior percentagem de picos mais intensos, além de caracteriza-lo como Natrite, agora em função do desaparecimento de alguns picos e da

presença de outros compostos dentre estes o hidrogênio, sendo este como majoritário e correspondente a uma hidratação do referido catalisador. Fato este, o qual corroborou para a mudança de fichas, passando agora para a classificação de Trona, conforme mostrado na Figura 6.8.

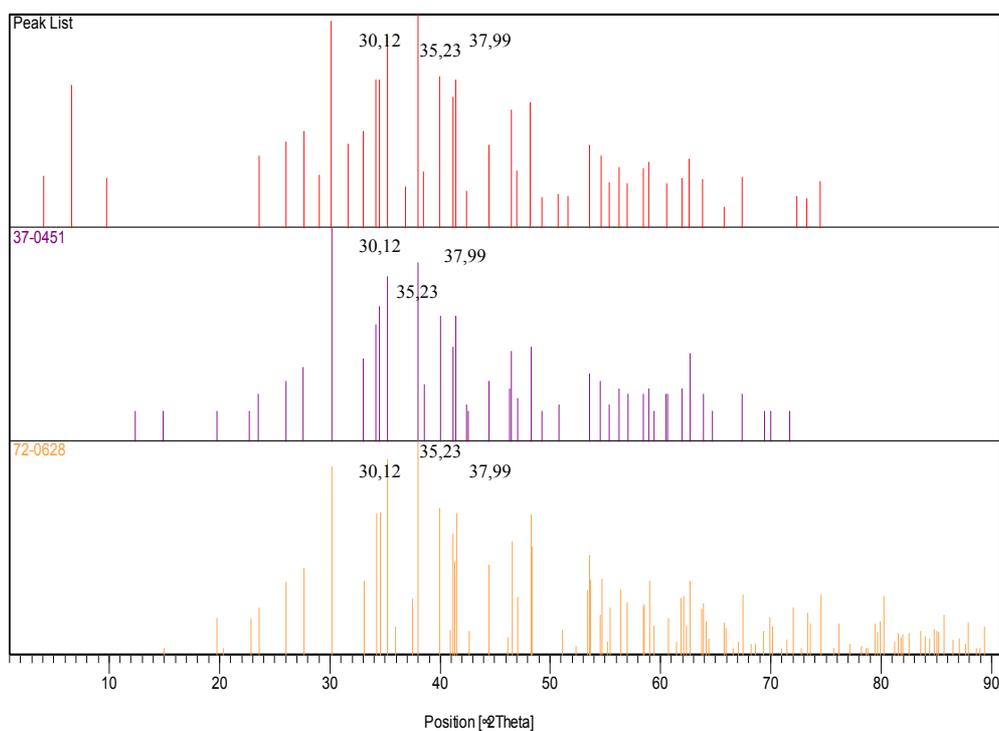


Figura 6. 9 Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio residual (Na_2CO_3) obtido após duas reações de craqueamento.

Ao analisar o difratograma do carbonato de sódio residual, o qual foi obtido após duas reações de craqueamento termocatalítico (Figura 6.9) foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade: 100 % ($37,99^\circ$) com espaçamento 2,36; 92 % ($30,12^\circ$) com espaçamento de 2,96 e 80 % ($35,23^\circ$) com espaçamento de 2,54 segundo as fichas PDF 37 – 0451 e PDF 72 - 0628, as quais juntas representam o conjunto de compostos presentes na amostra, corroborando a mesma como uma mistura de carbonato de sódio puro e Natrite. Pode-se ressaltar que, mesmo com a utilização do catalisador carbonato de sódio em duas reações de craqueamento termocatalítico e consecutivas, o referido catalisador não sofreu mudanças significativas em sua composição. Fato este, sobre o qual pode-se inferir, a possibilidade de reutilização do carbonato de sódio pelo menos em três reações consecutivas de

craqueamento, sem comprometer sua composição, além de seu desempenho. Afirmar esta corroborada pelos resultados de caracterização do biocombustível produzido a partir da utilização do carbonato de sódio residual.

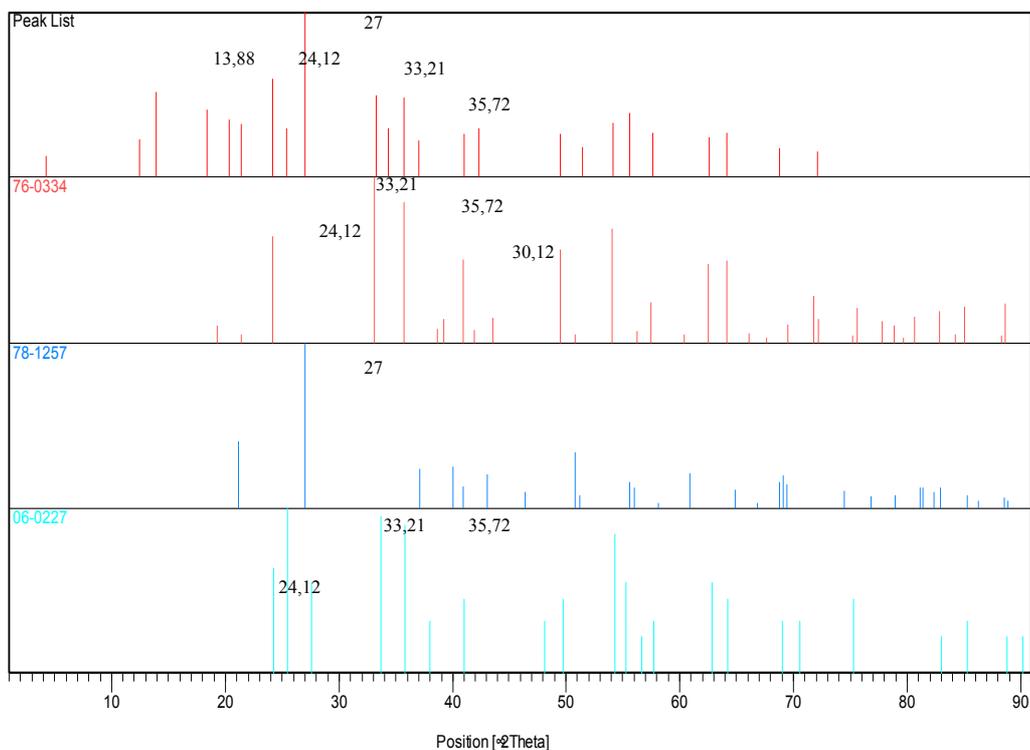


Figura 6. 10 Difratoograma de Raios X do catalisador Lama Vermelha.

Ao analisar o difratograma do catalisador lama vermelha (Figura 6.10), e em virtude da complexidade composicional, foram identificados os compostos segundo a posição 2θ , para os picos de maior intensidade: 100 % (27°) com espaçamento 3,30; 34,74 % ($24,12^\circ$) com espaçamento de 3,68, 26,48 % ($13,88^\circ$) com espaçamento de 6,37 e 24,20 % ($33,21^\circ$) com espaçamento de 2,69, segundo as fichas PDF 78 – 1257, correspondente ao composto quartzo (SiO_2); PDF 76 – 0334, correspondente ao composto óxido de níquel e titânio (NiTiO_3) e PDF 06 – 0227, correspondente ao composto arizonite (FeTiO). Pode-se ressaltar que, dados semelhantes foram observados por Jesus (2011) e Venancio (2013).

6.3 RESULTADO DOS TESTES DE CRAQUEAMENTO

6.3.1 Testes de Craqueamento em Escala de Bancada.

Neste item serão mostrados os resultados obtidos durante o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti neutralizado, cujos experimentos tinham como objetivo a investigação da eficiência de diferentes tipos de catalisadores. Serão também mostrados os parâmetros obtidos durante o procedimento operacional do sistema de craqueamento, além da discussão dos resultados das análises físico-químicas e de infravermelho dos produtos obtidos (PLO).

6.3.1.1 Resultado dos parâmetros de processo em escala de bancada.

A Tabela 6.4 mostra os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos durante a realização dos experimentos de craqueamento termocatalítico, realizados em escala de bancada no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (IME).

Tabela 6.4 Parâmetros operacionais e de processo dos experimentos de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti neutralizado em escala de bancada.

Parâmetros de Processo	Buriti Neutro Na ₂ CO ₃ (10%)	Buriti Neutro CaCO ₃ (10%)	Buriti Neutro SiO ₂ /H ₃ PO ₄ (10%)	Buriti Neutro HZSM-5 (10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10	10
Temperatura de craqueamento (°C)	420	420	420	420
Massa inicial de amostra (g)	35	35	35	35
Massa inicial de catalisador (g)	3,50	3,50	3,50	3,50
Tempo de craqueamento (min)	30	30	30	30
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	335	398	357	364
Tempo inicial de craqueamento (min)	27	34	36	28
Massa de combustível líquido (g)	15,54	17,58	23,54	27,66
Massa de rejeito sólido (g)	12,08	11,00	9,57	3,83
Massa de gás gerado (g)	7,38	6,42	1,89	3,51
Rendimento (%)	44	50	67	79

Fonte: Autor.

Baseado nos dados mostrados na Tabela 6.4, pode-se enfatizar que, o catalisador HZSM-5 comparado com os demais catalisadores, obteve melhor eficiência no que tange aos quatro experimentos de craqueamento termocatalítico realizados em escala de bancada, uma vez que o mesmo além de apresentar um período temporal curto para início da quebra das moléculas do óleo de buriti neutralizado, o mesmo apresentou o melhor rendimento na produção de biocombustível na forma líquida, aproximadamente 79 % em base mássica (Figura 6.11). Pode-se enfatizar também que o catalisador HZSM-5 obteve como resultado a formação mínima de resíduos, seja na forma sólida (material residual sólido), ou na forma de gás, fato este corroborado pelos estudos realizados por Twaiq et. al., 2003.

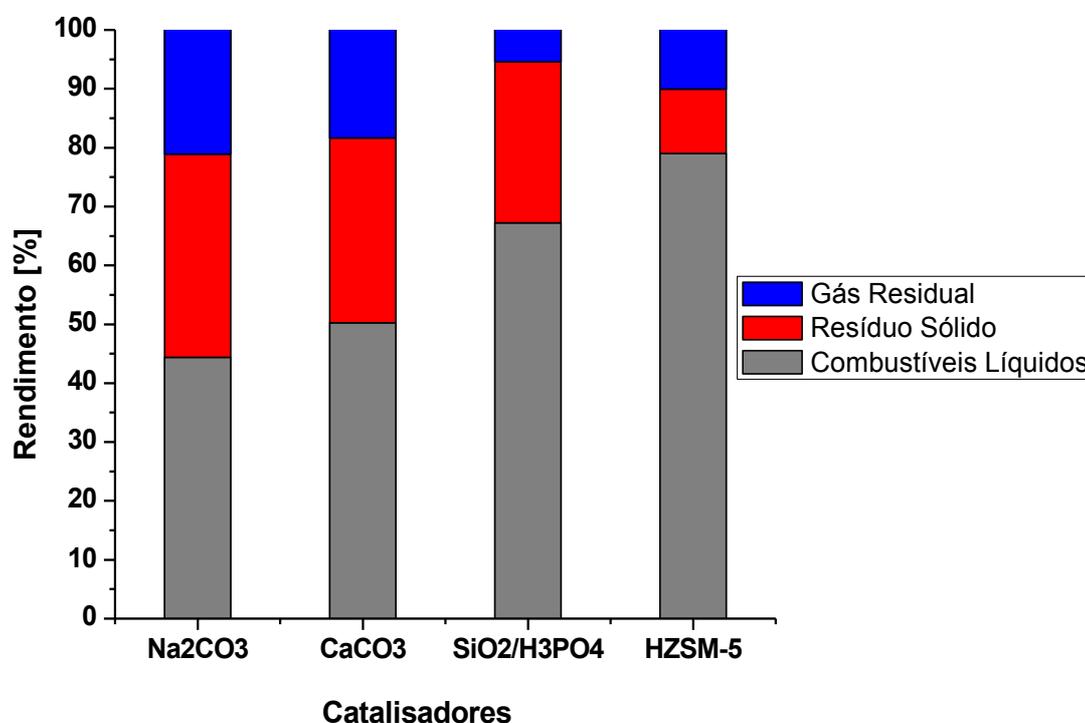


Figura 6. 11 Gráfico de rendimento de processo em função do tipo de catalisador.

Quanto ao catalisador carbonato de sódio, é importante ressaltar, que a pesar do baixo rendimento comparado com os demais catalisadores, o mesmo, em virtude da falta de um sistema de condensação mais eficiente (presença de um banho ultra termostático e condensadores com comprimento adequado) e que possibilitasse um maior tempo de residência do gás gerado dentro do reator craqueador no sistema de condensação, possivelmente o desempenho deste catalisador dentro da conjuntura analítica dos experimentos seria melhor, uma vez que durante o procedimento

operacional houve a formação elevada de gás gerado. Deve-se enfatizar que o catalisador carbonato de sódio apresentou melhor eficiência quanto ao tempo e a temperatura inicial de craqueamento, ou seja, ao utilizar o carbonato de sódio como catalisador, o experimento em questão demorou menos tempo para iniciar o processo de craqueamento, assim como atingiu a menor temperatura necessária para dar início o processo de quebra das moléculas, como mostrado nos Figuras 6.12 e 6.13.

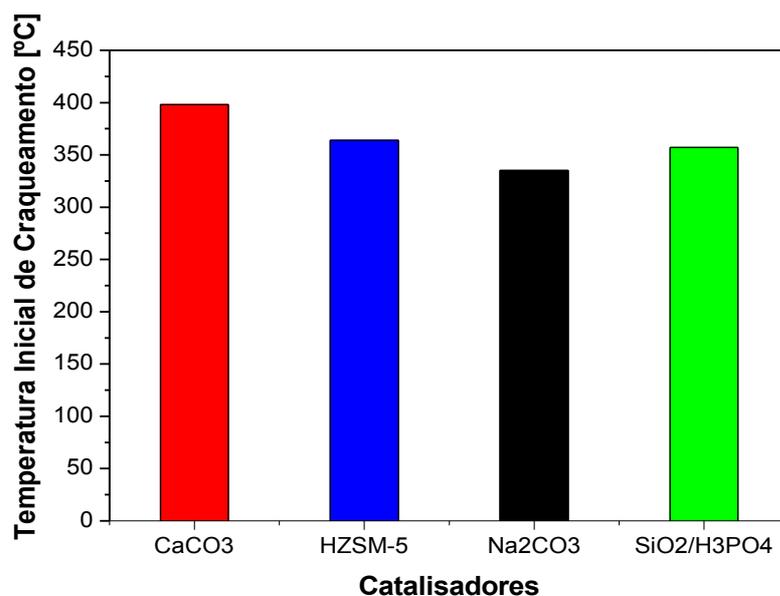


Figura 6. 12 Gráfico da temperatura inicial de craqueamento em função do tipo de catalisador.

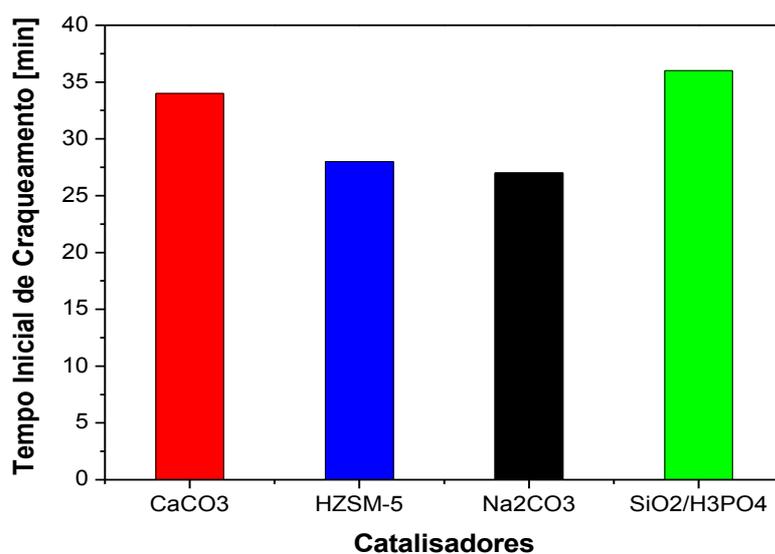


Figura 6. 13 Gráfico do tempo inicial de craqueamento em função do tipo de catalisador.

6.3.1.2 Propriedades Físico-Químicas dos Experimentos em Escala de Bancada.

A Tabela 6.5 mostra os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento termocatalítico realizados em escala de bancada no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (IME).

Tabela 6.5 - Resultado das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO), a partir do óleo de buriti, em escala de bancada.

Propriedades	Buriti Neutro Na ₂ CO ₃ 10%	Buriti Neutro CaCO ₃ 10%	Buriti Neutro SiO ₂ / H ₃ PO ₄ 10%	Buriti Neutro HZSM-5 10%
Densidade g/cm ³	0,88	*	*	*
Viscosidade cSt	4,56	4,30	13,23	9,25
Índice de acidez mg KOH/g	30,61	58,55	120,32	138,32
Índice de saponificação mg KOH/g	85,12	141,76	164,13	*
Índice de éster mg KOH/g	54,51	83,21	43,81	*
Índice de AGL %	15,39	29,45	60,52	69,57
Índice de refração	1,45	1,44	*	1,45
Pontor de fulgor °C	*	*	*	*
Corrosividade	*	*	*	*

AGL: Teor de ácidos graxos livres.* Dados não determinados.

Fonte: Autor.

Ao analisar a Tabela 6.5, pode-se enfatizar que, o catalisador carbonato de sódio comparado com os demais catalisadores, e mediante as possíveis análises realizadas, devido a pequena quantidade de PLO produzido, apresentou melhor eficiência no que tange a qualidade dos biocombustíveis gerados através da reação de craqueamento termocatalítico realizado em escala de bancada, uma vez que o mesmo além de apresentar um bom desempenho em relação ao tempo e temperatura reacional para a obtenção do produto requerido, apresentou como resultado referente à caracterização físico-química do PLO, um menor índice de acidez, cerca de 30,61 mgKOH/g de amostra, conforme mostrado na Figura 6.14. O biocombustível produzido com o auxílio do catalisador carbonato de sódio, ainda apresentou como resultado uma viscosidade cinemática e índice de saponificação relativamente baixo se comparados com os resultados dos demais catalisadores (carbonato de cálcio, sílica dopada com ácido fosfórico e HZSM-5), isto é; correlacionando este último parâmetro a possível

concentração de triglicerídeos com a presença de ácidos graxos ligados ao glicerol, pode-se estimar, que, com a diminuição deste parâmetro deve-se ocorrer a diminuição da concentração de triglicerídeos e aumento da concentração em ácidos carboxílicos com a quebra das moléculas do óleo em questão, ou até mesmo o aumento da concentração em hidrocarbonetos dependendo da eficiência do catalisador mediante a reação secundária de craqueamento, ou seja, a reação de desoxigenação.

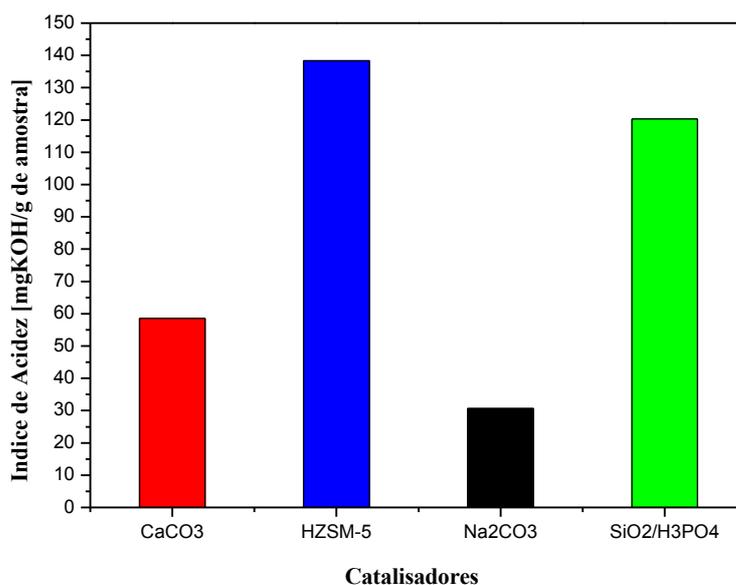


Figura 6. 14 Gráfico do índice de acidez dos PLOs produzidos a partir da reação de craqueamento termocatalítico em escala de bancada com diferentes catalisadores.

Este resultado também pode ser relacionado à característica básica do carbonato de sódio, fato este comprovado por outros pesquisadores. Dandik e Aksoy (1998) utilizando-se carbonato de sódio como catalisador na reação de craqueamento termocatalítico a 420 °C obteve rendimentos entre 42 a 83%. Os melhores resultados de conversão e produção de hidrocarbonetos líquidos foram obtidos com alta temperatura e alto conteúdo de carbonato de sódio. Junming et al (2009) o qual obteve a partir do craqueamento termocatalítico de óleos de soja refinado obtidos a partir de fontes comerciais e utilizando catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento como Al_2O_3 e o catalisador MCM-41, assim como os carbonatos de potássio e de sódio, sob temperaturas entre 350 e 400 °C, índices de acidez variando entre 120 mg KOH/g para o produto da alumina e 21 mg KOH/g para o produto obtido com o carbonato de sódio. Prado (2009), a qual realizou o processo de craqueamento do

óleo de soja nas temperaturas de 380 e 400 °C utilizando a bauxita como catalisador obteve índices de acidez de 44,60; 35,00 e 27,10 mg KOH/g com as porcentagens de 10, 20 e 30 % de catalisador respectivamente.

De um modo geral, os experimentos realizados em escala de bancada produziram PLOs com características físico-químicas razoavelmente boas comparadas com dados encontrados na literatura, como visto anteriormente, seja por estudos desenvolvidos com o catalisador carbonato de sódio, seja por estudos desenvolvidos por outros catalisadores. Deve-se enfatizar que os resultados com o carbonato de sódio foram os que se aproximaram mais das especificações estabelecidas pela ANP, no que tange as análises de densidade e viscosidade.

6.3.1.3 - Resultado da Análise de Espectro na Região do Infravermelho.

Objetivando-se estudar a obtenção dos componentes gerados nas reações de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti neutralizado em escala de bancada com diferentes catalisadores, realizou-se a caracterização composicional dos PLOs produzidos através da análise qualitativa de espectro na região do infravermelho conforme mostrado nos espectros abaixo.

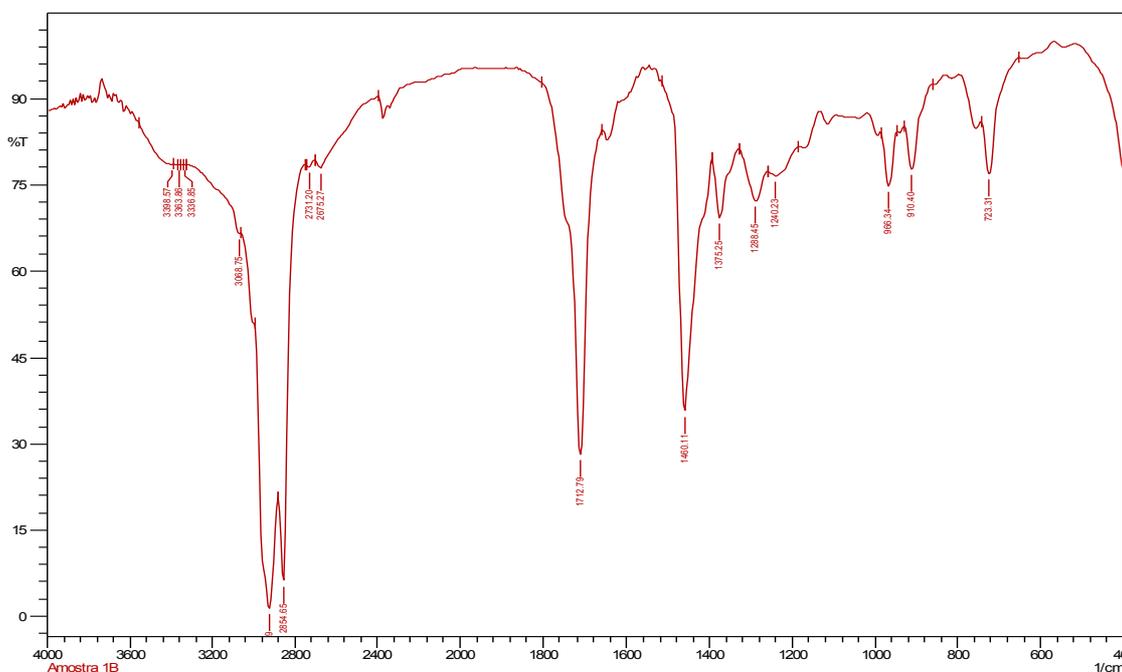


Figura 6. 15 - Espectro de Infravermelho do PLO do óleo de buriti neutralizado catalisado com carbonato de sódio (Na_2CO_3).

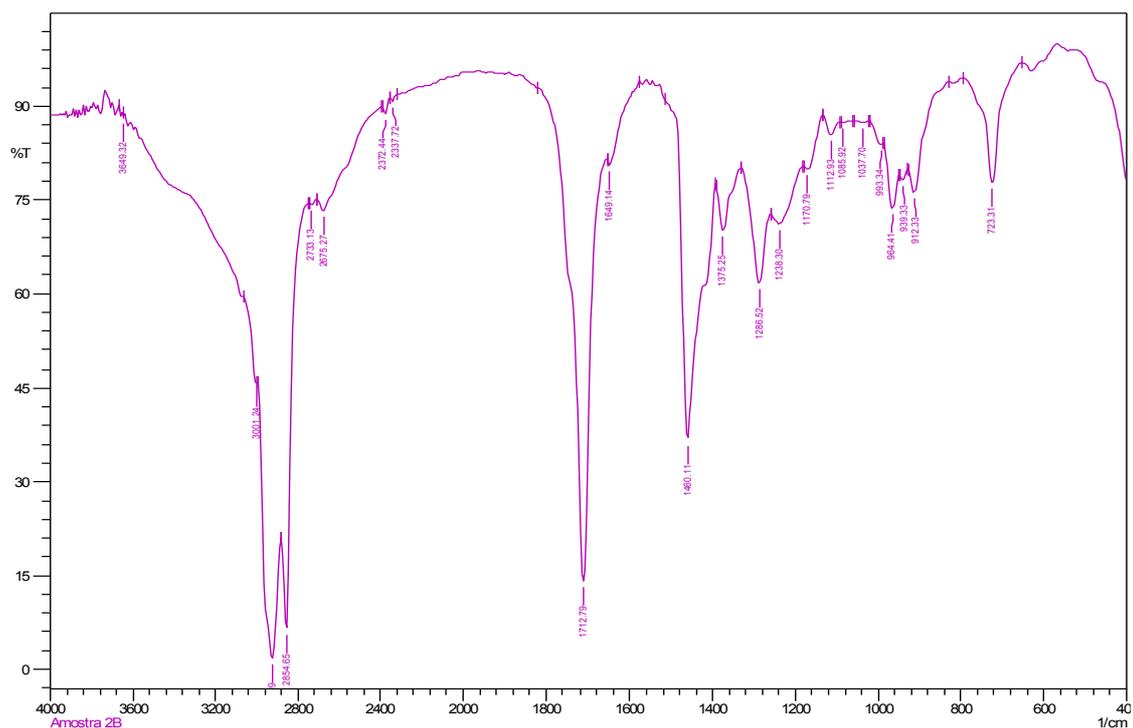


Figura 6. 16 - Espectro de infravermelho do PLO do óleo de buriti neutralizado catalisado com carbonato de cálcio (CaCO_3).

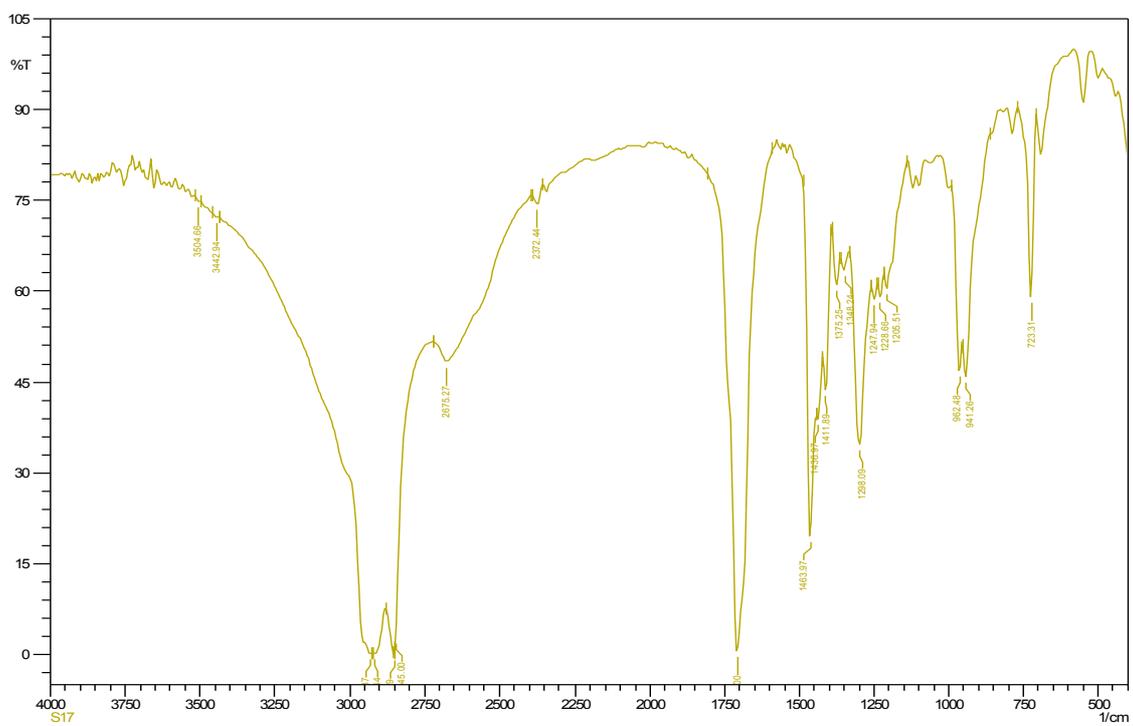


Figura 6. 17 - Espectro de Infravermelho do PLO do Óleo de buriti neutralizado catalisado com ácido fosfórico suportado sobre sílica ($\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$).

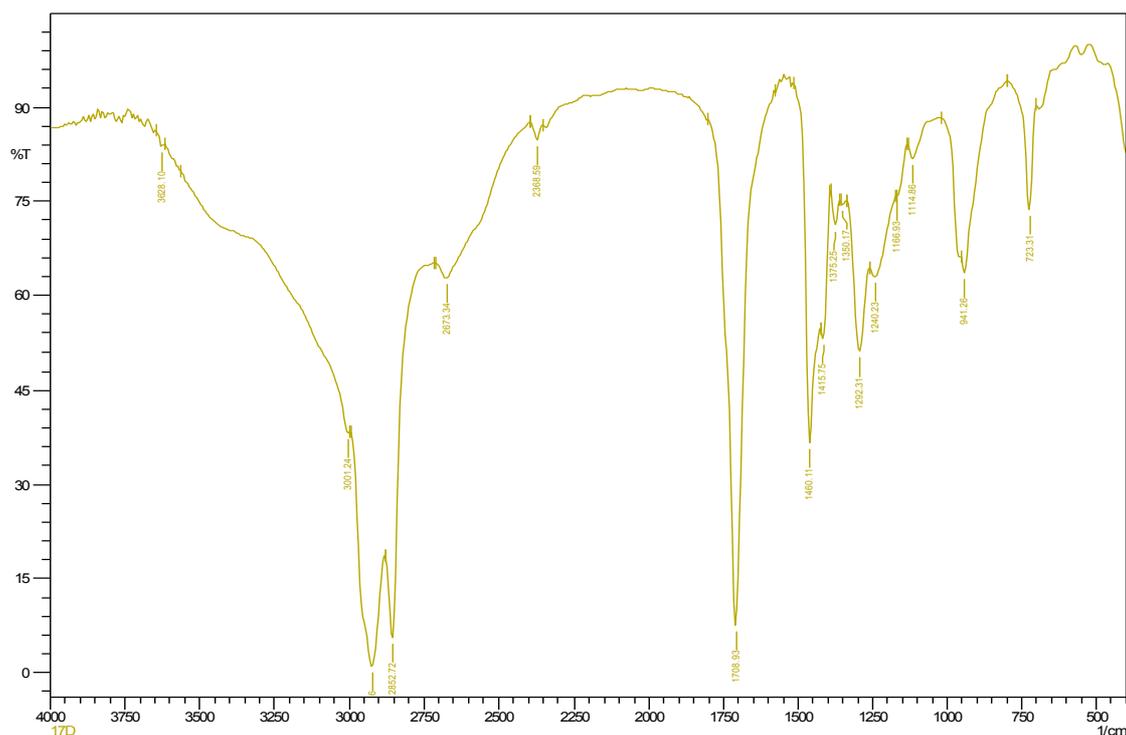


Figura 6. 18 - Espectro de Infravermelho do PLO do Óleo de buriti neutralizado catalisado com zeólita HZSM-5.

Os espectros referentes aos biocombustíveis produzidos em escala de bancada apresentam bandas características de grupos funcionais, como a vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a estas está à presença da banda 1375 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila, o que corrobora ainda mais a presença de alcanos saturados nos PLOs produzidos. A absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos intensa e larga, na faixa de 3300 a 2500 cm^{-1} , associada à presença das bandas de 1706 e 1.712 cm^{-1} , as quais encontra-se no intervalo de 1.706 a 1720 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de C=O de dímeros de ácidos alifáticos saturados, corroboram a presença de ácidos carboxílicos nos PLOS produzidos. Além destes, os espectros ainda apresentam vibrações de deformação axial e angular de C=C(=O)-C com moderada intensidade na faixa de 1300 a 1100 cm^{-1} , que confirma a presença de cetonas principalmente nos PLOs produzidos a partir da sílica impregnada com ácido fosfórico, assim como o produto obtido a partir da zeólita HZSM-5. Outra banda característica corresponde a 723 cm^{-1} a qual encontra-se na faixa de 900 a 675 cm^{-1} referente vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e polinucleares.

A Tabela 6.6 mostra todas as bandas com seus respectivos picos, os quais são encontrados nos espectros de infravermelho correspondentes aos experimentos realizados em escala de bancada, com suas respectivas intensidades e características.

Tabela 6. 6 - Principais picos presentes nos espectros de IV de PLO obtidos em escala de bancada.

Picos	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	SiO ₂ /H ₃ PO ₄	HZSM - 5
3398	X ^f	X ^f	-	X ^f
3068	X ^f	X ^f	-	-
3001	-	X ^f	-	X ^f
2854	X ^F	X ^F	-	-
2852	-	-	-	X ^F
2733	-	X ^f	-	-
2731	X ^f	-	-	-
2675	X ^f	X ^f	X ^f	-
2673	-	-	-	X ^f
2372	-	X ^f	X ^f	-
2368	-	-	-	X ^f
1712	X ^F	X ^F	-	-
1708	-	-	-	X ^F
1649	-	X ^f	-	-
1463	-	-	X ^F	-
1460	X ^F	X ^F	-	X ^F
1415	-	-	-	X ^f
1411	-	-	X ^f	-
1375	X ^m	X ^m	X ^f	X ^f
1348	-	-	X ^f	-
1298	-	-	X ^F	-
1292	-	-	-	X ^m
1288	X ^m	-	-	-
1286	-	X ^m	-	-
1247	-	-	X ^f	-
1240	X ^f	-	-	X ^f
1228	-	-	X ^f	-
1205	-	-	X ^f	-
1238	-	X ^f	-	-
1170	-	X ^f	-	-
1114	-	-	-	X ^f
1112	-	X ^f	-	-
966	X ^m	-	-	-
964	-	X ^m	-	-
962	-	-	X ^F	-
941	-	-	X ^F	X ^F
912	-	X ^m	-	-
910	X ^m	-	-	-
723	X ^m	X ^m	X ^F	X ^F

Intensidades: F – Forte; f – fraca; m – médio; l – largo; a – agudo. IV - infravermelho

Fonte: Autor

6.3.2 Testes de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.

Neste item serão mostrados os resultados obtidos durante o processo de craqueamento termocatalítico dos óleos de buriti, palma, andiroba, girassol, fritura residual, assim como do sebo bovino, todos realizados em escala de semi-piloto, cujos experimentos tinham como objetivo: a investigação da elevação de escala, a influencia do tratamento da matéria prima, a variação do tipo de matéria prima, a investigação da eficiência dos catalisadores carbonato de sódio e carbonato de cálcio, o estudo da variação de parâmetros operacionais, além de avaliar o comportamento reacional na obtenção de PLO em função do tempo e da temperatura. Serão também discutidos os resultados das análises físico-químicas e de infravermelho dos produtos obtidos (PLO).

6.3.2.1 - Resultados dos parâmetros de processo

As Tabelas 6.7, 6.8 e 6.9 mostram os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos durante a realização dos experimentos de craqueamento, realizados em escala semi-piloto no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (IME).

Tabela 6.7 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleo de buriti em escala semi-piloto.

Parâmetros de Processo	Buriti Bruto Térmico	Buriti Neutro Térmico	Buriti Bruto Na ₂ CO ₃ (10%)	Buriti Bruto CaCO ₃ (10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10	10
Temperatura de craqueamento (°C)	420	420	420	420
Massa inicial de amostra (g)	800,40	800,41	800,00	800,00
Massa inicial de catalisador (g)	-	-	80	80
Tempo de craqueamento (min)	30	30	30	30
Rotação agitador (rpm)	750	750	750	750
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	380	407	289	346
Tempo inicial de craqueamento (min)	51	37	26	25
Massa de combustível líquido (g)	335,22	510,63	517,70	564,42
Massa de rejeito sólido (g)	391,04	121,88	107,30	176,44
Massa de gás gerado (g)	44,73	139,59	160,00	43,36-
Massa de água residual (g)	29,41	28,00	15,00	16,00
Rendimento (%)	42	64	65	70

Fonte: Autor.

Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.7, observa-se que, em relação ao estudo da influência do tratamento da matéria prima (óleo de buriti bruto e óleo de buriti neutralizado) na reação de craqueamento para este óleo, que, mantendo-se constantes as variáveis de processo, tal como taxa de aquecimento (10 °C/min), temperatura de craqueamento (420 °C), tempo de craqueamento (30 min) e rotação do agitador (750 rpm), além do tipo de processo (craqueamento térmico); a etapa de neutralização favoreceu os parâmetros de processo, tais como: tempo inicial de craqueamento, maior formação de biocombustíveis no estado líquido, menor formação de material residual sólido, maior rendimento de processo, sendo este último cerca de 64 %. No que tange ao tempo inicial de craqueamento, ou seja, utilizando-se o óleo de buriti neutralizado, a reação de quebra das moléculas foi alcançada mais rapidamente, porém a uma temperatura inicial de craqueamento mais elevada (417 °C). Pode-se ressaltar quanto a este fenômeno ocorrido; que, a princípio o processo de neutralização, ou seja, a eliminação de ácidos graxos livres presentes no óleo de buriti favoreceu a transferência de calor dentro do sistema reacional favorecendo também o início da reação de craqueamento e com isso a diminuição do tempo reacional.

Quanto aos estudos da influência do tipo de processo (processo térmico ou processo termocatalítico), assim como da influência do tipo de catalisador (carbonato de sódio e carbonato de cálcio) na reação de craqueamento do óleo de buriti em escala semi-piloto. Verificou-se que, ao introduzir no meio reacional os dois tipos de catalisadores (Na_2CO_3 e CaCO_3) e mantendo-se constantes os parâmetros operacionais citados anteriormente, houve uma otimização de processo, no que condiz a produtividade nas duas reações termocatalíticas. Com a introdução dos catalisadores visualizou-se que, foi atingido mais rapidamente a temperatura necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de buriti. Além de favorecer a diminuição do tempo e da temperatura reacional (Figura 6.19 e 6.20), a introdução dos catalisadores maximizou o rendimento em biocombustíveis na fase líquida, minimizando desta forma a geração de resíduos sólidos e gasosos (Figura 6.21) subprodutos da rota tecnológica de craqueamento.

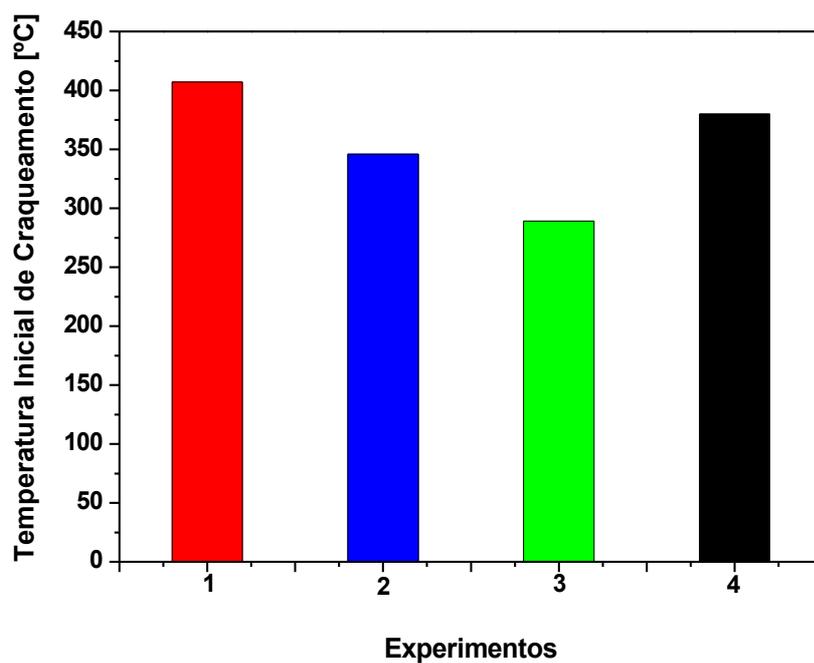


Figura 6. 19 - Gráfico da temperatura inicial de craqueamento. 1 -Buriti neutralizado térmico; 2 – Buriti bruto (CaCO_3); 3 – Buriti bruto (Na_2CO_3) e 4 – Buriti Bruto Térmico.

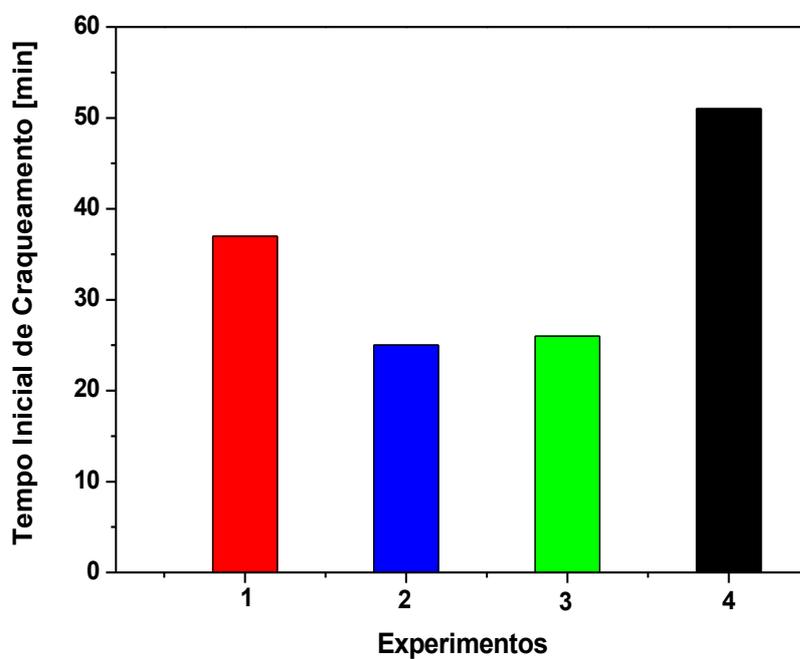


Figura 6. 20 - Gráfico de rendimento das reações de craqueamento. 1 -Buriti neutralizado térmico; 2 – Buriti bruto CaCO_3 ; 3 – Buriti bruto Na_2CO_3 e 4 – Buriti Bruto Térmico.

Deve-se enfatizar que, em relação ao desempenho dos quatro experimentos realizados com óleo de buriti, a reação de craqueamento utilizando-se óleo de buriti bruto e catalisado com o carbonato de cálcio obteve o melhor rendimento em massa como mostrado na Figura 6.21, além de gerar uma quantidade inferior de água e gás residuais, se comparado ao demais experimentos.

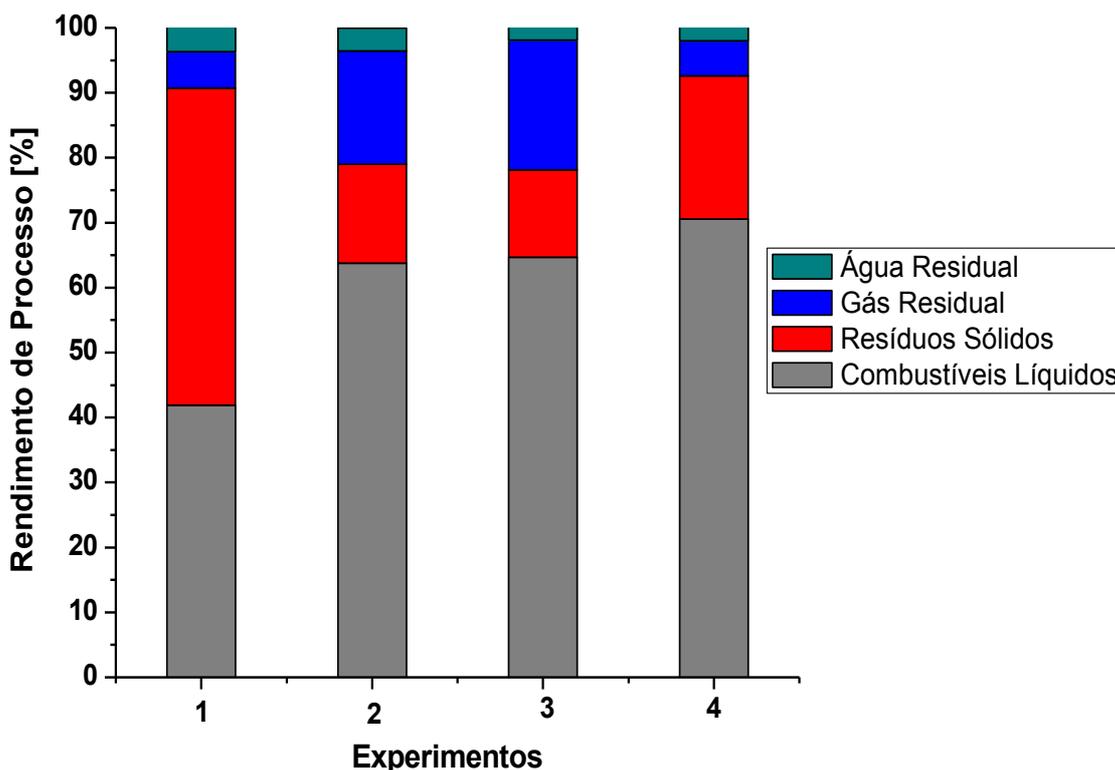


Figura 6. 21 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Buriti bruto térmico; 2 – Buriti neutralizado térmico; 3 – Buriti bruto Na_2CO_3 e 4 – Buriti bruto CaCO_3 .

Ao analisar a elevação de escala, comparando os dados obtidos na unidade de bancada com os dados obtidos na unidade semi-piloto. Pode-se inferir que, quanto à utilização dos catalisadores carbonato de sódio e carbonato de cálcio em escala de bancada, os rendimentos em PLOs líquidos foram semelhantes e até inferiores aos processos térmicos realizados na unidade semi-piloto. Ainda sobre esses catalisadores, verificou-se que os experimentos em escala semi-piloto não só apresentaram uma boa reprodutibilidade dos dados, como também apresentaram rendimentos superiores, aos obtidos em escala de bancada.

Ao comparar os dados obtidos nas duas escalas, quanto à geração de subprodutos como os resíduos sólidos e os resíduos gasosos, verificou-se que os

experimentos na unidade de bancada utilizando-se os catalisadores carbonato de sódio e carbonato cálcio geraram um percentual maior de resíduos sólidos, do que os experimentos em escala semi-piloto, para os mesmos tipos de catalisadores, cerca de 13 % e 23 %.(Na₂CO₃ e CaCO₃) para escala semi-piloto e 34 % e 31 % (Na₂CO₃ e CaCO₃) para escala de bancada. Outro dado a ser enfatizado é a similaridade, quanto ao rendimento em gases residuais com a utilização do catalisador carbonato de sódio em ambas as escalas de produção, sendo de 20 % para a escala semi-piloto e 21 % para a escala de bancada. Fato este que não ocorreu com o catalisador carbonato de cálcio, uma vez que em escala semi-piloto a geração de gases residuais foi significativamente inferior se comparado a escala de bancada, sendo cerca de 5 % em escala semi-piloto e 18 % em escala de bancada.

Quanto aos resultados dos parâmetros de processo, temperatura e tempo iniciais de craqueamento, em relação aos catalisadores carbonato de sódio e carbonato de cálcio, estes mantiveram um comportamento similar nas duas escalas de produção, onde o catalisador carbonato de sódio a apresentou os melhores resultado 335 °C e 27 min para a escala de bancada e 289 °C e 26 min para escala semi-piloto.

De um modo geral os resultados experimentais obtidos em escala semi-piloto, no que tange a produção de PLO, obtiveram uma boa reprodutibilidade em relação a escala de bancada.

Tabela 6.8 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleo de palma, em escala semi-piloto.

Parâmetros de Processo	Palma Bruto Térmico	Palma Neutro Térmico	Palma Bruto Na₂CO₃ (10%)	Palma Neutro Na₂CO₃ (10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10	10
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450	450
Massa inicial de amostra (g)	785,67	809,22	793,35	799,47
Massa inicial de catalisador (g)	-	-	80,63	80,33
Tempo de craqueamento (min)	50	50	50	50
Rotação agitador (rpm)	750	750	750	750
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	417	410	334	338
Tempo inicial de craqueamento (min)	37	38	20	30
Massa de combustível líquido (g)	375,47	380,87	562,42	638,13
Massa de rejeito sólido (g)	198,07	201,77	108,38	65,27
Massa de gás gerado (g)	212,13	226,58	96,73	75,79
Massa de água residual (g)	*	*	25,82	20,28
Rendimento (%)	48	47	71	80

Fonte: Autor.

Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.8, observa-se que, em relação ao estudo da influência do tratamento da matéria prima, neste caso para o óleo de palma, na reação de craqueamento térmico, e mantendo-se constantes as novas variáveis de processo como: taxa de aquecimento (10 °C/min), temperatura de craqueamento (450 °C), tempo de craqueamento (50 min) e rotação do agitador (750 rpm). A etapa de neutralização, diferentemente do ocorrido com o óleo de buriti, não favoreceu os parâmetros de processo, apresentando pequenas diferenças, tais como: temperatura inicial de craqueamento, rendimento em biocombustível líquidos, tempo inicial de craqueamento e formação de material residual, sendo o primeiro parâmetro considerado positivo e os três últimos considerados resultados negativos, fazendo uma analogia aos experimentos com o óleo de buriti.

Pode-se enfatizar que o comportamento descrito acima, não seguiu a mesma linearidade comportamental, no que tange ao estudo da influencia do tratamento da matéria prima para reações catalisadas com carbonato de sódio, uma vez que, os resultados obtidos foram positivos para o experimento de craqueamento termocatalítico utilizando óleo de palma neutralizado se comparado com o craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto. Os resultados mostram que houve uma elevação no rendimento de PLO líquido com 80 % de biocombustível produzido, e com isso uma diminuição dos resíduos gerados na reação. Pode-se observar também que, os únicos parâmetros positivos para o craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto são a temperatura e o tempo iniciais de craqueamento, uma vez que a quebra das moléculas do óleo de palma bruto iniciou mais rapidamente e em uma temperatura mais baixa cerca de 334 °C e 20 minutos.

Quanto ao estudo da influência do tipo de processo (processo térmico ou processo termocatalítico), na Tabela 6.8, pode-se visualizar que, a utilização do catalisador carbonato de sódio tanto com o óleo de palma bruto, quanto com o óleo de palma neutralizado sob as mesmas condições operacionais, resultou em uma otimização na produção de PLO, isto comparado com a reação térmica anteriormente descrita (Figura 6.22 e 6.23).

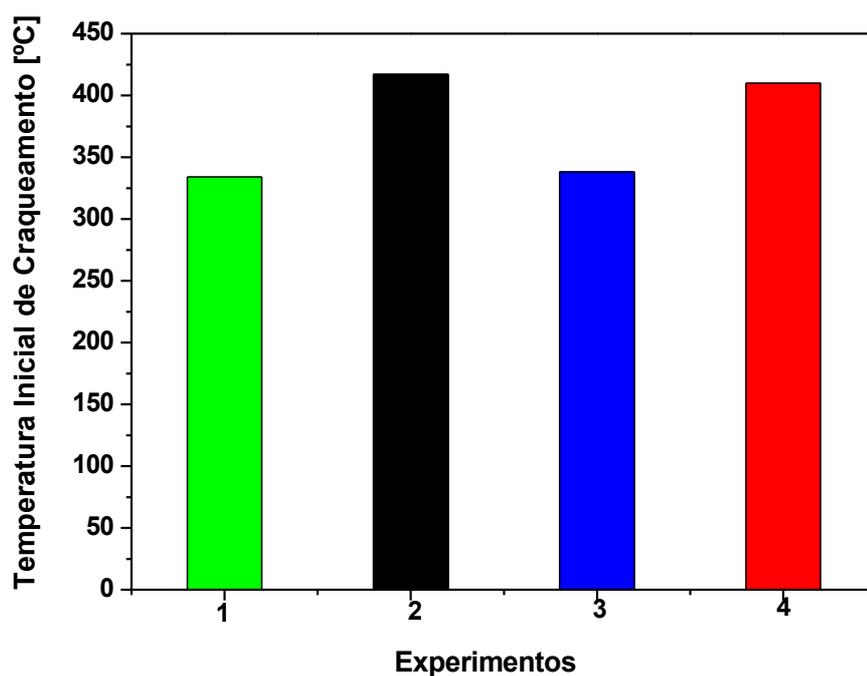


Figura 6. 22 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 –Palma bruto (Na_2CO_3); 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutralizado (Na_2CO_3) e 4 – Palma neutralizado térmico.

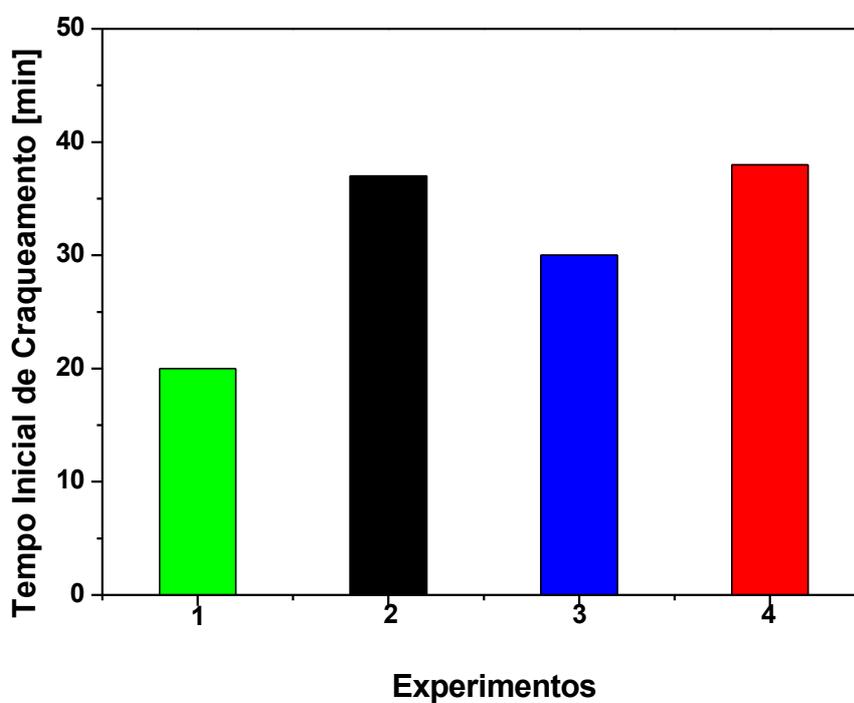


Figura 6. 23 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 –Palma bruto (Na_2CO_3); 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutralizado (Na_2CO_3) e 4 – Palma neutralizado térmico.

Ainda arguindo sobre a introdução do catalisador carbonato de sódio no meio reacional, a introdução do mesmo influenciou de forma significativa na maximização do rendimento em biocombustíveis na fase líquida, principal produto requerido, apresentando o maior valor para a reação com óleo de palma neutralizado, como mostrado na Figura 6.24, influenciando também de forma positiva para a minimização da geração de sólidos e gases residuais.

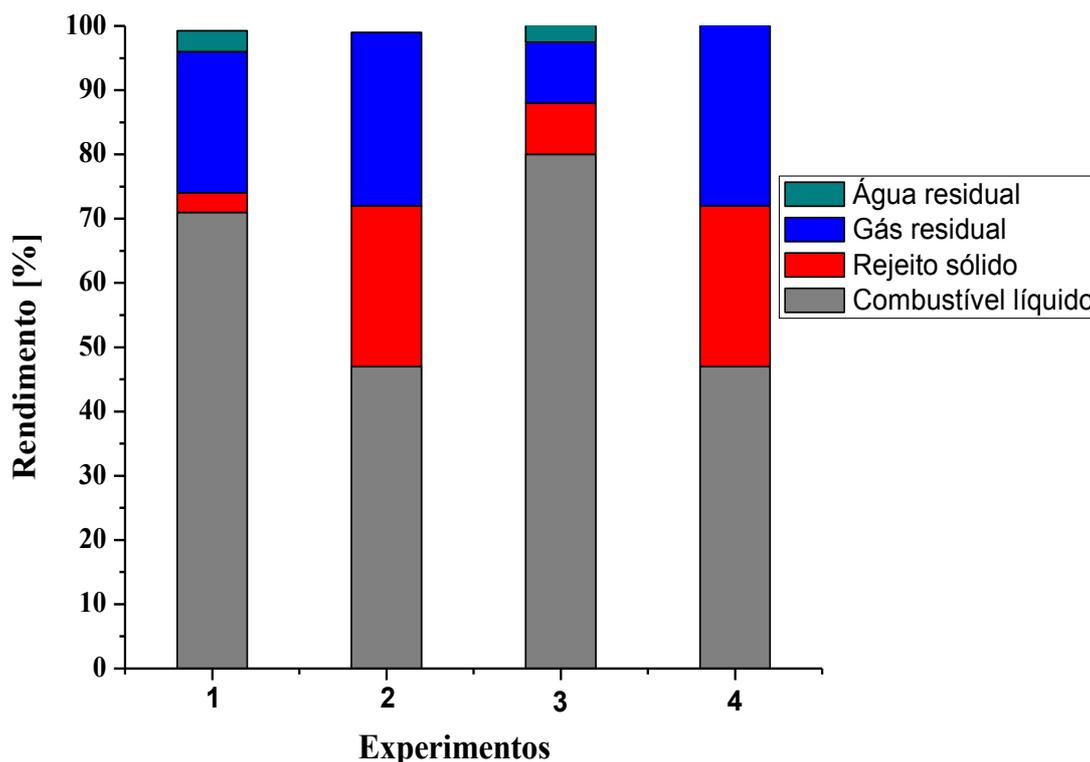


Figura 6. 24 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Palma bruto Na_2CO_3 ; 2 – Palma bruto térmico; 3 – Palma neutro Na_2CO_3 , e 4 – Palma neutralizado térmico.

Ao comparar as reações de craqueamento realizadas com os óleos de buriti e palma, pode-se enfatizar que, para ambos os óleos as reações de craqueamento sem a presença de catalisador ocorreram próximas e até superiores a temperatura de 400 °C. Mostrando desta forma que não houve uma mudança significativa com a alteração do tipo de matéria prima, no que tange aos parâmetros tempo e temperatura, apresentando uma relativa diferença no rendimento reacional. Comportamento o qual não foi seguido quando comparado às reações de craqueamento termocatalíticas dos óleos bruto, utilizando-se carbonato de sódio como catalisador, uma vez que houve uma diferença, quanto aos parâmetros tempo e temperatura, assim como, quanto ao rendimento da

reação. Onde se verificou que a reação com o óleo de buriti demorou mais tempo para iniciar o craqueamento, porém este ocorreu a uma temperatura menor, se comparado com o óleo de palma, o qual iniciou a reação de quebra das moléculas em um tempo menor porém, com uma maior temperatura. Pode-se inferir que realmente o tipo de matéria prima influencia o comportamento reacional e que o óleo de buriti bruto devido a sua composição tem maior facilidade em quebrar a sua estrutura molecular sob baixa temperatura se comparado com os dados encontrados na literatura.

Ao comparar os rendimentos das reações de craqueamento termocatalíticas dos óleos buriti e palma brutos, sob ação do catalisador carbonato de sódio, observa-se que a reação com óleo de palma apresentou maior rendimento, porém deve-se enfatizar que esta reação ocorreu sob a ação de uma maior temperatura (450 °C), o que corrobora as afirmações descritas na literatura, ou seja, quanto maior a temperatura reacional, maior será o rendimento em biocombustível segundo descrito por Idem et. al (1996). No entanto, deve-se também enfatizar que o tempo de duração da reação de craqueamento foi distinta, sendo 30 minutos de reação de craqueamento termocatalítico para o óleo de buriti e 50 minutos para o óleo de palma. Fato este que contribuiu para essa diferença de rendimento.

Tabela 6.9 - Parâmetros operacionais e de processo referente aos experimentos de craqueamento utilizando-se óleos de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino, em escala semi-piloto.

Parâmetros de Processo	Andiroba Bruto Na₂CO₃ (10%)	Girassol Bruto Na₂CO₃ (10%)	Soja Fritura Na₂CO₃ (10%)	Sebo Bovino Na₂CO₃ (10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10	10	10
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450	450
Massa inicial de amostra (g)	811,40	754,80	806	1307,71
Massa inicial de catalisador (g)	81,81	75,50	80,50	130,90
Tempo de craqueamento (min)	50	50	50	50
Rotação agitador (rpm)	750	750	750	750
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	304	368	355	355
Tempo inicial de craqueamento (min)	27	34	30	37
Massa de combustível líquido (g)	599,80	523,20	555,17	841,34
Massa de rejeito sólido (g)	97,84	123,00	206,71	82,04
Massa de gás gerado (g)	84,19	88,98	23,97	356,06
Massa de água residual (g)	29,57	19,62	20,15	28,27
Rendimento (%)	74	69	69	64

Fonte: Autor.

Objetivando-se se aprofundar mais no estudo da variação da influência do tipo de matéria prima, realizou-se experimentos com diferentes tipos de óleo, tais como: óleo de andiroba, óleo de girassol, óleo de fritura residual, assim como com sebo bovino. Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.9, a qual se refere aos experimentos realizados com essas matérias primas, observa-se que, em relação ao estudo da influência do tipo de material a ser craqueado, e sob a ação de parâmetros operacionais constantes como: taxa de aquecimento (10 °C/min), temperatura de craqueamento (450 °C), tempo de craqueamento (50 min) e rotação do agitador (750 rpm). A reação com o óleo de andiroba mostrou-se mais eficiente do que as reações também descritas na Tabela 6.9, no que tange aos parâmetros tempo e temperatura iniciais de craqueamento, com valores correspondendo a 304 °C e 27 minuto, porém não mais eficiente do que o óleo de buriti bruto, como descrito anteriormente.

Quanto ao rendimento a reação com o óleo de andiroba também mostrou-se mais eficiente do que as reações também descritas na Tabela 6.9, assim como a reação com óleo de palma sob as mesmas condições reacionais, apresentando um rendimento de 74 % em PLO líquido. Em relação aos subprodutos reacionais, pode-se enfatizar que a reação com óleo de soja residual, gerou a maior quantidade de resíduo sólido, em quanto a reação com sebo bovino foi a que mais gerou gás residual durante a reação de craqueamento (Figura 6.25).

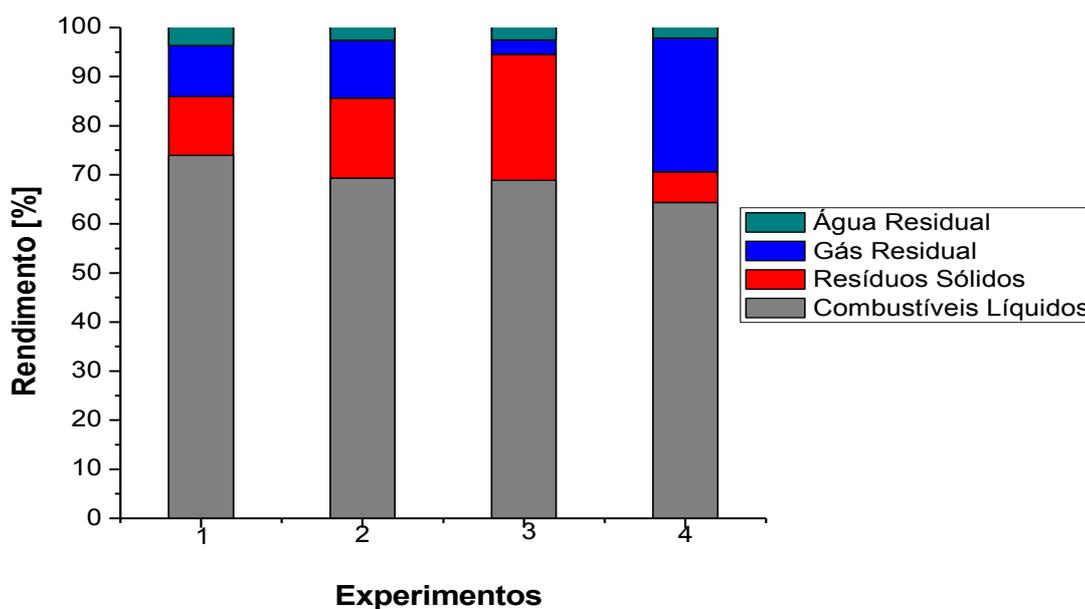


Figura 6. 25 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na₂CO₃; 2 – Girassol bruto Na₂CO₃; 3 – Soja residual Na₂CO₃ e 4 – Sebo bovino Na₂CO₃.

As Figuras 6.26 e 6.27 mostram o comportamento dos parâmetros tempo e temperatura iniciais de craqueamento das reações referentes à Tabela 6.9. Onde pode-se observar que não houve uma diferença significativa na temperatura inicial de craqueamento, porém é verificada uma pequena diferença em relação ao tempo inicial de quebra das moléculas destes materiais.

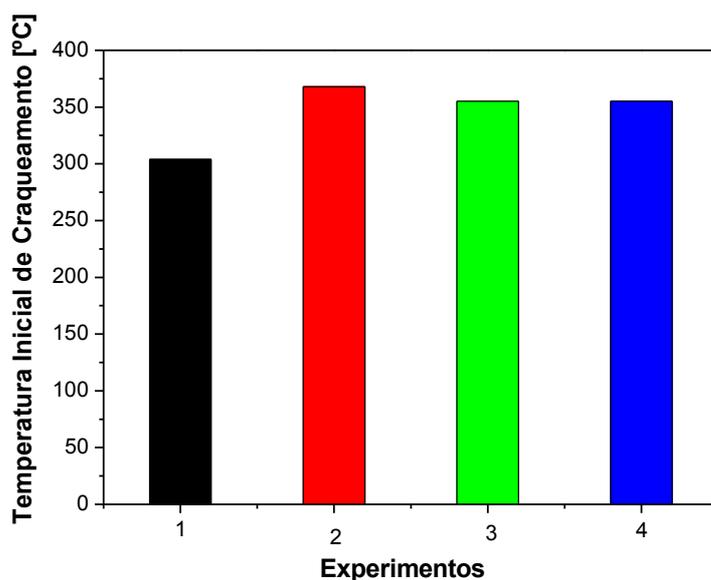


Figura 6. 26 - Temperatura Inicial de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3 .

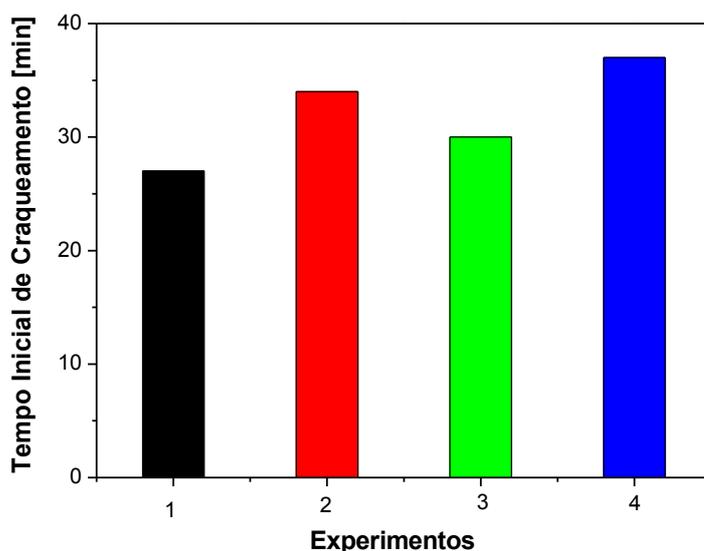


Figura 6. 27 - Tempo inicial de craqueamento. 1 - Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3 .

6.3.2.2 - Propriedades Físico-Químicas dos PLOs Obtidos em Escala Semi-Piloto.

Neste item serão mostrados e discutidos os resultados das análises físico-químicas dos PLOs produzidos após reação de craqueamento em escala semi-piloto, utilizando-se os óleos de buriti, palma, andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino, além de confrontar tais resultados com os dados encontrados na literatura.

As Tabela 6.10, 6.11 e 6.12 mostram os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento realizados em escala semi-piloto no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (IME).

Tabela 6.10 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir do óleo de buriti.

Propriedades	Buriti Bruto Térmico	Buriti Neutro Térmico	Buriti Bruto CaCO₃ 10%	Buriti Bruto Na₂CO₃ 10%
Densidade g/cm ³	0,82	0,82	0,80	*
Viscosidade cSt	9,34	9,30	5,72	*
Índice de acidez mg KOH/g	101,56	101,09	28,40	27,36
Índice de saponificação mg KOH/g	283,82	273,52	127,33	*
Índice de éster mg KOH/g	182,26	172,43	98,93	*
Índice de AGL %	51,08	50,85	14,28	*
Índice de refração	1,45	1,45	1,45	*
Pontor de fulgor °C	54,00	38,00	38,00	*
Corrosividade	1 ^a	1A	1A	*

AGL: Teor de ácidos graxos livres. * Dados não determinados.

Fonte: Autor.

Na Tabela 6.10 são mostrados os resultados da caracterização físico-química dos PLOs produzidos com o óleo de buriti. Pode-se enfatizar que, o tratamento do óleo de buriti, o qual consistiu da reação de neutralização, não influenciou de forma positiva, no que tange a reação de craqueamento térmico, uma vez que os dados analisados mostram que tanto o PLO obtido pela utilização do óleo de buriti bruto, quanto pelo óleo de buriti neutralizado, apresentaram valores semelhantes. Deve-se inferir que além dos valores serem semelhantes, os dados analíticos mostram que o craqueamento térmico do óleo de buriti bruto e tratado não obtiveram resultados satisfatórios, uma vez que a viscosidade cinemática dos PLOs produzidos permaneceu alta (9,34 e 9,30 CSt), o que corrobora possivelmente a formação de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, como as

parafinas, aromáticos conjugados, naftênicos ligados a cadeias carbônicas saturadas e de elevado peso molecular, hipótese a qual deve ser levada em consideração, uma vez que o tempo reacional foi de 30 minutos, sendo este tempo considerado curto para este tipo de reação e a temperatura de 420 °C.

As reações de craqueamento térmico descritas na Tabela 6.10 ainda apresentam valores de propriedades, como índices de acidez, saponificação, assim como o teor de éster, considerada alta, o que implica em produtos com elevada concentração de ácidos graxos livres, devido a quebra das moléculas na reação primária e a não reação de desoxigenação na reação secundária, corrobora também hipótese citada anteriormente para explicar a viscosidade cinemática elevada, quanto a presença de compostos de elevado peso molecular, dentre os quais a presença de triglicerídeos ou ésteres remanescentes.

Quanto à influência da utilização de catalisadores na reação de craqueamento termocatalítico de óleo de buriti bruto, verificou-se que houve uma otimização se comparado com a reação sem catalisador. Os dados mostram uma significativa diminuição na propriedade índice de acidez, seja com a introdução do catalisador carbonato de sódio, seja com a introdução do catalisador carbonato de cálcio. Além desta propriedade, deve-se enfatizar que também houve uma melhora quanto ao índice de saponificação, a viscosidade cinemática e ao índice de éster, os quais apresentaram valores reduzidos, se comparados as reações sem a presença de catalisador. Isto se deve a uma possível formação de compostos de cadeia curta, além de corroborar a eficiência no que tange a etapa de desoxigenação referente à reação secundária de craqueamento.

Ao comparar a qualidade do biocombustível obtido em escala semi-piloto com o biocombustível obtido em escala de bancada, sob os mesmos parâmetros de processo e operacionais, observa-se uma similaridade em relação aos dados, uma vez que ambos apresentaram uma boa eficiência no que tange as propriedades citadas acima e descritas nas Tabelas 6.5 e 6.10.

A Figura 6.28 mostra os resultados de algumas propriedades físico-químicas dos quatro experimentos realizados com óleo de buriti em escala semi-piloto. Observa-se que os melhores resultados foram alcançados com o catalisador carbonato de cálcio, uma vez que a amostra referente ao catalisador carbonato de sódio foi perdida e não pode ser totalmente analisada.

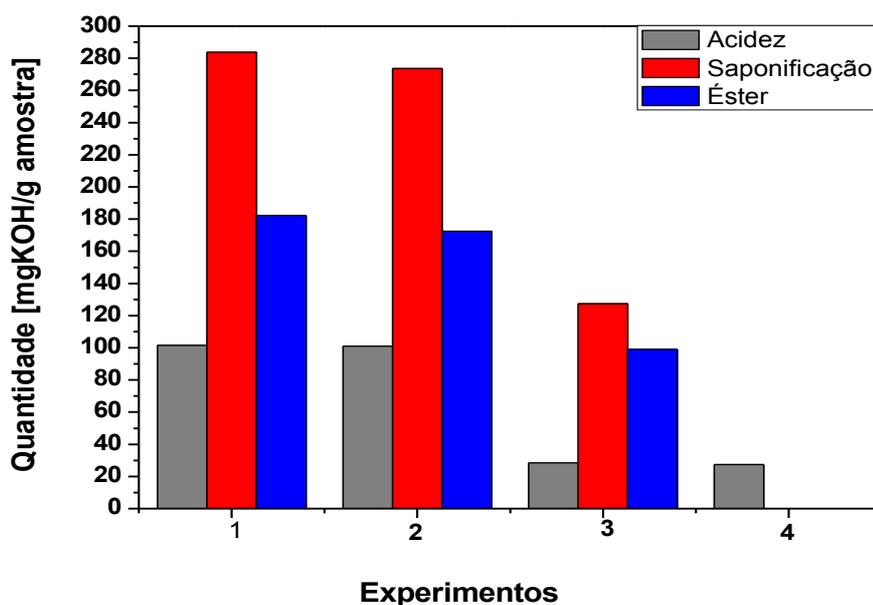


Figura 6. 28 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de buriti: 1 – Buriti bruto térmico; 2 – Buriti neutro térmico; 3 – Buriti bruto CaCO₃ e 4 – Buriti bruto Na₂CO₃.

Tabela 6. 11 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir do óleo de palma em escala semi-piloto.

Propriedades	Palma Bruto Térmico	Palma Neutro Térmico	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ 10%	Palma Neutro Na ₂ CO ₃ 10%
Densidade g/cm ³	0,85	0,86	0,82	0,82
Viscosidade cSt	10,76	10,21	3,52	3,13
Índice de acidez mg KOH/g	151,19	145,11	10,41	6,43
Índice de saponificação mg KOH/g	292,11	285,08	84,98	73,87
Índice de éster mg KOH/g	140,92	139,97	74,57	67,44
Índice de AGL %	76,05	72,99	5,24	3,23
Índice de refração	*	*	1,47	1,45
Ponto de fulgor °C	38,00	34,00	111,50	110,60
Corrosividade	1A	1A	1 ^a	1A

AGL: Teor de ácidos graxos livres. * Dados não determinados.

Fonte: Autor

Na Tabela 6.11 são mostrados os resultados da caracterização físico-química dos PLOs produzidos com o óleo de palma. Pode-se enfatizar que, assim como o ocorrido com o óleo de buriti, o tratamento do óleo de palma, o qual consistiu da reação de neutralização, não influenciou de forma positiva, no que tange a reação de

craqueamento térmico, uma vez que os dados analisados são semelhantes tanto para o PLO obtido pela utilização do óleo de palma bruto, quanto pelo óleo de palma neutralizado, corroborando a informação que o tratamento do óleo não influencia na obtenção do PLO em uma reação de craqueamento térmico. Sendo observado que este tipo de reação ocorre com elevada temperatura cerca de 400 °C, e com geração de um produto com elevada acidez como encontrado na presente pesquisa (151,19 e 145,11 mgKOH/ g de óleo), assim como por Santos (2007) e Ribeiro (2006), os quais obtiveram um produto com índice de acidez de 172,4 e 139,1 mgKOH/ g de óleo

Deve-se inferir também que as demais propriedades não obtiveram resultados satisfatórios, uma vez que a viscosidade cinemática dos PLOs produzidos permaneceu alta cerca de 10,76 e 10,21 CSt., o que corrobora também a possível formação de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, como as parafinas, aromáticos conjugados, naftênicos ligados a cadeias carbônicas saturadas. Porém diferentemente da hipótese levantada para o craqueamento do óleo de buriti, não só o tempo reacional pode ter sido o agente causador desta formação, como a composição química do óleo de palma, uma vez que houve aumento no tempo reacional para 50 minutos e elevação da temperatura para 450 °C, hipótese a qual é corroborada pelos trabalhos desenvolvidos por Alencar *et al* (1983) e Alencar *et. al.* (1988), o qual pesquisou a influência dos ácidos graxos insaturados e saturados presentes nas matérias primas na composição do PLO produzido.

Quanto à influência da utilização de catalisadores e do tratamento da matéria prima na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de palma, verificou-se que houve uma otimização se comparado com a reação sem catalisador. Os dados mostram uma significativa diminuição na propriedade índice de acidez, seja no PLO obtido a partir de óleo de palma bruto ou no PLO obtido a partir do óleo de palma neutralizado, sendo o maior valor obtido na reação de craqueamento térmico do óleo de palma bruto cerca de 151,19 mgKOH/ g de óleo, diminuído para 6,43 mgKOH/ g de óleo referente a reação de craqueamento termocatalítico com óleo de palma neutralizado. Além desta propriedade, deve-se enfatizar que também houve uma melhora quanto ao índice de saponificação, viscosidade cinemática e ao índice de éster, os quais apresentaram valores reduzidos, se comparados às reações sem a presença de catalisador; comportamento o qual corrobora os dados obtidos com o óleo de buriti. Os dados analíticos mostram também que o tratamento do óleo de palma contribuiu de forma positiva na reação de craqueamento termocatalítico, onde, o óleo de palma tratado

obteve melhores resultados físico-químicos se comparado com o óleo de palma bruto submetido também a reação de craqueamento termocatalítico.

De um modo geral ao comparar a qualidade dos biocombustíveis obtidos a partir do óleo de palma em escala semi-piloto com os biocombustíveis obtidos a partir do óleo de buriti em escala semi-piloto, observa-se que a reação de craqueamento com óleo de palma neutralizado obteve os melhores resultados físico químicos, isso se deve possivelmente as alterações dos parâmetros de processo, como, temperatura reacional e tempo reacional, os quais foram elevados visando à otimização do processo de produção.

A Figura 6.29 mostra os resultados de algumas propriedades físico-químicas dos quatro experimentos realizados com óleo de palma em escala semi-piloto. Observa-se que os melhores resultados foram alcançados na reação de craqueamento termocatalítico com o óleo de palma neutralizado e catalisador carbonato de sódio.

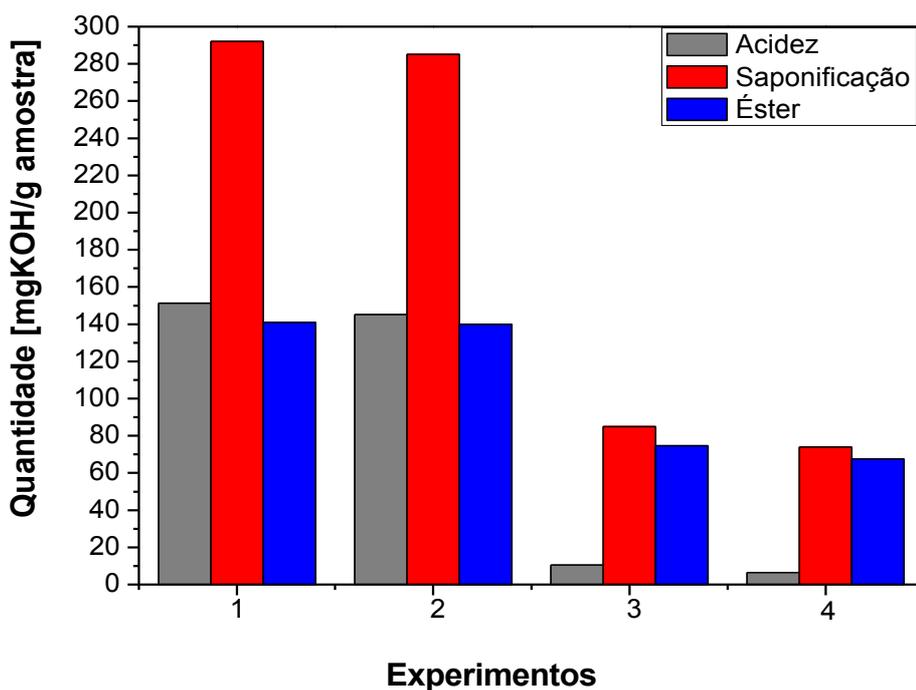


Figura 6. 29 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – palma bruto térmico; 2 – palma neutro térmico; 3 – palma bruto Na_2CO_3 e 4 – palma neutro Na_2CO_3 .

Tabela 6.12 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) a partir dos óleos de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino em escala semi-piloto.

Propriedades	Andiroba Bruto Na₂CO₃ 10 %	Girassol Bruto Na₂CO₃ 10 %	Soja (Fritura) Na₂CO₃ 10 %	Sebo Bovino Na₂CO₃ 10 %
Densidade g/cm ³	0,82	0,84	0,84	0,84
Viscosidade cSt	3,01	3,4985	3,35	4,44
Índice de acidez mg KOH/g	9,85	6,13	5,18	4,14
Índice de saponificação mg KOH/g	47,12	36,59	41,73	56,91
Índice de Éster mg KOH/g	37,27	30,46	36,55	52,77
Índice de AGL %	4,85	3,08	2,60	2,08
Índice de refração	1,45	1,46	1,46	1,45
Pontor de fulgor °C	107,50	98,90	102,80	28,00
Corrosividade	1A	1A	1A	1A

Fonte: Autor.

Ao analisar a Tabela 6.12 quanto aos resultados da caracterização físico-química dos PLOs produzidos com os óleos de andiroba, girassol, soja residual, assim como com o sebo bovino. Pode-se enfatizar que, a reação a qual utilizou óleo de soja residual, dentro de uma conjuntura analítica global, apresentou os melhores resultados, uma vez que o PLO produzido a partir desta matéria prima obteve um baixo índice de acidez, a menor viscosidade cinemática, baixo valores de índices de saponificação e éster, assim como um elevado ponto de fulgor, o que confirma a eficiência na quebra das moléculas do óleo residual de fritura, assim como a eficiência na etapa de desoxigenação durante a reação secundária.

Ao comparar o desempenho do catalisador carbonato de sódio em todas as reações, as quais foram realizadas sob as mesmas condições reacionais e em escala semi-piloto, mudando apenas o tipo de matéria prima, pode-se inferir que o craqueamento termocatalítico utilizando-se óleo de soja residual ou óleo de fritura obteve a melhor resultado no que tange a qualidade do PLO produzido, sob uma visão baseada nos dados da caracterização físico-química. Esta afirmação é corroborada pelo estado de consonância com as especificações estabelecidas na Resolução ° 65, DE 9.12.2011 – DOU 12/12/2011 pela ANP para o diesel derivado do petróleo.

A Figura 6.30 mostra os resultados de algumas propriedades físico-químicas dos quatro experimentos realizados com os óleos de andiroba, girassol, fritura residual, assim como com sebo bovino em escala semi-piloto.

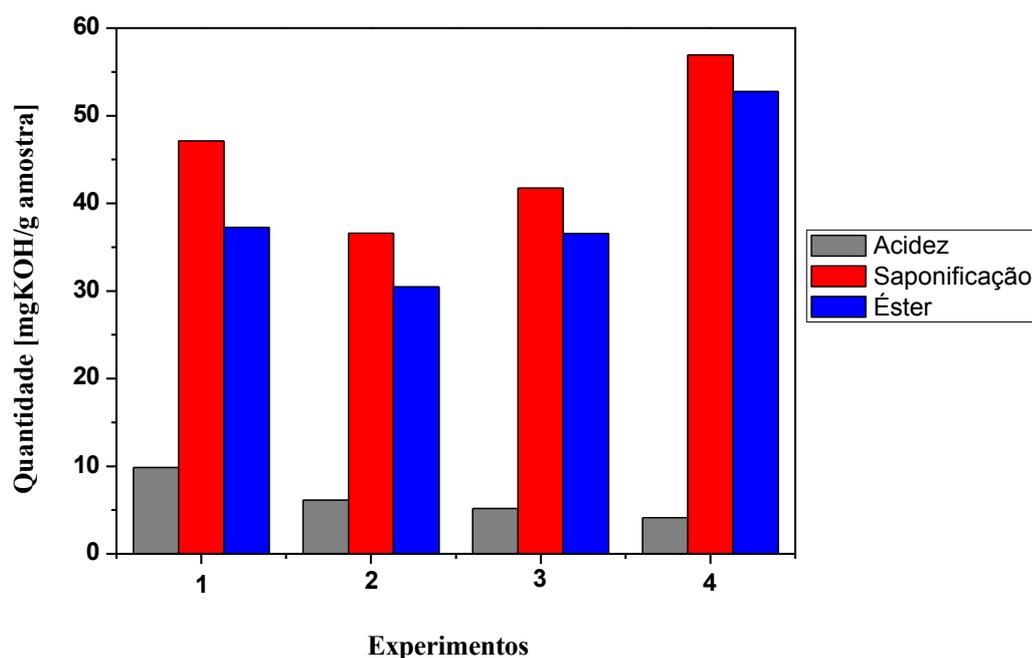


Figura 6. 30 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir de vários óleos: 1 – Andiroba bruto Na_2CO_3 ; 2 – Girassol bruto Na_2CO_3 ; 3 – Soja residual Na_2CO_3 e 4 – Sebo bovino Na_2CO_3 .

6.3.2.3 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho de PLOs Produzidos em Escala Semi-Piloto.

Neste item serão mostrados os espectros de infravermelho dos biocombustíveis produzidos (PLOS) em escala semi-piloto. O objetivo da realização desta análise é determinar de forma qualitativa a composição dos PLOS produzidos, mediante a presença de grupos funcionais que caracterizam os produtos obtidos após uma reação de craqueamento, os quais são: hidrocarbonetos saturados ou parafínicos, olefínicos ou cetenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e aromáticos.

As Figuras de 6.31 a 6.36 ilustram os espectros dos PLOs obtidos a partir dos óleos de buriti, palma, andiroba, girassol, soja residual, assim como do sebo bovino.

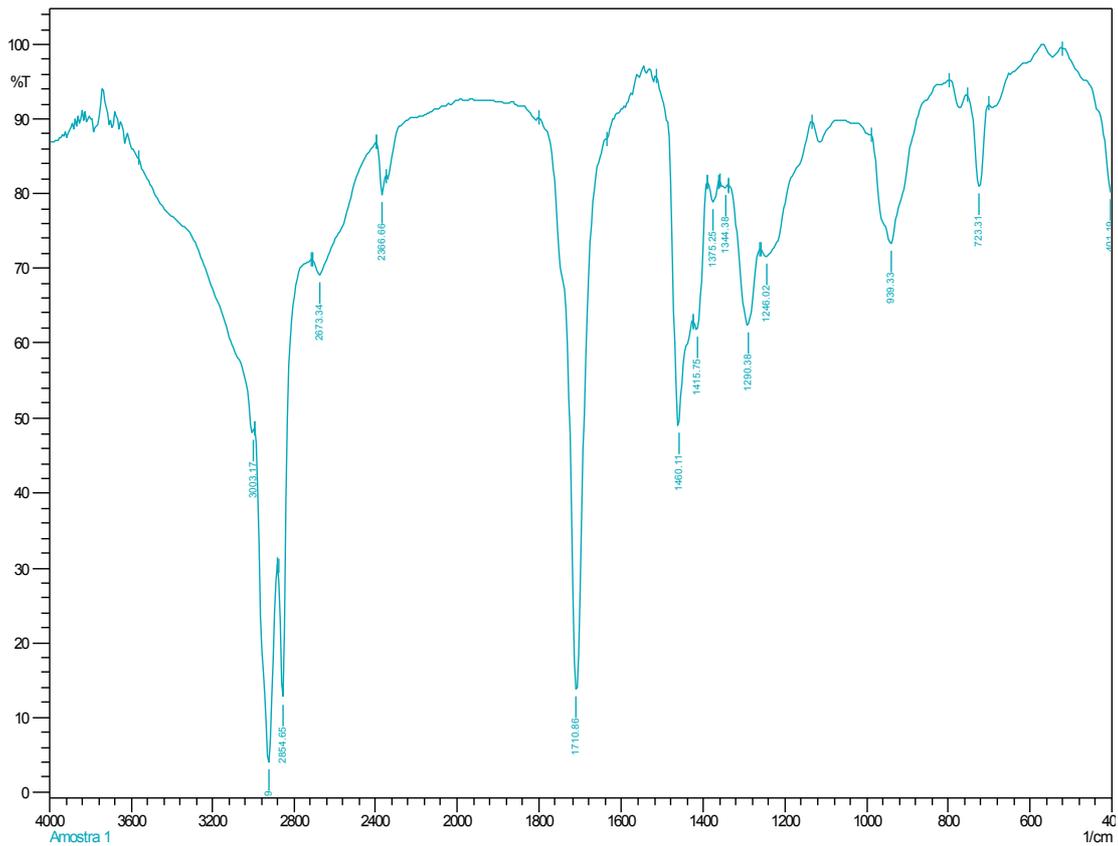


Figura 6. 31 - Espectro de Infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto (térmico).

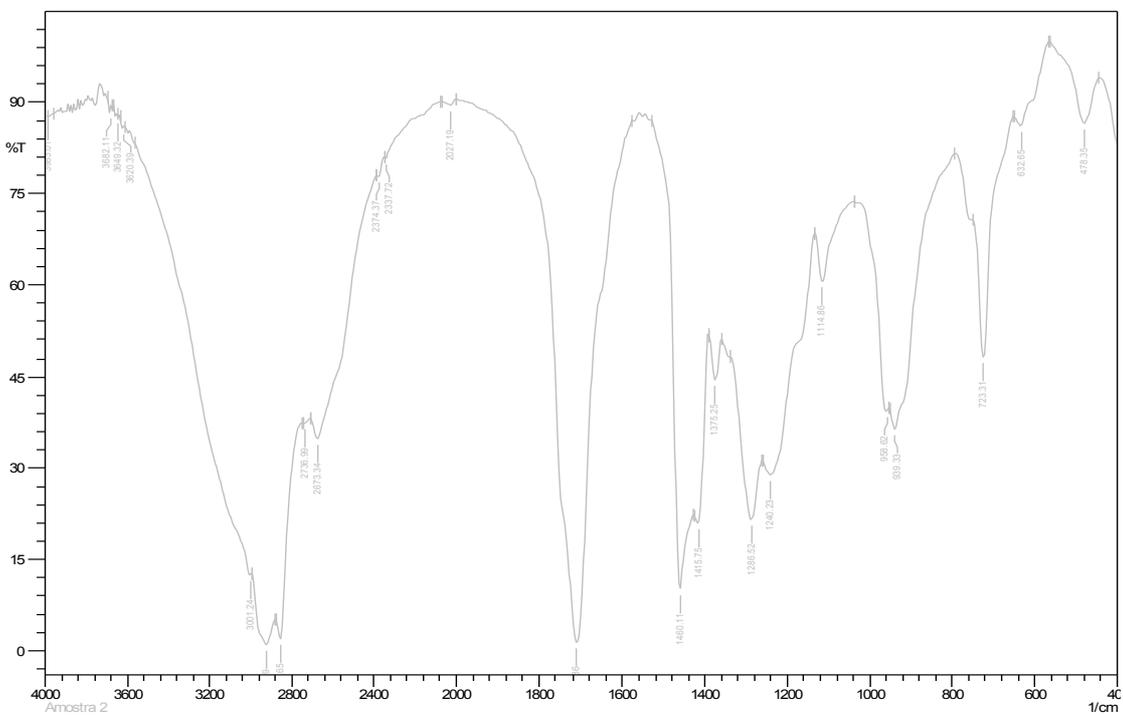


Figura 6. 32 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti neutralizado (térmico).

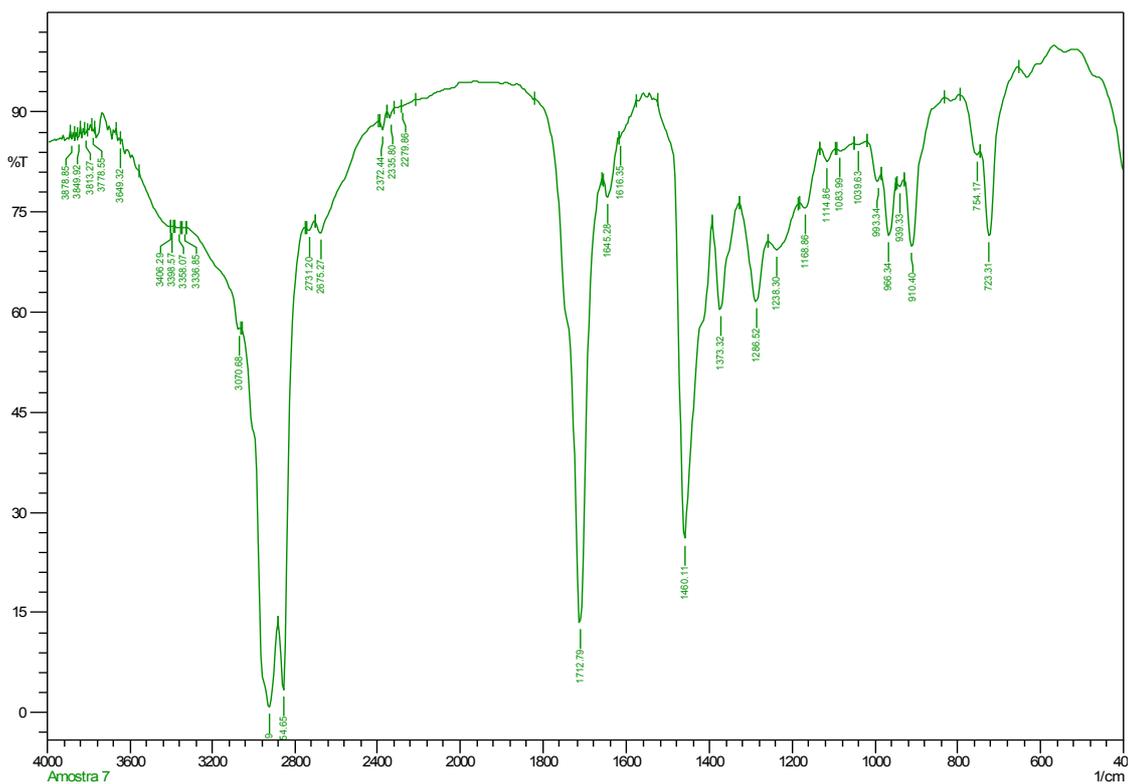


Figura 6. 33 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto catalisado com carbonato de potássio CaCO_3 .

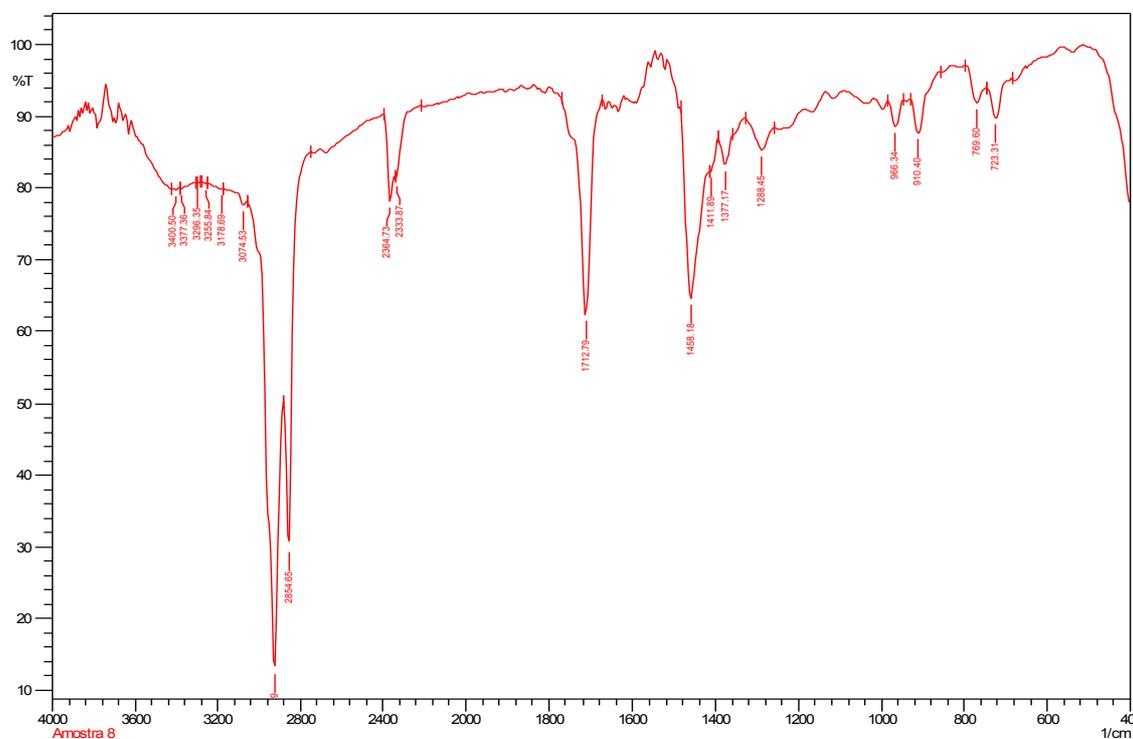


Figura 6. 34 - Espectro de infravermelho do PLO obtido do óleo de buriti bruto catalisado com carbonato de sódio Na_2CO_3 .

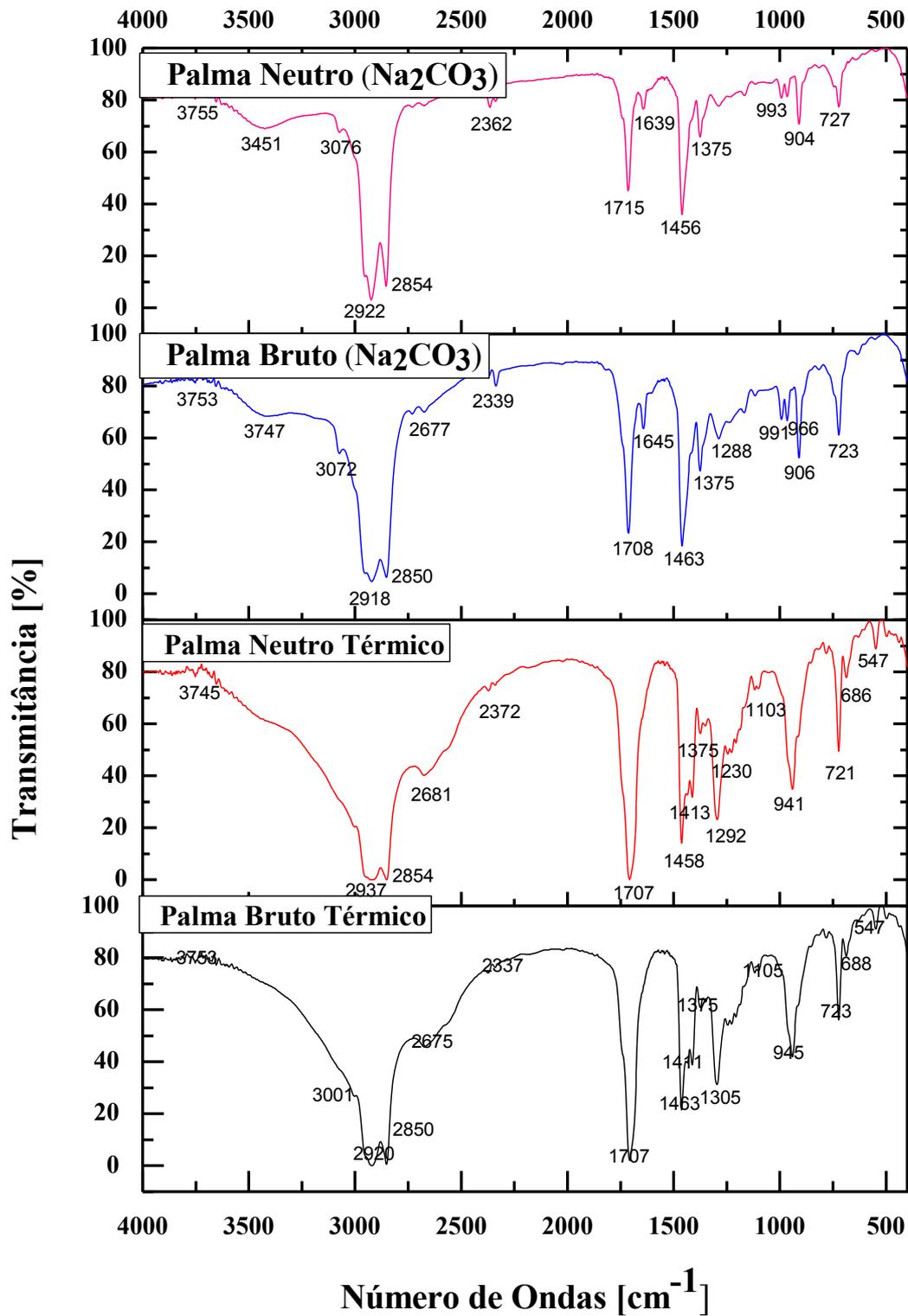


Figura 6. 35 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma.

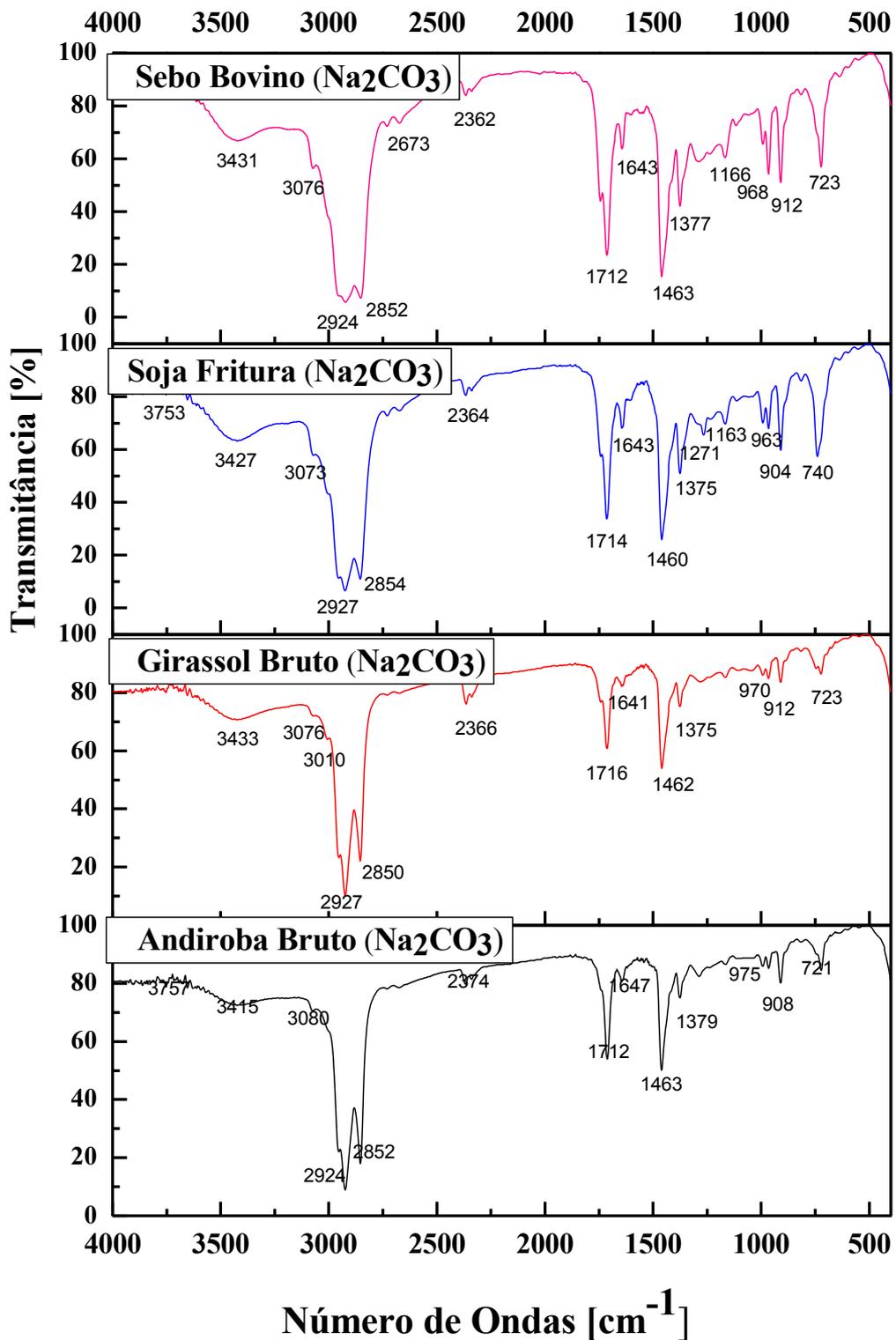


Figura 6. 36 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de andiroba, girassol, soja residual e sebo bovino.

Os espectros referentes aos biocombustíveis produzidos em escala semi-piloto apresentam bandas características de grupos funcionais, como a vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a estas está à presença da banda 1375 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila, o que corrobora ainda mais a presença de alcanos saturados nos PLOs produzidos. A absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos intensa e larga, na faixa de 3300 a 2500 cm^{-1} , associada à presença das bandas de 1706 e 1.712 cm^{-1} , as quais encontra-se no intervalo de 1.706 a 1720 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de C=O de dímeros de ácidos alifáticos saturados, corroboram a presença de ácidos carboxílicos nos PLOS produzidos em escala semi-piloto. Outra banda característica é encontrada nos espectros de infravermelho, sendo a mesma corresponde a 723 cm^{-1} a qual encontra-se na faixa de 900 a 675 cm^{-1} referente vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e polinucleares.

Quanto à comparação dos espectros de infravermelho dos PLOs, no que tange a influência do processo de neutralização do material a ser craqueado. Observou-se que, houve um deslocamento no sentido da direita para a esquerda em relação a valores de algumas bandas presentes no óleo bruto em relação ao óleo neutralizado. Tal deslocamento pode estar associado à reação de desoxigenação dos compostos aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos entre outros, os quais são formados na reação primária de craqueamento, dado este corroborado devido à presença de ácidos graxos livres no óleo bruto; como o óleo neutralizado não apresenta uma concentração elevada de ácidos graxos livres, observa-se a formação mais elevada de compostos isentos de oxigênio, como os alquenos e os alcanos. Deve-se enfatizar que este comportamento, foi observado tanto para o óleo de buriti, como para o óleo de palma.

Quanto à comparação dos espectros de infravermelho dos PLOs produzidos, no que tange ao tipo de processo (térmico e termocatalítico), pode-se enfatizar que, nas reações de craqueamento térmico foi observada a absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos intensa e larga, na faixa de 3300 a 2500 cm^{-1} , associada à presença das bandas de 1706 e 1.712 cm^{-1} , o que ratifica a presença destes compostos. Porém os espectros de infravermelho dos PLOS obtidos a partir da reação de craqueamento termocatalítico, tanto com o catalisador carbonato de sódio, quanto com o catalisador carbonato de cálcio não apresentaram estas bandas características de

ácidos carboxílicos com a mesma intensidade. Fato este corroborado pelas análises de acidez das amostras realizadas, as quais mostram que o processo de craqueamento térmico gera uma elevada concentração de ácidos graxos livres, diferentemente das reações que utilizam catalisadores, as quais possuem uma tendência na formação de bandas características de grupos funcionais, como a vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a banda 1375 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila.

Quanto a variação do tipo de matéria prima, foi observado que os espectros de infravermelho gerados a partir dos materiais utilizados no presente estudo (óleo de buriti, palma, girassol, andiroba, sebo bovino e fritura residual), sob as mesmas condições operacionais e de processo estes se mostraram muito semelhantes, o que corrobora a possibilidade de utilização de diferentes matérias primas visando a produção de PLOs a partir do processo de craqueamento.

6.3.2.4 Resultado da Análise de Estabilidade a Oxidação de PLOs Produzidos em Escala Semi-Piloto.

Neste item serão mostrados alguns resultados obtidos no que tange as análises de estabilidade a oxidação. O objetivo da realização desta análise foi investigar o comportamento ou durabilidade do PLO, mediante a um ambiente contendo umidade, oxigênio e elevada temperatura, uma vez que o biocombustível sob estas condições tem sua degradação acelerada devido à reação de oxidação. As Figuras de 6.37 a 6.41 ilustram os resultados dos PLOs obtidos a partir dos óleos de buriti, palma, andiroba e girassol.

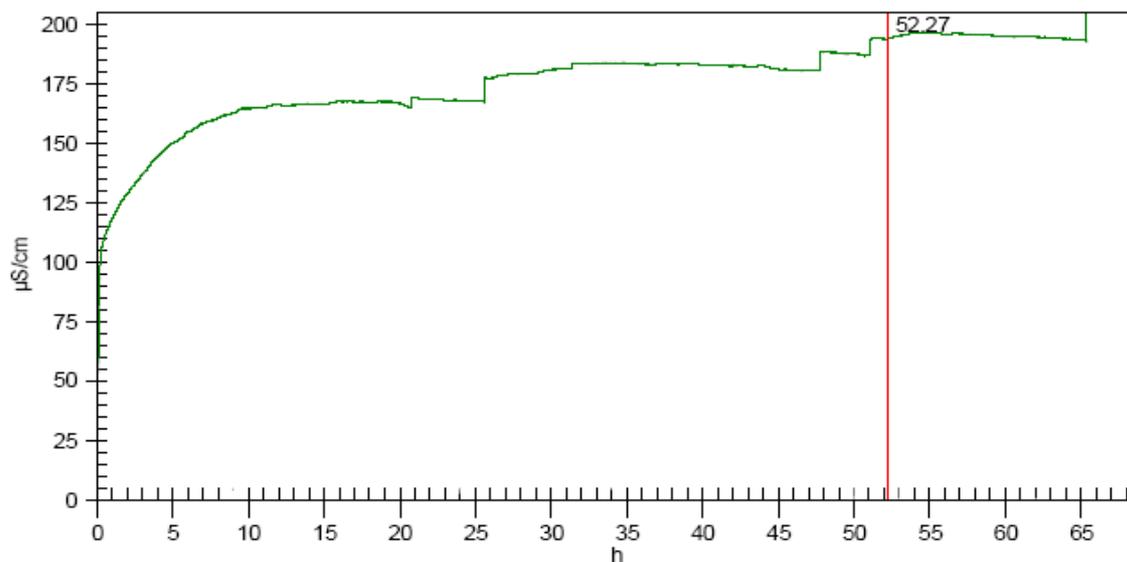


Figura 6. 37 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de palma bruto catalisado com Na₂CO₃.

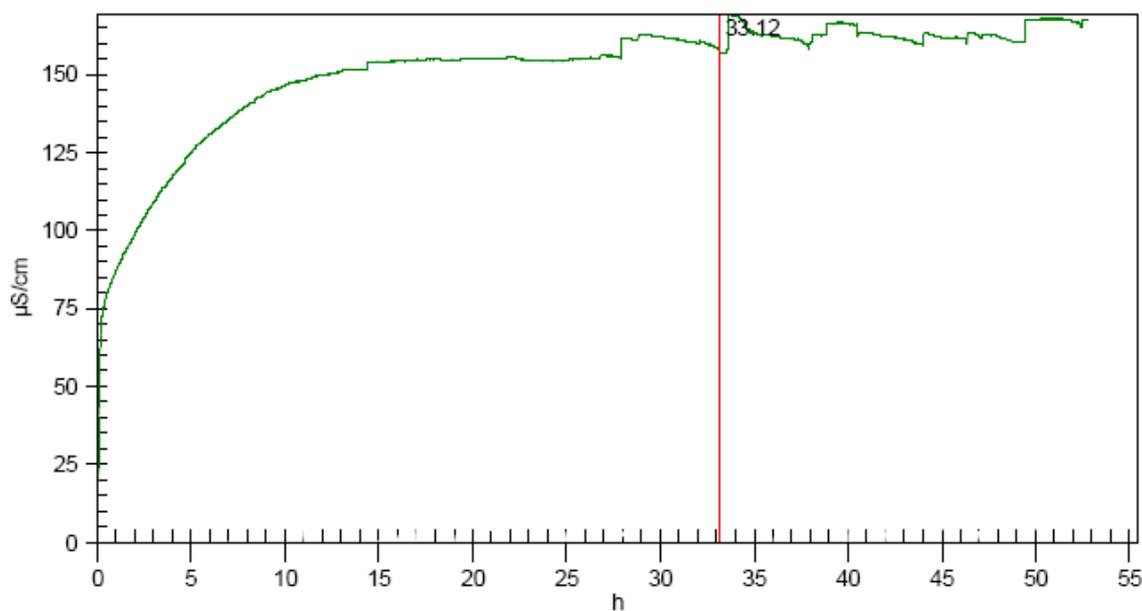


Figura 6. 38 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de girassol bruto catalisado com Na₂CO₃.

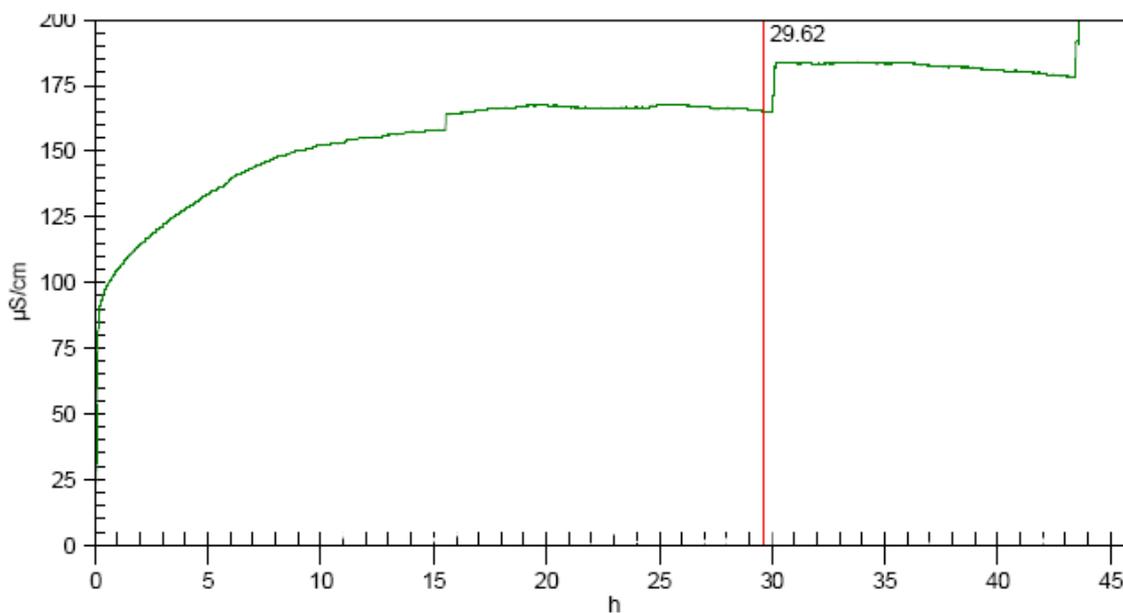


Figura 6. 39 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de palma neutralizado catalisado com Na₂CO₃.

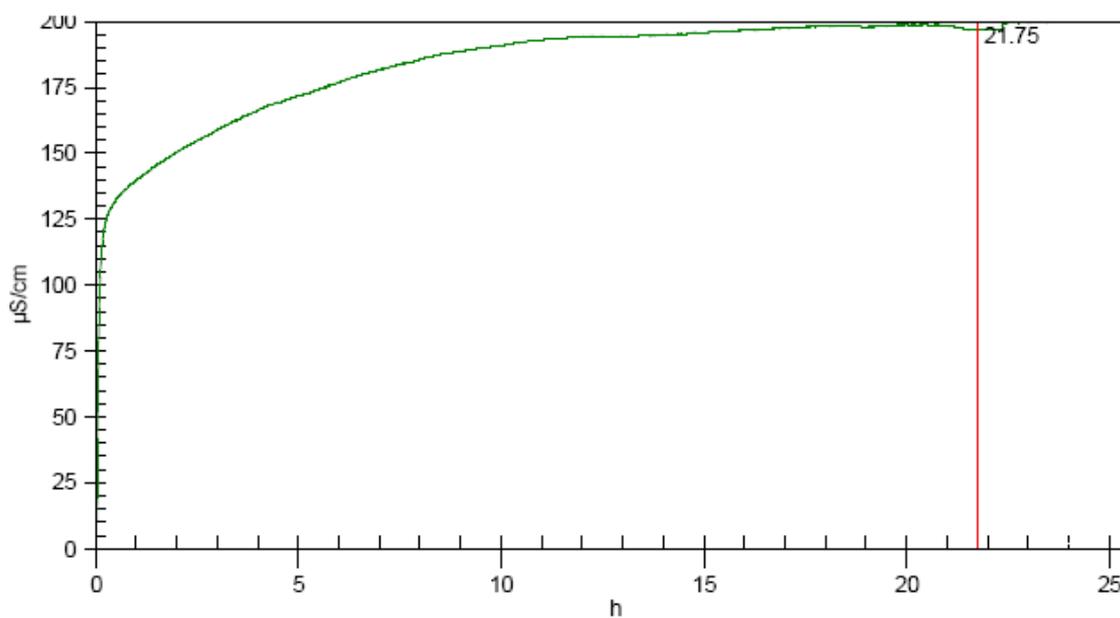


Figura 6. 40 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de buriti neutralizado catalisado com Na₂CO₃.

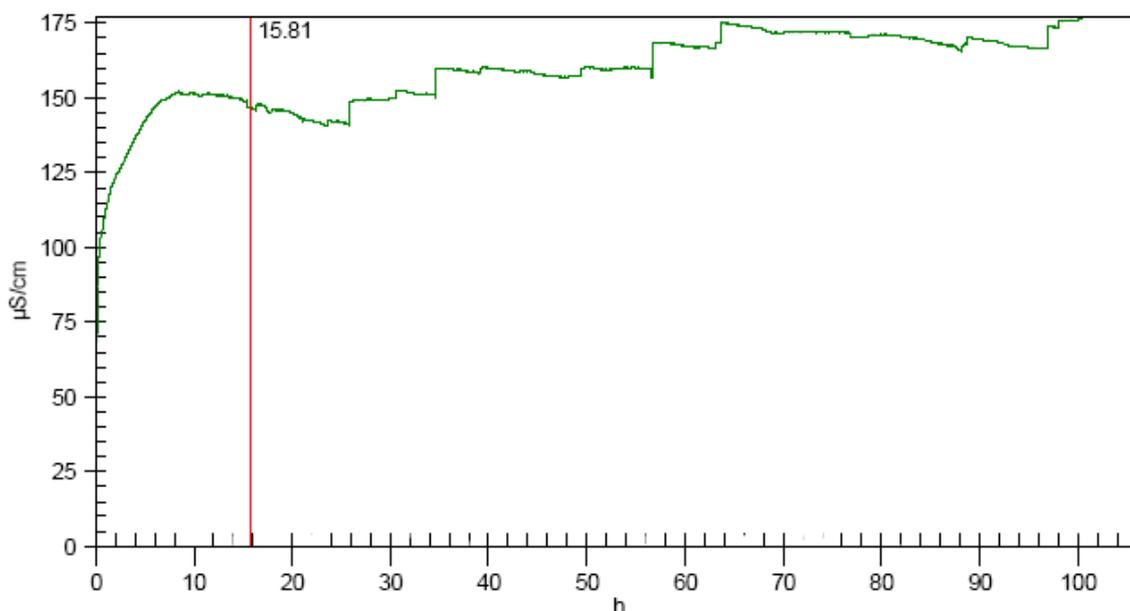


Figura 6. 41 - Gráfico da estabilidade oxidativa do craqueado obtido a partir do óleo de andiroba bruto catalisado com Na_2CO_3 .

Os resultados das análises de estabilidade a oxidação, a qual foi utilizada o método AOCS – Cd 12b-92 (oxidação forçada); mostram que os biocombustíveis produzidos apresentaram um bom desempenho, uma vez que ao comparar os dados obtidos, com as resoluções da ANP Nº 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 para o diesel derivado do petróleo e ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 para biodiesel, sendo exigido nesta ultima um tempo mínimo de 6 h, no que tange a durabilidade do biocombustível antes da sua degradação por influência da reação de oxidação. Foi observada uma durabilidade ou resistência considerável, uma vez que os PLOs produzidos e submetidos a uma condição de oxidação forçada apresentaram um período mínimo de duração antes de sua oxidação correspondente a 15,75 h, isto para o produto líquido orgânico produzido a partir do óleo de andiroba bruto e um período máximo de durabilidade de 52,27 h para um produto líquido orgânico produzido a partir do óleo de palma bruto, o qual se mostrou mais eficiente no tange a esta análise.

6.3.2.5 - Estudo do Comportamento Reacional em Função dos Parâmetros Tempo e Temperatura Durante a Reação de Craqueamento em Escala Semi-Piloto.

Neste item será abordado o comportamento reacional durante o processo de produção de PLOs, nas reações com óleo de palma, andiroba, girassol, soja residual e

sebo bovino. O gráfico abaixo ilustra o comportamento Rendimento X Tempo de alguns experimentos realizados em escala semi-piloto.

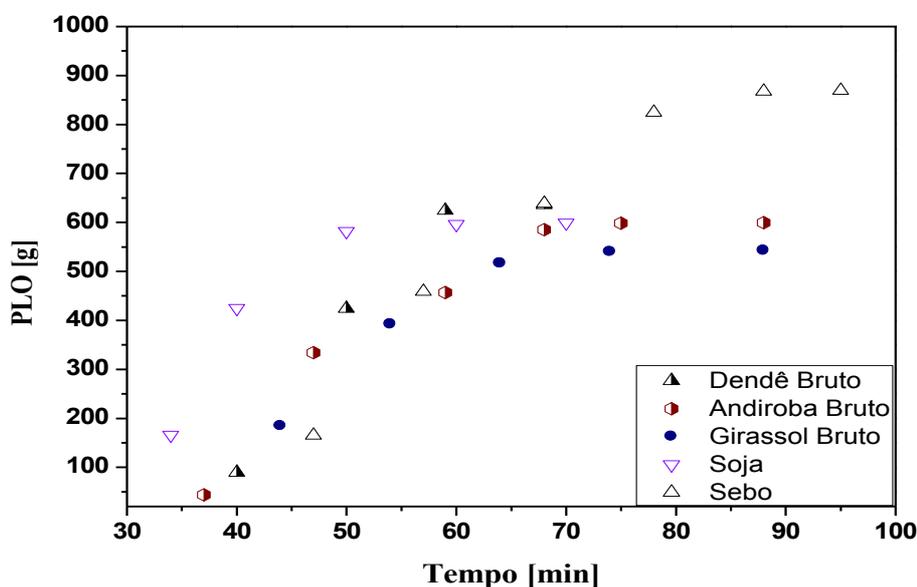


Figura 6. 42 - Gráfico do comportamento reacional Tempo X Rendimento em PLO.

O gráfico acima referente à Figura 6.42 ilustra o comportamento reacional de alguns experimentos de craqueamento realizados em escala semi-piloto, ou seja, a formação de massa acumulada de PLO em função do tempo reacional, os quais geraram PLOs a partir das matérias primas, óleo de palma bruto, óleo de andiroba, óleo de girassol, óleo de soja residual (fritura) e sebo bovino. Mediante a análise do gráfico exposto (Figura 6.42), pode-se inferir que os tempos iniciais de craqueamento para a maioria destes materiais iniciam-se entre 30 e 40 minutos, exceto para o óleo de girassol e para o sebo bovino, os quais iniciaram o processo de craqueamento ou quebra das moléculas entre 40 e 50 minutos. Observou-se também que o procedimento experimental de craqueamento com óleo de soja residual (Fritura) obteve o melhor resultado no que tange ao comportamento reacional, uma vez que o experimento alcançou uma concentração maior em massa acumulada de PLO em um tempo inferior aos demais experimentos. Além de manter um comportamento linear de produtividade, o experimento de craqueamento com óleo de soja residual ainda apresentou um tempo total de produção menor que os demais experimentos, encerrando a reação em um período de 70 minutos após o início da reação de craqueamento.

De um modo geral, com exceção do óleo de soja residual, observou-se que as demais matérias primas possuem um comportamento similar no que tange a produção em função do tempo reacional. Além disso, foi verificado que após atingir o tempo de 70 minutos a produtividade de PLOs dos experimentos com exceção daquele obtido com sebo bovino, permaneceu praticamente constante.

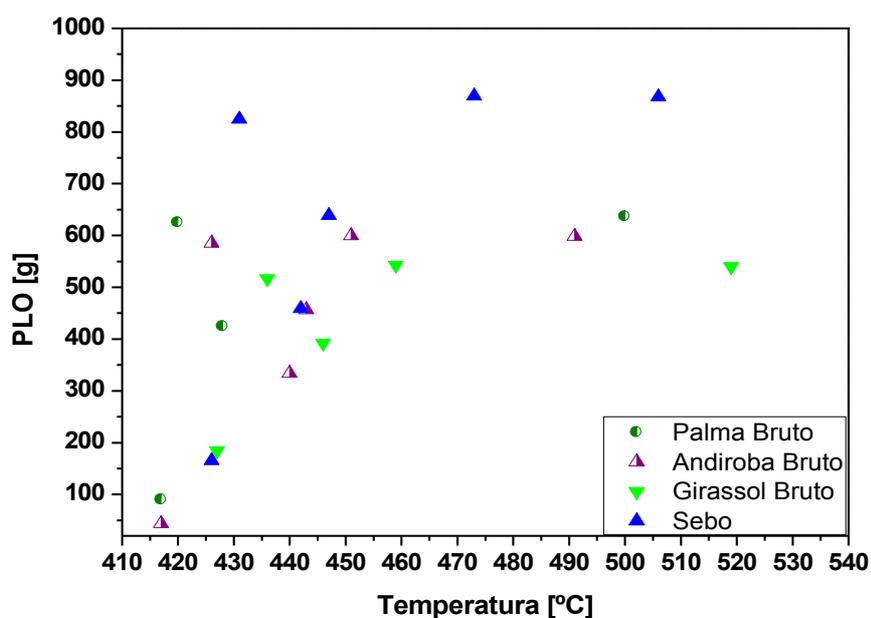


Figura 6.43 - Gráfico do comportamento reacional Temperatura X Rendimento em PLO.

Ao analisar o comportamento reacional de experimentos de craqueamento realizados em escala semi-piloto, no que tange a influência da temperatura em relação à obtenção de massa acumulada de PLO. Verificou-se que mediante a não estabilidade e linearidade de elevação de temperatura o estudo foi comprometido, tornando os dados insertos. Porém de um modo geral é observado que a medida que a temperatura vai se elevando maior é a taxa de formação de PLO dentro do reator de craqueamento.

6.3.3 Testes de Craqueamento em Escala Piloto.

Neste item serão mostrados os resultados obtidos durante o processo de craqueamento termocatalítico dos óleos palma bruto e palma residual, ambos realizados em escala piloto, cujos experimentos tinham como objetivo: a investigação da elevação de escala, a influencia do tipo de matéria prima (óleo de palma bruto e residual), a

investigação da eficiência dos catalisadores carbonato de sódio virgem, carbonato de sódio recuperado e lama vermelha, o estudo da variação de parâmetros operacionais, como a porcentagem de catalisador introduzido no meio reacional, além de avaliar o comportamento reacional na obtenção de PLO em função do tempo de processo. Serão também discutidos os resultados das análises físico-químicas e de infravermelho dos produtos finais obtidos.

6.3.3.1 - Resultados dos parâmetros de processo.

As Tabelas 6.13 e 6.14 mostram os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos durante a realização dos experimentos de craqueamento, realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPA).

Tabela 6. 13 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto e palma residual, em escala piloto.

Parâmetros de Processo	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (10%)	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (20%)	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (R) (10%)	Palma Residual Na ₂ CO ₃ (10%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	*	*	*	*
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450	450
Massa inicial de amostra (kg)	50	50	50	55,8
Massa inicial de catalisador (kg)	5	10	5	5,35
Tempo de craqueamento (min)	145	120	155	150
Rotação do agitador (rpm)	150	150	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	318	121	299	163
Tempo inicial de craqueamento (min)	60	62	75	100
Massa de combustível líquido (kg)	31,8	34,18	29,50	24,00
Massa de Rejeito sólido(kg)	4,00	0,70	1,85	*
Massa de gás gerado (kg)	14,20	15,12	18,64	*
Rendimento (%)	63,60	68,36	59,00	43,00

R: Carbonato de sódio recuperado. * Dados não determinados.

Fonte: Autor.

Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.13, observa-se que, em relação ao estudo da influência do tipo de matéria prima (óleo de palma bruto e óleo de palma residual) na reação de craqueamento em escala piloto, mantendo-se constantes as variáveis de processo, tal como, temperatura de craqueamento (450 °C), tempo de

craqueamento (60 min), porcentagem de catalisador (10 % mm) e rotação do agitador (150 rpm), além do tipo de processo (craqueamento termocatalítico). Verificou-se que a reação de craqueamento com óleo de palma bruto obteve melhor eficiência, visto que a reação de craqueamento com este tipo de óleo obteve maior rendimento em massa de biocombustível líquido correspondendo a um valor de 63,60 %.

Pode-se observar também na Tabela 6.13 que o tempo inicial de craqueamento para o experimento com óleo de palma bruto cerca de 60 minutos, é relativamente menor do que o tempo gasto para iniciar a reação de craqueamento com óleo de palma residual cerca de 100 minutos. Porém deve-se ressaltar que esta diferença é devido a uma diminuição da taxa de aquecimento na Unidade Piloto de Craqueamento. Taxa a qual foi diminuída, com o objetivo de manter um controle operacional da planta, uma vez que, com taxas elevadas de aquecimento ocorriam vazamentos na unidade piloto de craqueamento, provocando perdas de materiais (gases formados durante a reação de craqueamento).

Outro fato importante a ser abordado quanto à comparação da eficiência do óleo de palma bruto e do óleo de palma residual, é quanto à temperatura inicial de craqueamento. Como pode ser observado, mesmo com a diminuição da taxa de aquecimento do experimento com óleo de palma residual, o referido experimento obteve uma temperatura inicial de craqueamento cerca de 163 °C, o qual foi menor do que a temperatura necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de palma bruto, o qual iniciou a 318 °C. Isto se deve a presença de ácidos graxos de baixo peso molecular e portanto baixo ponto de ebulição no óleo de palma residual. Fato este ocorrido devido ao pré-aquecimento que o óleo residual foi submetido quando este foi utilizado como fluido térmico no banho de aquecimento da coluna de destilação piloto conforme descrito no capítulo 5. Tal reação ainda apresentou um tempo inicial de craqueamento menor que as demais reações conforme mostrado na Figura 6.44.

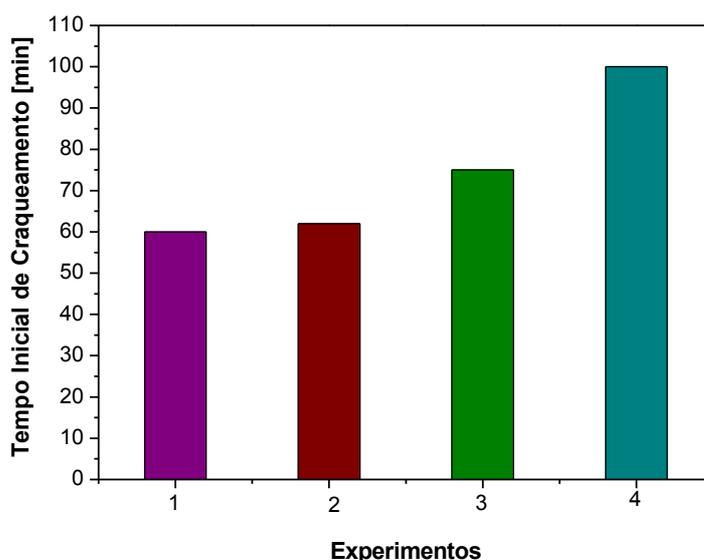


Figura 6. 44 - Tempo inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).

No que tange ao estudo da reutilização do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3 residual), assim como da comparação da eficiência do mesmo com o carbonato de sódio virgem na reação de craqueamento termocatalítico realizada na Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/IME/UFPA). Pode-se inferir que o catalisador carbonato de sódio recuperado, mesmo após ter sido submetido a uma reação de craqueamento, e encontrar-se impregnado com material residual da reação anterior (coque), conforme corroborado pela análise de Difração de Raios X (Figura 6.8), este ainda apresentou atividade catalítica, uma vez que, com a utilização do carbonato de sódio residual houve uma diminuição significativa na temperatura inicial de craqueamento, a qual corresponde à temperatura mínima necessária para iniciar a quebra das moléculas da matéria prima utilizada na reação. Ao comparar a temperatura inicial de craqueamento utilizando-se o carbonato de sódio residual, a qual correspondeu a 299 °C com as temperaturas necessárias para as reações de craqueamento térmico, conforme mostrado na Tabela 6.8, as quais corresponderam a 417 e 410 °C. Pode-se observar que o catalisador carbonato de sódio residual apresentou uma eficiência significativa no que tange a diminuição da energia de ativação necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de palma.

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

Quanto ao estudo da influência da variação da porcentagem de catalisador, no presente trabalho realizaram-se reações com carbonato de sódio virgem nas porcentagens de 10 e 20 % em relação à massa inicial de óleo introduzido no reator craqueador. Os resultados obtidos mostram que ao elevar o percentual de catalisador, neste caso para o carbonato de sódio, todos os parâmetros analisados como, temperatura inicial de craqueamento, tempo inicial de craqueamento, rendimento em biocombustível líquido e formação de subprodutos residuais foram favoráveis, ou seja apresentaram os melhores resultados processuais. Fato este não só observado ao comparar com o a reação de craqueamento com 10 % de carbonato de sódio mais também em relação aos demais experimentos com carbonato de sódio, os quais estão descritos na Tabela 6.13, conforme mostrado nas Figuras 6.45 e 6.46.

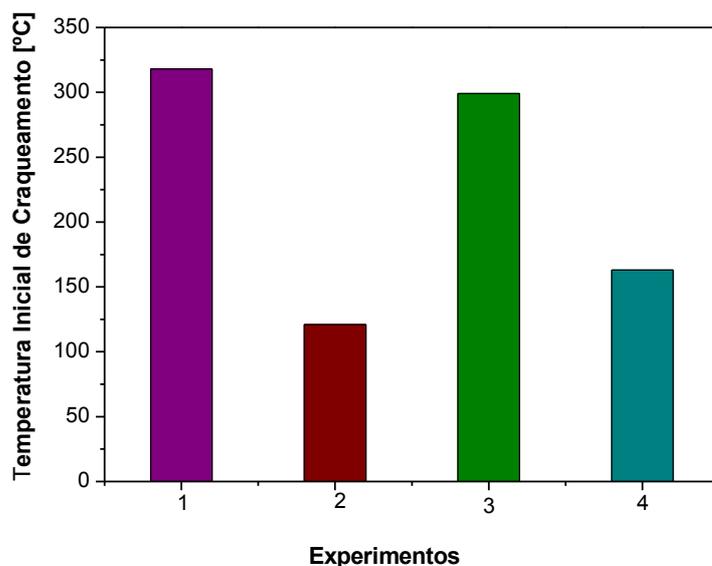


Figura 6. 45 - Temperatura inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).

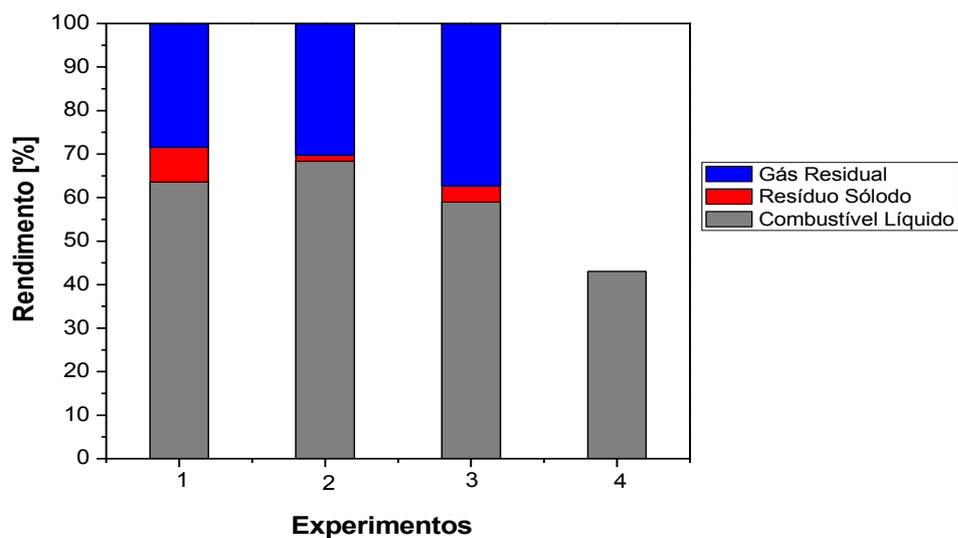


Figura 6. 46 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 – Palma bruto Na_2CO_3 (10%); 2 – Palma bruto Na_2CO_3 (20%); 3 – Palma bruto Na_2CO_3 (residual) Na_2CO_3 e 4 – Palma residual Na_2CO_3 (10%).

Portanto o resultado obtido na reação de craqueamento com carbonato de sódio a 20 %, o qual obteve um rendimento de 68,6 %, apresenta-se condizente com os dados encontrados na literatura, como mencionado anteriormente no trabalho de Dandik e Aksoy (1998), o qual realizou o craqueamento do óleo de girassol residual, à

temperatura de 400°C e 420°C, na presença de diferentes concentrações de carbonato de sódio, sendo o rendimento obtido em torno de 42-83%, com os melhores resultados de conversão e produção de hidrocarbonetos líquidos obtidos com alta temperatura e alta percentagem de carbonato de sódio. Além da pesquisa desenvolvida por Twaiq et al (2003), o qual investigou a obtenção de combustíveis líquidos constituídos de hidrocarbonetos, a partir de óleo de palma via craqueamento termocatalítico utilizando-se catalisadores mesoporosos constituídos de alumino-silicatos a temperatura de 500 °C, o qual obteve conversões de óleo de palma em PLO de 80-90% em peso, com elevada seletividade para os produtos de hidrocarbonetos líquidos.

Tabela 6.14 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de craqueamento com óleo de palma bruto e lama vermelha como catalisador, em escala piloto.

Parâmetros de Processo	Palma Bruto L.V. (5%)	Palma Bruto L.V. (10%)	Palma Bruto L.V. (15%)	Palma Bruto L.V. (20%)
Taxa de aquecimento (°C/min)	*	*	*	*
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450	450
Massa inicial de amostra (kg)	50	49,4	50	50
Massa inicial de catalisador k(g)	2,5	4,94	7,5	10
Tempo de craqueamento (min)	235	215	210	180
Rotação agitador (rpm)	150	150	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	327	292	121	157
Tempo inicial de craqueamento (min)	155	135	180	126
Massa de combustível líquido (g)	37,6	28,26	32,09	18,60
Massa de rejeito sólido(g)	10,1	14,86	*	*
Massa de gás gerado (g)	2,3	6,28	*	*
Rendimento (%)	75	57,2	64,18	37

L.V.: Lama Vermelha. * Dados não determinados.

Fonte: Autor.

O Grupo de Processos de Separações Térmicas (UFPA) em parceria com o Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (IME), os quais possuem objetivo não só de produzir biocombustíveis e aperfeiçoar processos de produção, mas também de inovar, no que tange ao desenvolvimento de novas rotas tecnológicas de produção de biocombustível aplicando conceitos de tecnologias ambientalmente corretas. Desenvolveu neste trabalho uma pesquisa voltada para o aproveitamento e ou reciclagem do material residual conhecido como lama vermelha, o qual é gerado após a

execução do Processo Bayer. A presente pesquisa constou da avaliação do desempenho deste material residual como catalisador, onde foi realizado experimentos com diferentes porcentagens da lama vermelha (5, 10, 15 e 20 %) em reações de craqueamento termocatalíticas, conforme mostrado nos capítulos 4 e 5.

Pode-se inferir quanto aos resultados preliminares das poucas reações realizadas com a lama vermelha como catalisador em reações de craqueamento em escala piloto, conforme mostrado na Tabela 6.14 que: mediante a inovação pelo uso do mesmo, da complexidade da composição do material residual, assim como da impossibilidade de realização de análises preliminares da composição deste material. As reações se mostraram turbulentas à medida que se elevou o percentual de catalisador no meio reacional. Fazendo com que ocorressem vazamentos no reator craqueador, assim como nas tubulações de saída de gás não condensado, por onde se evadiu não só uma quantidade de material no estado gasoso, quanto material no estado líquido (experimentos com 15 % e 20 % de catalisador).

Outro fato importante a ser ressaltado é quanto à temperatura inicial de craqueamento, onde fora observado valores relativamente baixos, à medida que se elevou a porcentagem de catalisador, isto se deve possivelmente a complexidade composicional da lama vermelha. Característica a qual deve ser estudada em trabalhos futuros desenvolvido pelo grupo. Quanto ao parâmetro tempo inicial de craqueamento este permaneceu alto devido a permanência da regulagem anteriormente realizada com o catalisador carbonato de sódio, objetivando-se evitar vazamentos durante o procedimento experimental.

As Figuras 6.47 e 6.48 ilustram os resultados obtidos dos parâmetros temperaturas iniciais de craqueamento, assim como o tempo inicial de craqueamento obtidos em cada reação experimental.

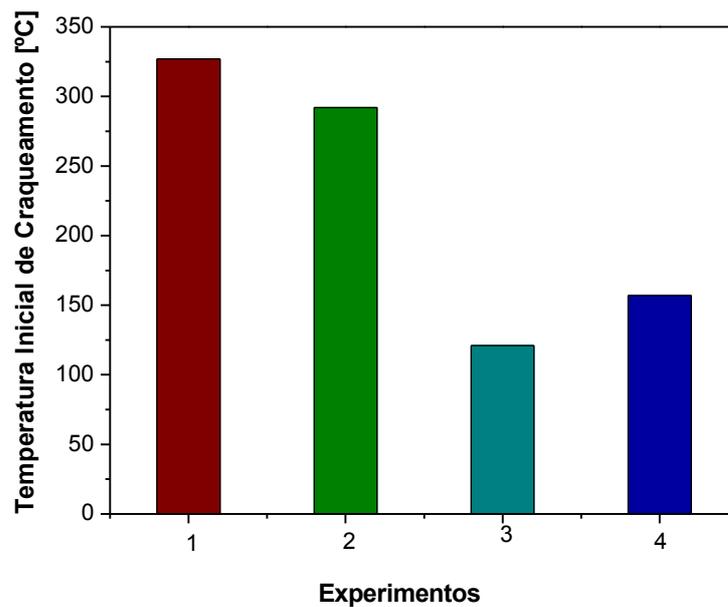


Figura 6. 47 - Temperatura inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).

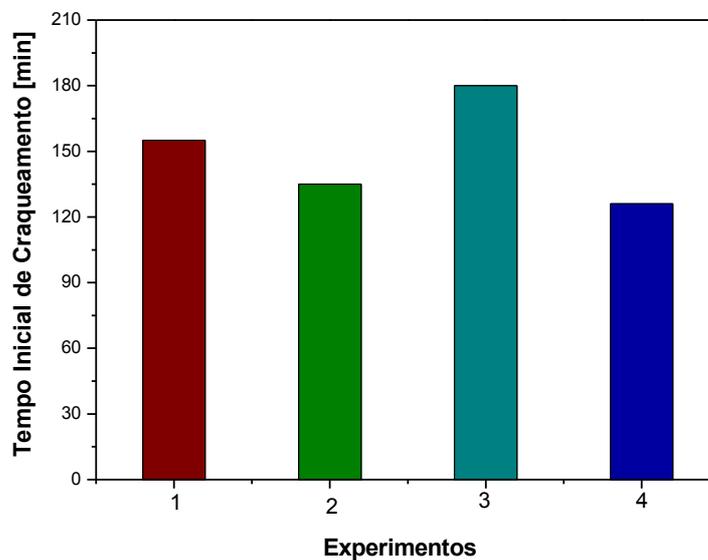


Figura 6. 48 - Tempo inicial de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).

De um modo geral pode-se inferir que a porcentagem de catalisador lama vermelha que melhor apresentou resultados satisfatórios como, rendimento em massa de combustível líquido, reduzida formação de resíduos sólidos e gasosos, correspondeu a

porcentagem de 5 % , seguida da reação com 15 %, com rendimentos de 75 % e 64,18 % respectivamente, conforme mostrado na Tabela 6.14 e Figura 6.

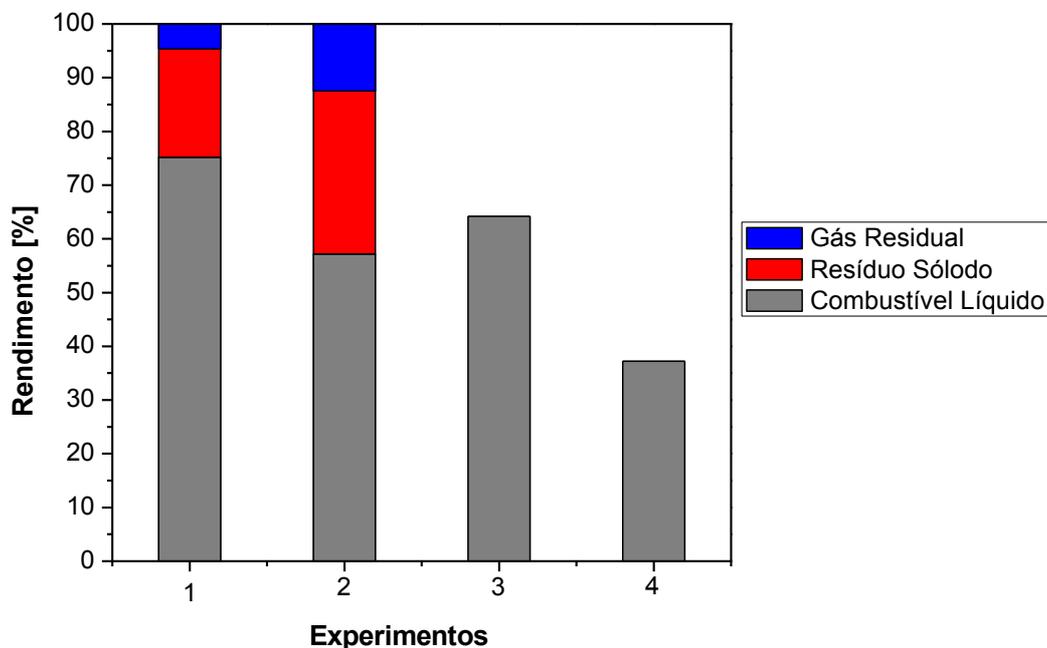


Figura 6. 49 - Rendimento das reações de craqueamento. 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).

Outro fato importante de ser ressaltado é que, os PLOs produzidos com 10 % e 20 % de catalisador tornaram-se sólidos após um determinado período de tempo. Fato o qual vai ser estudo também em novos trabalhos que serão desenvolvidos pelo grupo de Processos de Separações Térmicas.

6.3.3.2 - Propriedades Físico-Químicas de PLOs Obtidos em Escala Piloto.

Neste item serão mostrados e discutidos os resultados das análises físico-químicas dos PLOs produzidos após reação de craqueamento em escala piloto utilizando-se óleos de palma brutos e palma residual, além de confrontar tais resultados com os dados encontrados na literatura.

As Tabela 6.15, 6.16 mostram os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA).

Tabela 6.15 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e carbonato de sódio como catalisador, em escala piloto.

Propriedades	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (10%)	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (20%)	Palma Bruto Na ₂ CO ₃ (R) (10%)	Palma Residual Na ₂ CO ₃ (10%)
Densidade g/cm ³	0,95	0,79	0,98	0,83
Viscosidade cSt	2,90	2,02	4,96	5,66
Índice de acidez mg KOH/g	8,98	1,02	39,00	22,59
Índice de saponificação mg KOH/g	9,19	14,35	89,46	70,91
Índice de Éster mg KOH/g	0,21	13,33	50,46	48,32
Índice de AGL %	4,51	0,51	19,62	11,36
Índice de refração	1,45	1,44	1,45	1,44
Pontor de fulgor °C	19,10	85,10	26,00	23,00
Corrosividade	1A	1A	1A	1A
Água e sedimentos (%)	*	*	*	*
Resíduo de carbono (%)	0,73	0,64	0,74	0,254

R: Carbonato de sódio recuperado. * Dados não determinados.

Fonte: Autor

Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.15 referentes à caracterização físico-química. Pode-se inferir quanto ao estudo da utilização de óleo de palma residual na reação de craqueamento termocatalítico utilizando-se carbonato de sódio como catalisador a 10 % mm. Os parâmetros analíticos densidade e viscosidade cinemática, encontram-se dentro e também próximos de valores estabelecidos pela resolução ANP Nº 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 para o diesel derivado do petróleo, uma vez que a mesma estabelece, que a densidade e a viscosidade cinemática devem possuir valores no que tange a classificação S10 entre 0,82 – 0,85 g/cm³ e 2 – 4,5 CSt respectivamente, se aproximando mais ainda quando comparado as classificações S50, S500 e S1800 para diesel do Tipo A e do Tipo B.

Ao comparar ainda os resultados deste experimento, com dados disponibilizados na literatura, pode-se enfatizar que: os parâmetros analisados (Tabela 6.15), dentre estes o índice de acidez o qual correspondeu a 22 mgKOH/ g de óleo, apresentou um resultado satisfatório, quando comparado a estudos realizados sobre craqueamento térmicos e termocatalítico, como os desenvolvidos por Rodrigues (2007), a qual obteve valores de acidez variando entre 58,69 a 134,38 mgKOH/ g de óleo para um craqueamento térmico realizado a 405 °C e 37,83 a 104,13 mgKOH/ g de óleo para um craqueamento térmico a 420 °C. Ao comparar com o trabalho desenvolvido por Quirino (2006), o qual realizou reações de craqueamento térmico e termocatalítico, sendo este

ultimo com diversos catalisadores, obtendo índices de 112,64 mgKOH/ g de óleo para o craqueamento térmico e 75,53 mgKOH/ g de óleo para o melhor resultado de craqueamento termocatalítico utilizando-se Ti/Al-400. Assim como Quirino (2006), Ribeiro (2006) realizou reações de craqueamento térmico e termocatalítico para óleo de mamona, obtendo índices de 139,1 mgKOH/ g de óleo para o craqueamento térmico e 77,2 mgKOH/ g de óleo para o craqueamento termocatalítico utilizando-se o catalizador Zn/Sn/Al. Prado (2009) realizou reações de craqueamento utilizando bauxita como catalisador e obteve índices de 36,6 e 27,1 mgKOH/ g de óleo, utilizando-se óleo de soja residual e óleo de soja comercial respectivamente.

Ao comparar os resultados do experimento, o qual utilizou óleo de palma residual, com os dados obtidos através da realização da reação de craqueamento com óleo palma bruto. Conclui-se que, a reação de craqueamento termocatalítico com óleo de palma bruto obteve resultados mais satisfatórios, no que tange a reação primária de craqueamento ou quebra das moléculas, assim como na reação secundária de desoxigenação, uma vez que, os parâmetros índice de acidez, refração, saponificação, teor de éster, viscosidade cinemática e ponto de fulgor, dentro de uma associação analítica, intensificam a afirmação de uma relação destes parâmetros com a formação de compostos de baixo peso molecular e com baixo teor de oxigênio, visto que o biocombustível apresenta valores considerados baixos, sendo um dos destaques o valor para o índice de acidez, o qual correspondeu a 8,98 mg KOH/ g de óleo. Fato este que não só corrobora a eficiência do catalisador carbonato de sódio e da matéria prima (óleo de palma bruto), no que tange a reação de craqueamento termocatalítico, como eleva a importância do experimento ao consecutivamente compara-lo aos experimentos desenvolvidos pelos autores citados anteriormente, principalmente porque a maior parte dos experimentos realizados sobre a rota tecnológica de craqueamento de matérias renováveis são desenvolvidos em escala de bancada ou semi-piloto.

Ao analisar a influência do aumento da porcentagem do catalisador carbonato de sódio no meio reacional, elevando de 10 % para 20 % mm, verificou-se ainda mais a eficiência deste catalisador, uma vez que os parâmetros obtidos foram em qualidade superiores aos parâmetros obtidos na reação de craqueamento com 10 % de carbonato de sódio. Um dos principais parâmetros afetados pela utilização de 20 % de Na_2CO_3 , no meio reacional foi o índice de acidez o qual decresceu de 8,98 mg KOH/ g para 1,02 mg KOH/ g de óleo. Fato este que maximizam ainda mais o desenvolvimento da pesquisa, a qual foi realizada utilizando um reator em escala piloto.

Quanto à utilização do carbonato de sódio residual ou recuperado, no que tange as características físico-químicas do PLO produzido. Este se mostrou viável ao comparar com os resultados obtidos em reações de craqueamento térmico, conforme descrito anteriormente, além de ter apresentado resultados bastante promissores em relação a alguns catalisadores testados e divulgados na literatura. Pode-se inferir também que a reutilização do catalisador carbonato de sódio em reações subsequentes de craqueamento termocatalítico, pode diminuir de forma considerável a os custos do processo de produção.

A Figura 6.50 mostra alguns dos resultados referentes a caracterização físico-química das reações realizadas com óleo de palma e carbonato de sódio em escala piloto.

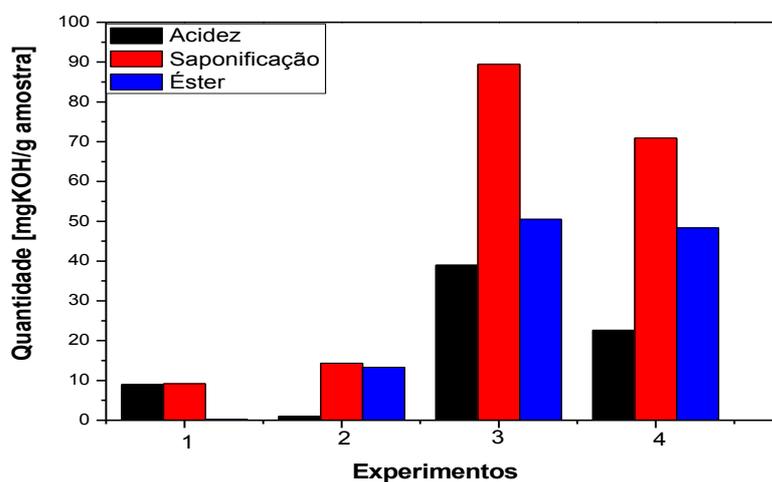


Figura 6. 50 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).

Tabela 6.16 - Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e lama vermelha como catalisador, em escala piloto.

Propriedades	Palma Bruto L.V. (5%)	Palma Bruto L.V. (10%)	Palma Bruto L.V. (15%)	Palma Bruto L.V. (20%)
Densidade g/cm ³	0,82	0,87	0,87	0,83
Viscosidade cSt	2,45	26,05	17,46	*
Índice de acidez mg KOH/g	3,00	83,90	62,90	51,37
Índice de saponificação mg KOH/g	17,39	101,12	158,30	64,34
Índice de Éster mg KOH/g	14,39	17,21	95,40	12,97
Índice de AGL %	1,51	42,20	31,64	25,84
Índice de refração	1,45	1,45	1,45	1,45
Ponto de fulgor °C	16,90	60,40	42,00	-
Corrosividade	1A	1A	1 ^a	1A
Resíduo de carbono (%)	0,192	*	0,450	*

L.V.: Lama Vermelha. * Dados não determinados.

Fonte: Autor

Ao analisar os dados mostrados na Tabela 6.16 referentes à caracterização físico-química dos PLOs produzidos a partir da reação de craqueamento do óleo de palma na presença do catalisador lama vermelha. Pode-se inferir quanto ao estudo da variação da porcentagem deste catalisador, que, a pesar dos acontecimentos inesperados devido à complexidade deste material catalítico, os parâmetros analíticos obtidos como, viscosidade cinemática, índice de saponificação e índice de acidez indicam que, na média quanto maior o percentual do catalisador lama vermelha no meio reacional, estes parâmetros sofrem um aumento desproporcional.

Porém de um modo geral, a pesar da falta de conhecimento mais profunda sobre o material catalítico, fato este que será retificado nos próximos trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Processos de Separações Térmicas. Os resultados referentes à caracterização físico-química foram satisfatórios se comparado com os resultados encontrados na literatura conforme descrito anteriormente.

Quanto a melhor porcentagem de catalisador lama vermelha, a princípio, os dados preliminares indicam um comportamento inverso do ocorrido com o carbonato de sódio, uma vez que o melhor resultado fora alcançado com 5 % de lama vermelha. Esta afirmativa é corroborada principalmente pelo parâmetro índice de acidez o qual correspondeu a 3 mg KOH/g de óleo, além de atender aos valores dos parâmetros densidade e viscosidade cinemática estabelecidos pela resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 para o diesel derivado do petróleo, os quais devem possuir

valores no que tange a classificação S10 entre 0,82 – 0,85 g/cm³ e 2 – 4,5 CSt respectivamente.

A Figura 6.51 mostra alguns dos resultados referentes à caracterização físico-química das reações realizadas com óleo de palma e lama vermelha em escala piloto.

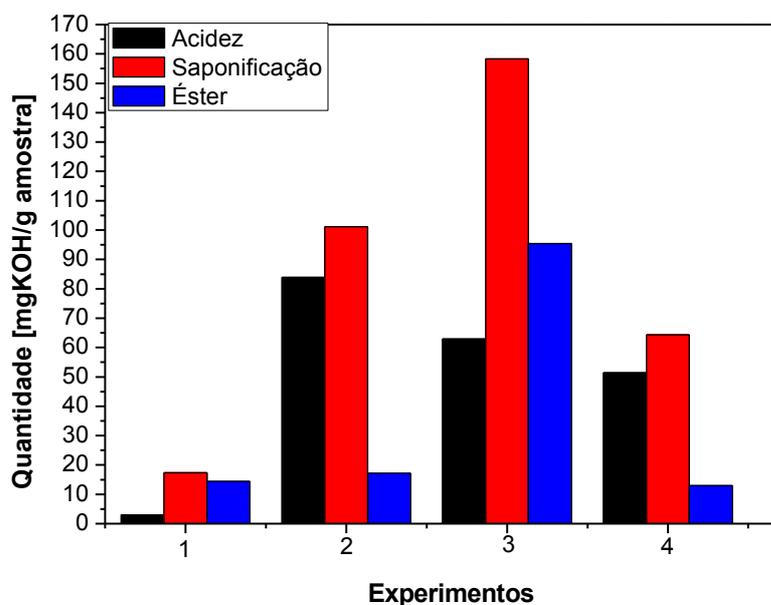


Figura 6. 51 - Análise da qualidade de PLO obtido a partir do óleo de palma: 1 – Palma bruto LV (5 %); 2 – Palma bruto LV (10 %); 3 – Palma bruto LV (15 %) e 4 – Palma bruto LV (20%).

6.3.3.3 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho de PLOS Produzidos em Escala Piloto.

Neste item serão mostrados os espectros de infravermelho dos biocombustíveis produzidos (PLOS) em escala piloto. O objetivo da realização desta análise é determinar de forma qualitativa a composição dos PLOS produzidos, mediante a presença de grupos funcionais que caracterizam os produtos obtidos após uma reação de craqueamento, os quais são: hidrocarbonetos saturados ou parafínicos, olefínicos ou cetenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e aromáticos. A Figuras 6.52 e 6.53 ilustram os espectros dos PLOs obtidos a partir dos óleos de palma bruto e palma residual catalisados com carbonato de sódio virgem e recuperado, assim como pela lama vermelha.

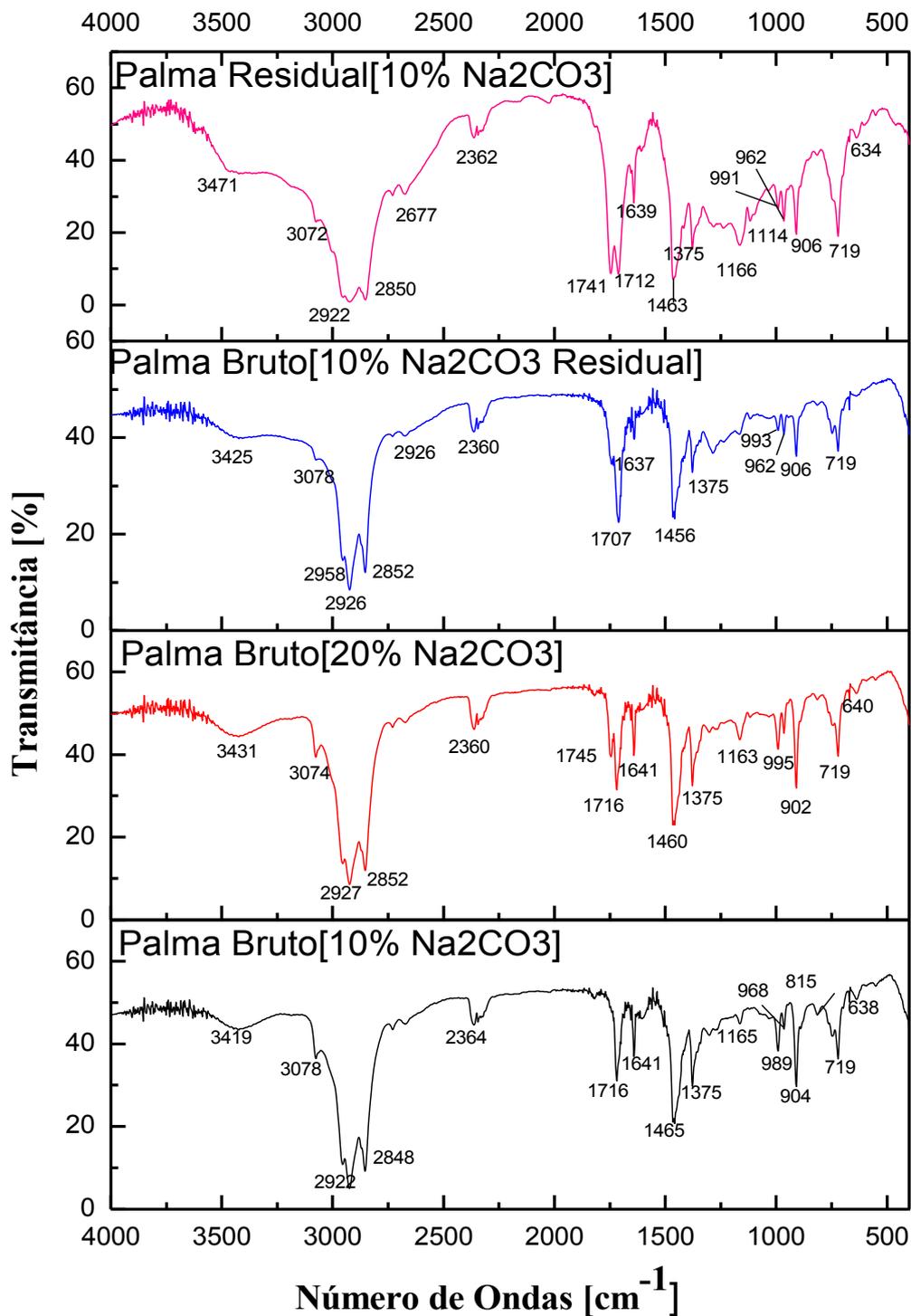


Figura 6. 52 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma e residual, catalisados por carbonato de sódio virgem e recuperado.

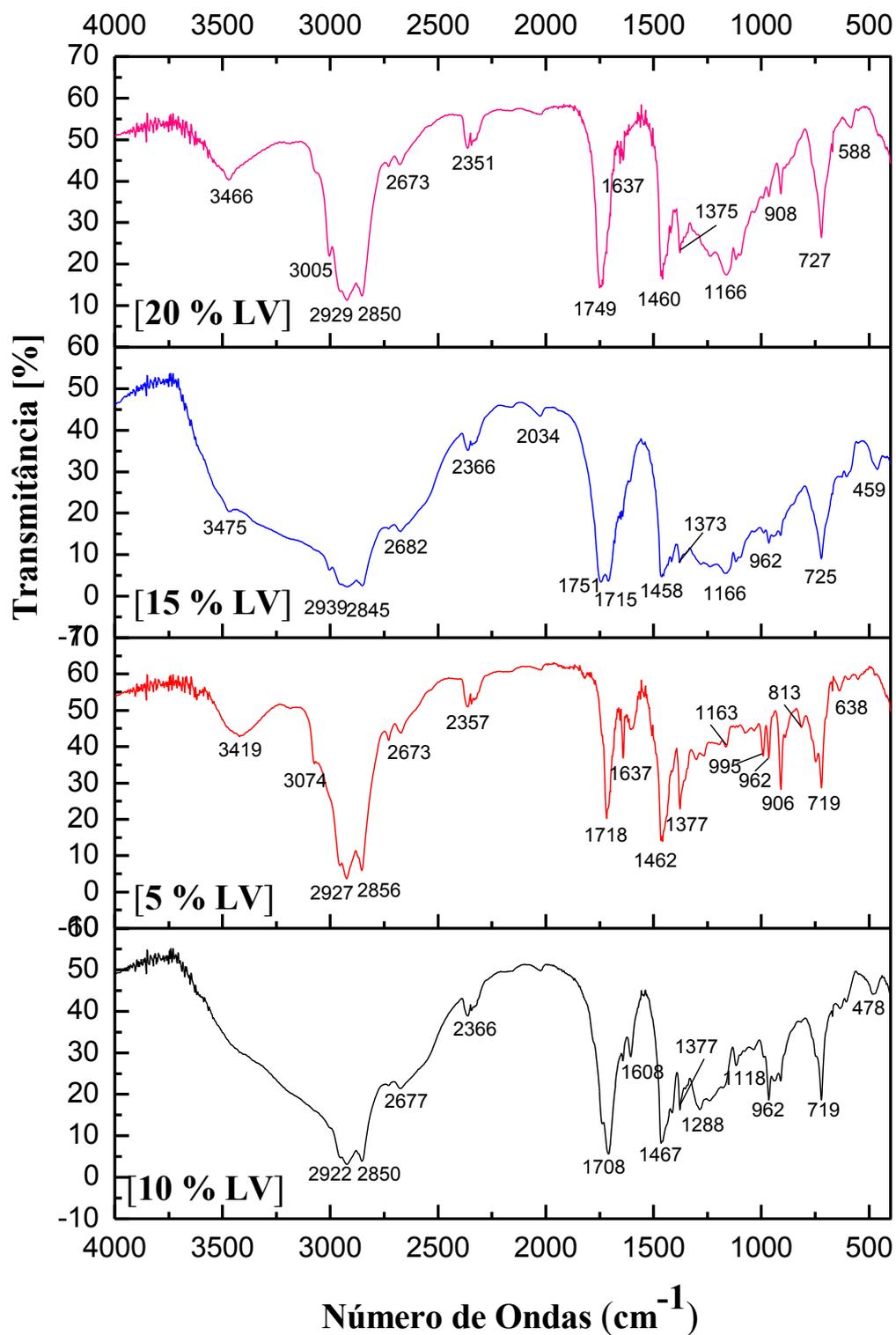


Figura 6. 53 - Espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma bruto e catalisador lama vermelha.

Ao analisar os espectros de infravermelho dos PLOs produzidos a partir do óleo de palma residual e bruto, com a utilização de carbonato de sódio virgem e recuperado, pode-se inferir que estes refletem com a absorção das bandas identificadas, os resultados das análises físico-químicas, principalmente no que tange a acidez, uma vez que os PLOs obtidos a partir do óleo de palma bruto, catalisado com carbonato de sódio recuperado, e pelo óleo de palma residual catalisado com carbonato de sódio virgem, apresentaram índices de acidez maiores que os demais experimentos mostrados na Figura 6.52. Além destes apresentarem um índice de acidez elevado estes também apresentaram bandas características desta função como a banda 1712 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de C=O de dímeros de ácidos alifáticos saturados

Quanto à comparação dos espectros de infravermelho das matérias primas com os espectros dos PLOs, pode-se ressaltar que, em virtude do deslocamento ou desaparecimento de algumas bandas, principalmente daquelas correspondentes a ésteres de triglicerídeos, como bandas de O-C-C referente a ésteres de álcoois primários as quais ocorrem entre 1164 a 1031 cm^{-1} , assim como as de ésteres de álcoois secundários que ocorre mais ou menos em 1100 cm^{-1} . Além destas mencionadas anteriormente as bandas entre 1734 e 1751 , as quais correspondem à presença de ésteres alifáticos saturados que ocorrem entre 1750 e 1735 cm^{-1} . Com isso o surgimento de bandas como 1375 , 1707 , 17012 , e 1716 cm^{-1} , correspondentes a funções de ácidos carboxílicos, cetonas e hidrocarbonetos, corroborando a quebra das moléculas de triglicerídeos e formação de compostos oxigenados e não oxigenados

Quanto a comparação dos espectros de infravermelho dos PLOs obtidos com 10 e 20 % de carbonato de sódio virgem, a partir do óleo de palma bruto. Observou-se que estes apresentaram bandas muito semelhantes, corroborando a afirmação que, ambos experimentos com porcentagens de 10 e 20 % tiveram êxito no processo de craqueamento do óleo de palma. Fato este corroborado pelo baixo valor do índice de acidez e presença de bandas características de hidrocarbonetos saturados, como as bandas características de vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a estas está à presença da banda 1375 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila, o que corrobora ainda mais a presença de alcanos saturados nos PLOs produzidos.

Quanto aos espectros de infravermelho dos PLOs obtidos a partir das reações catalisadas com lama vermelha, pode-se inferir que estes em virtude do elevado índice

de acidez, conforme constatado em análise laboratorial e por apresentaram bandas correspondentes a grupos funcionais de ácidos carboxílicos, como absorção de deformação axial de O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos intensa e larga, na faixa de 3300 a 2500 cm^{-1} , associada à presença das bandas de 1706 e 1.712 cm^{-1} , as quais encontra-se no intervalo de 1.706 a 1720 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axial de C=O de dímeros de ácidos alifáticos saturados, além de apresentarem bandas que correspondem a ésteres de triglicerídeos como a de 1745 cm^{-1} , sugerindo, desta forma, que a reação se mostrou incompleta. Sendo esta última informação corroborada pela complexidade operacional ocorrida durante os experimentos.

Ao comparar a eficiência dos dois catalisadores (carbonato de sódio e lama vermelha). Pode-se inferir que é nítida e notória a superioridade do catalisador carbonato de sódio, uma vez que o mesmo apresentou melhores resultados, seja em relação as propriedades físico-químicas ou composicional, representada pelas bandas presentes em cada amostra. Porém, deve-se ressaltar que os estudos desenvolvidos com o catalisador lama vermelha são estudos preliminares ou iniciais, os quais devem sofrer ajustes futuros, uma vez que apesar de não ter apresentado valores considerados muito bons, a lama vermelha dentro de um cenário analítico discursivo apresentou uma potencialidade catalítica para a rota tecnológica de craqueamento de triglicerídeos.

6.3.3.4 - Estudo do Comportamento Reacional em Função do Parâmetro Tempo de Craqueamento, Durante os Experimentos em Escala Piloto.

Neste item serão abordados dados referentes a três experimentos executados na Unidade Piloto de Craqueamento, os quais correspondem ao estudo do comportamento reacional em função do parâmetro tempo, durante o processo de produção de PLOs. Onde as reações escolhidas para ilustrar o comportamento reacional durante um determinado intervalo de tempo são: duas reações de craqueamento termocatalítico com 10 e 20 % de carbonato de sódio virgem como catalisador e outra reação a qual foi utilizado carbonato de sódio recuperado na porcentagem de 10 %, conforme mostrado nas Tabelas 6.17; 6.18 e 6.19.

Tabela 6.17 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 10% de carbonato de sódio, em escala piloto.

Propriedades	Tempo					
	10	20	30	40	50	60
Densidade g/cm ³	0,84	0,83	0,82	0,81	0,81	0,80
Viscosidade cSt	5,54	5,88	4,60	2,75	2,53	2,07
Índice de acidez mg KOH/g	112,86	105,1	4,27	2,98	0,94	0,58
Índice de saponificação mg	190,58	221,8	81,8	22,4	22,2	20,3
Índice de refração	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,46
Ponto de fulgor °C	32,00	30,00	26,00	30,0	26,20	26,3
Corrosividade	1A	1A	1A	1A	1A	1A

Fonte: Autor

Ao analisar a Tabela 6.17, a qual mostra o comportamento reacional em função do tempo de reação, referente ao experimento de craqueamento com óleo de palma bruto utilizando-se carbonato de sódio virgem a 10 % em massa como catalisador. Pode-se inferir que, mediante as condições operacionais adotadas, o comportamento observado no que tange as propriedades físico-químicas, densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de saponificação, estas mostram que: à medida que o tempo de residência aumenta dentro do reator de leito agitado, cuja reação de craqueamento foi catalisada pelo carbonato de sódio a 10 %, estas propriedades vão sofrendo um decréscimo no seu valor de referência Figuras 6.54 e 6.55, sendo cada uma com sua especificidade. Por exemplo, as propriedades densidade e viscosidade cinemática, sofrem esse decréscimo em virtude da quebra das moléculas ou diminuição da massa molecular da matéria prima, neste caso do óleo de palma bruto, o qual inicialmente apresentava os respectivos valores, 0,90 g/cm³ e 48,05 cSt, e após dez minutos de craqueamento a partir do início da quebra das moléculas já pode-se observar uma diminuição significativa destas propriedades, as quais passaram a corresponder a 0,84 g/cm³ e 5,54 cSt. Fato este que mostra a rapidez no que condizem as transformações sofridas pela matéria prima durante a reação de craqueamento termocatalítico, catalisada pelo carbonato de sódio virgem.

Quanto à especificidade ocorrida com os índices de acidez e saponificação, os quais possuem uma relação analítica. Foi observado que, após os dez primeiros minutos, com a quebra das moléculas do óleo de palma e subsequentemente formação de compostos com predominância de carboxilas, estes índices inicialmente sofreram um

aumento variando de 4,80 mg KOH/g de óleo para 112,86 mg KOH/g de óleo, no que tange ao índice de acidez, e uma variação de 179,40 mg KOH/g de óleo para 190,58 mg KOH/g de óleo, no que tange ao índice de saponificação. O índice de saponificação ainda apresentou um aumento contínuo até um período reacional de vinte minutos (20 min), sofrendo em seguida um decréscimo. Isso se deve a formação inicial de ácidos carboxílicos ligados e de menor peso molecular, devido à intensa reação de craqueamento primário, a qual corresponde à quebra molecular e não a reação secundária, a qual corresponde à desoxigenação destas novas moléculas. Sendo esta última reação, intensificada a partir do tempo de residência de trinta minutos (30 min). Fato este corroborado pela análise do comportamento segundo a propriedade índice de acidez.

Conforme discussão anterior, quanto ao comportamento do índice de acidez, é notório a diminuição desta propriedade após um período de residência de trinta minutos (30 min), tempo necessário para a intensificação da ação do carbonato de sódio virgem, no que tange a desoxigenação das novas moléculas formadas após o craqueamento primário. Pode-se ressaltar que a ação catalítica do carbonato de sódio virgem, em um intervalo de dez minutos reduziu de forma significativa o índice de acidez durante a reação, passando de 105,1 mg KOH/g de óleo para 4,27 mg KOH/g de óleo, o que corrobora a eficiência catalítica de desoxigenação deste catalisador.

Quanto aos demais parâmetros, estes não sofreram modificações significativas durante o tempo de residência dentro do reator. Porém pode-se ressaltar quanto ao ponto de fulgor, este sofreu um decréscimo, além de apresentar baixos valores, o que corrobora a presença de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

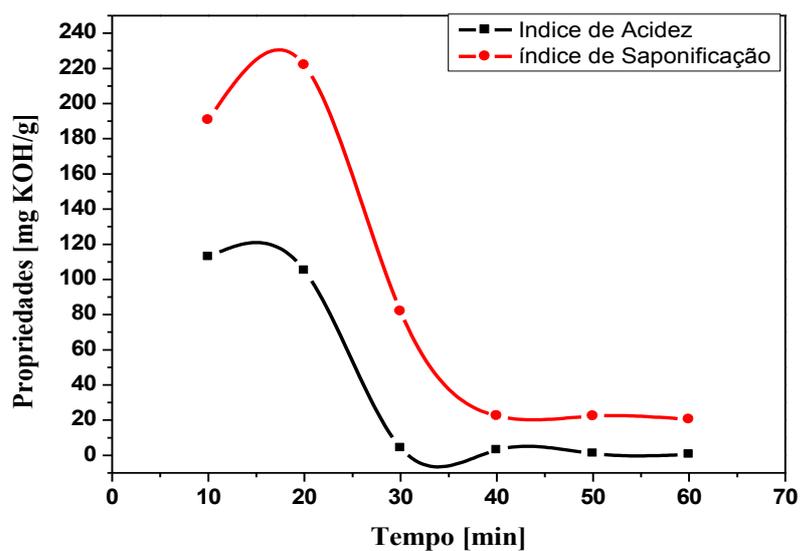


Figura 6. 54 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 virgem a 10 % mm.

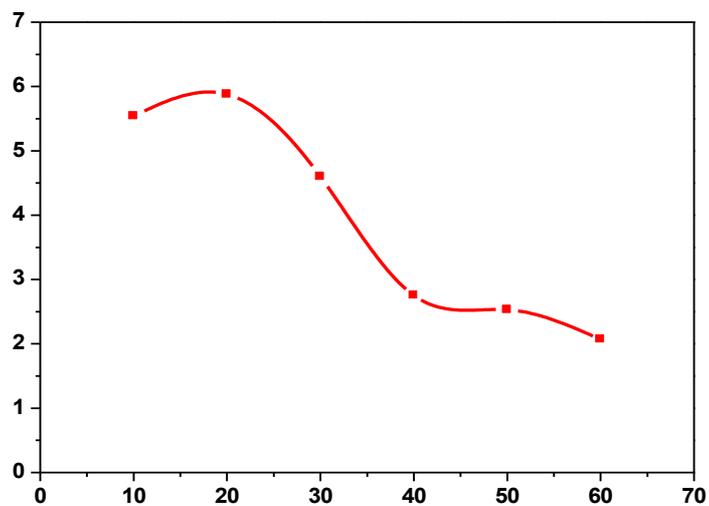


Figura 6. 55 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 virgem a 10 % mm.

Tabela 6.18 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 20% de carbonato de sódio virgem, em escala piloto.

Propriedades	Tempo					
	10	20	30	40	50	60
Densidade g/cm ³	0,89	1,17	0,82	0,82	0,82	0,82
Viscosidade cSt	42,09	7,61	1,82	1,95	2,05	1,94
Índice de acidez mg KOH/g	0,94	1,42	1,50	0,96	1,01	0,98
Índice de saponificação mg KOH/g	179,40	23,97	54,97	12,68	15,28	11,83
Índice de refração -	1,46	1,42	1,44	1,44	1,45	1,45
Pontor de fulgor °C	*	70,00	74,30	76,40	72,00	72,40
Corrosividade -	*	1A	1A	1A	1A	1A

Fonte: Autor.

A Tabela 6.18, a qual mostra o comportamento reacional em função do tempo de reação, referente ao experimento de craqueamento com óleo de palma bruto utilizando-se carbonato de sódio virgem a 20 % em massa como catalisador. Mediante as condições operacionais adotadas, o comportamento observado no que tange as propriedades físico-químicas, densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de saponificação, seguiram o mesmo perfil de comportamento descrito na reação anterior, ou seja, à medida que o tempo de residência aumentou dentro do reator de leito agitado, estas propriedades sofreram um decréscimo no seu valor de referência Figuras 6.56 e 6.57. Porém diferentemente do ocorrido com a reação de craqueamento com 10 % de carbonato de sódio, com a elevação da porcentagem deste para 20 %, observou-se uma ação catalítica imediata após os dez minutos iniciais, principalmente no que tange a reação secundária de desoxigenação.

Nesta reação foi observado que as propriedades densidade, viscosidade cinemática e índice de saponificação, apresentaram valores considerados altos. E ao correlacionar estes dados com o valor obtido pelo índice de acidez, assim como pelo valor do ponto de fulgor. Pode-se inferir que, nos dez minutos iniciais ocorreu uma intensa reação de craqueamento ou quebra das moléculas, o que pode ter gerado, compostos constituídos de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, assim como a formação de compostos pertencente à função carboxila, dedução esta corroborada pelos valores obtidos de 0,89 g/cm³, 42, 09 cSt e 179,40 mg KOH/g de óleo, correspondentes as propriedades densidade, viscosidade cinemática e saponificação respectivamente.

Pode-se ressaltar ainda quanto ao comportamento da propriedade índice de saponificação que, diferentemente do ocorrido com a reação de craqueamento, a qual utilizou 10 % de carbonato de sódio, onde nesta, este índice apenas começou a sofrer um decréscimo significativo após 40 minutos de reação. Verificou-se que, na reação de craqueamento termocatalítico com 20 % de carbonato de sódio virgem, foram necessários apenas 20 minutos para ocorrer à diminuição deste índice, o que corrobora a desoxigenação não apenas dos ácidos graxos livres, quanto a desoxigenação dos ácidos graxos ligados, obtendo desta forma a produção de hidrocarboneto e maximizando o rendimento de frações de compostos semelhantes aos derivados do petróleo (gasolina, querosene, gasóleo leve e gasóleo pesado), conforme comprovado pelas análises de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa, as quais estão descritas no item 6.3.4.5.

Quanto à propriedade índice de acidez, conforme mostrado na Tabela 6.18, esta sofreu uma influência direta e imediata devido à elevação da porcentagem de catalisador (carbonato de sódio), uma vez que a alíquota, correspondente a amostra dos 10 minutos iniciais de reação, assim como as subsequentes a esta, apresentaram valores significativamente reduzidos se compara com a reação anterior, a qual utilizou apenas 10 % de carbonato de sódio, cujo valor para o tempo de 10 minutos, no que tange a esta reação correspondeu a 112,86 mg KOH/g de óleo bem diferente do valor corresponde a 10 minutos iniciais para a reação com 20 %, a qual apresentou um valor de 0,94 mg KOH/g de óleo, corroborando desta forma a eficiência do carbonato de sódio nesta porcentagem trabalha em relação a reação de desoxigenação do PLO produzido.

Quanto ao parâmetro ponto de fulgor, no que tange a reação de craqueamento com 20 % de carbonato de sódio, este se manteve com valores satisfatórios em todos os intervalos de tempo analisados, ou seja, diferentemente da reação com 10 % de catalisador (Na_2CO_3), as alíquotas apresentaram-se sempre com ponto de fulgor superior a 70 °C, valor acima do mínimo estabelecido pela resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 para o diesel derivado do petróleo, a qual estabelece um valor mínimo de 38 °C no que tange a classificação S10, isto fazendo uma relação para este produto comercializado.

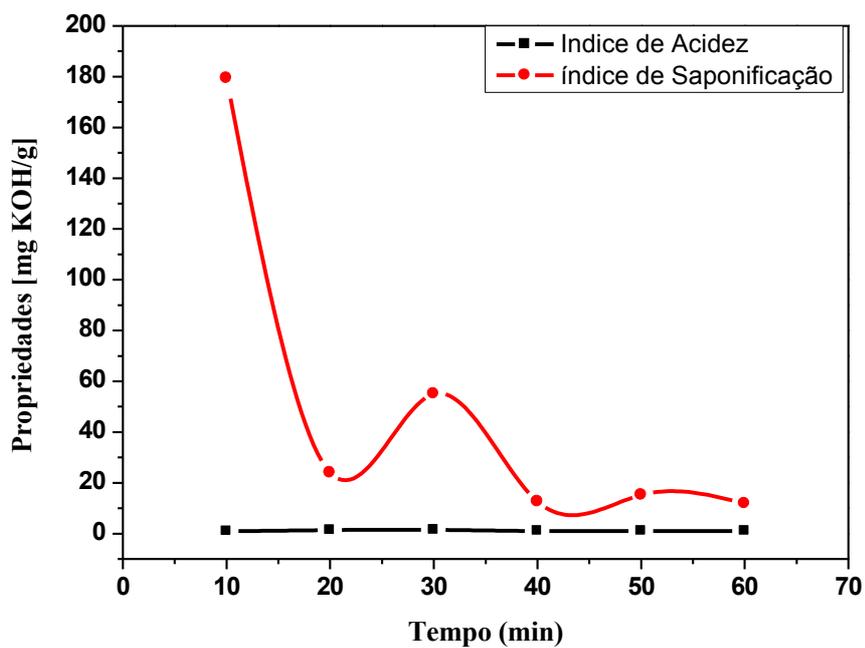


Figura 6. 56 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 virgem a 20 % mm.

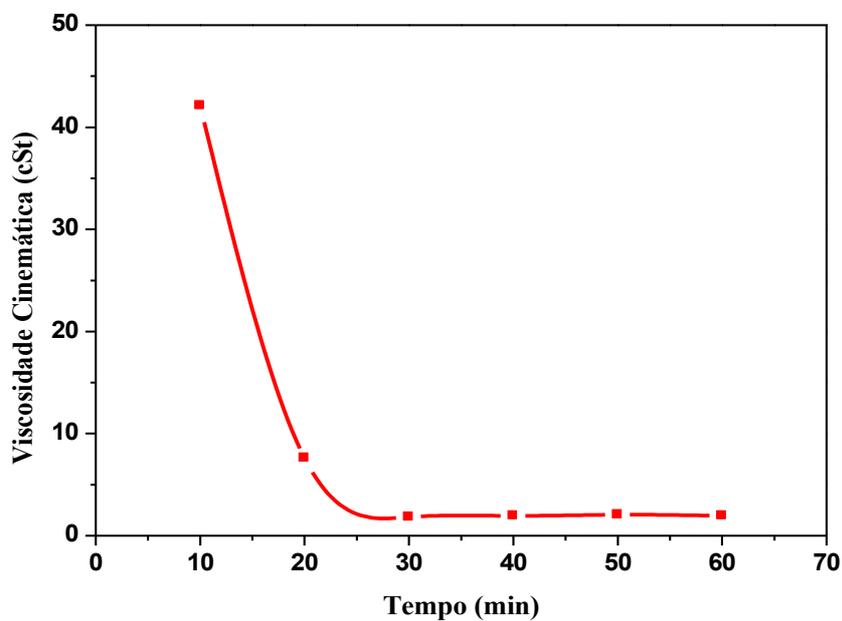


Figura 6. 57 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 virgem a 20 % mm.

Tabela 6.19 - Caracterização físico-química das alíquotas de PLO obtido com 10% de carbonato de sódio recuperado, em escala piloto.

Propriedades	Tempo					
	10	20	30	40	50	60
Densidade g/cm ³	0,92	0,89	0,87	0,87	0,86	0,86
Viscosidade cSt	14,46	10,73	5,10	3,84	3,00	2,58
Índice de acidez mg KOH/g	102,04	110,43	0,94	1,92	1,50	1,00
Índice de saponificação mg KOH/g	160,43	106,87	13,92	29,25	28,11	33,86
Índice de refração -	1,44	1,45	1,46	1,45	1,45	1,45
Pontor de fulgor °C	*	*	*	*	*	114,00
Corrosividade -	*	1A	1A	1A	1A	1A

Fonte: Autor. * Dados não determinados.

Ao analisar a Tabela 6.19, a qual mostra o comportamento reacional em função do tempo de reação, referente ao experimento de craqueamento com óleo de palma bruto utilizando-se carbonato de sódio recuperado, com 10 % em massa como catalisador. Pode-se inferir que, o comportamento observado no que tange as propriedades físico-químicas, densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de saponificação, estas seguiram o mesmo comportamento demonstrado pelas duas reações citadas anteriormente com carbonato de sódio virgem nas porcentagens de 10 e 20 % de catalisador, ou seja, com aumentando o tempo de residência dentro do reator de leito agitado, estas propriedades sofreram um decréscimo Figuras 6.58 e 5.59.

Pode-se ressaltar quanta a esta reação, a qual utilizou carbonato de sódio recuperado, cujo objetivo foi estudar a reutilização deste catalisador em bateladas consecutivas de produção, que, apesar da reutilização deste catalisador, os resultados, no que tange as análises de característica físico-química do PLO produzido, foram semelhantes, assim como o comportamento reacional. Dentre as semelhanças observadas estão, o comportamento quanto as propriedades índice de acidez e saponificação, os quais permaneceram elevados até o período de 20 minutos após o início da quebra das moléculas do óleo de palma bruto, ocorrendo em seguida um considerável decréscimo destas propriedades.

Pode-se ressaltar também quanto a comparação da eficiência do catalisador carbonato de sódio virgem com o catalisador carbonato de sódio recuperado, ambos na porcentagem de 10 %, que, diferentemente da reação com carbonato de sódio virgem, no que tange a propriedade viscosidade cinemática, a qual apresentou valores

considerados baixos, desde o início da quebra das molécula, comportamento este não observado na reação dom carbonato de sódio recuperado, na qual observou-se uma diminuição desta propriedade apenas após trinta minutos desde o início da quebra das moléculas do óleo em estudo. Este atraso na diminuição da viscosidade pode ser relacionado à diminuição da eficiência do catalisador mediante a impregnação de material residual (coque) no mesmo, ocasionando um aumento temporal para a ação catalítica do catalisador recuperado. Fato este, que de um modo geral não implicou na reação secundária de desoxigenação das alíquotas subsequentes de PLO produzido, uma vez que conforme mostrado na Tabela 6.19, a propriedade índice de acidez apresentou valores considerados baixos após 30 minutos do início da quebra das moléculas do óleo de palma bruto.

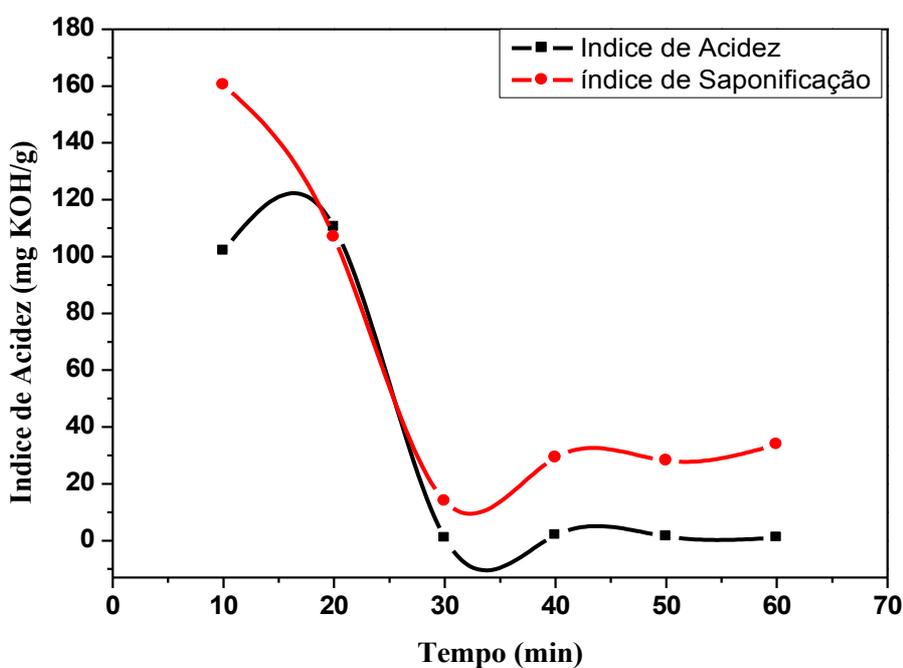


Figura 6. 58 - Gráfico do comportamento das propriedades índice de acidez e saponificação em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 recuperado a 10 % mm.

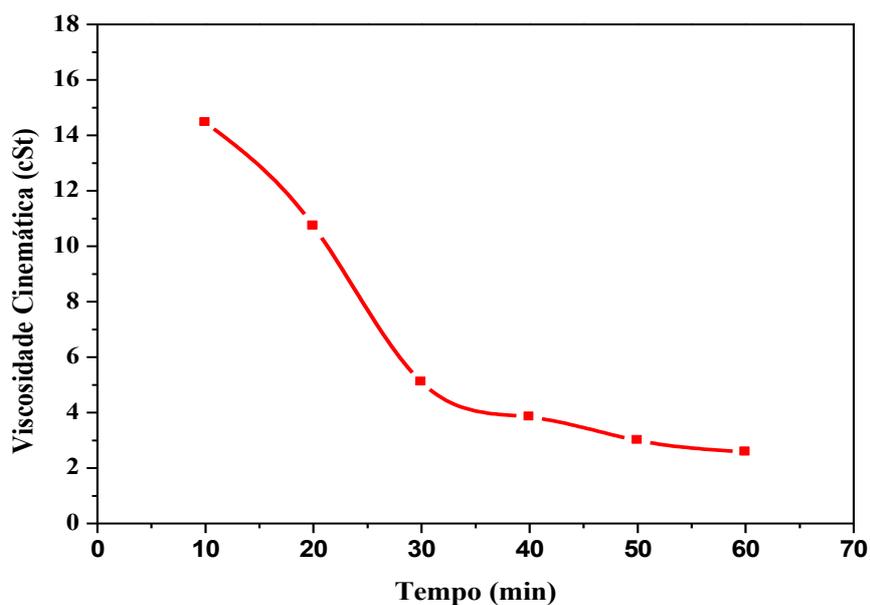


Figura 6. 59 - Gráfico do comportamento da propriedade viscosidade cinemática em função do tempo reacional, correspondente a reação com Na_2CO_3 recuperado a 10 % mm.

6.3.3.4.1 - Resultados das Análises de Espectro na Região do Infravermelho Referente ao Estudo do Comportamento Reacional em Função do Parâmetro Tempo de Craqueamento.

Neste item serão mostrados os espectros de infravermelho de alíquotas referentes ao estudo do comportamento reacional correspondente a reação de craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto catalisada com carbonato de sódio virgem na porcentagem de 10 %. Sendo o objetivo desta análise, investigar a formação de compostos com funções conhecidas, tais como: hidrocarbonetos saturados, insaturados, cíclico e aromático, assim como a presença de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

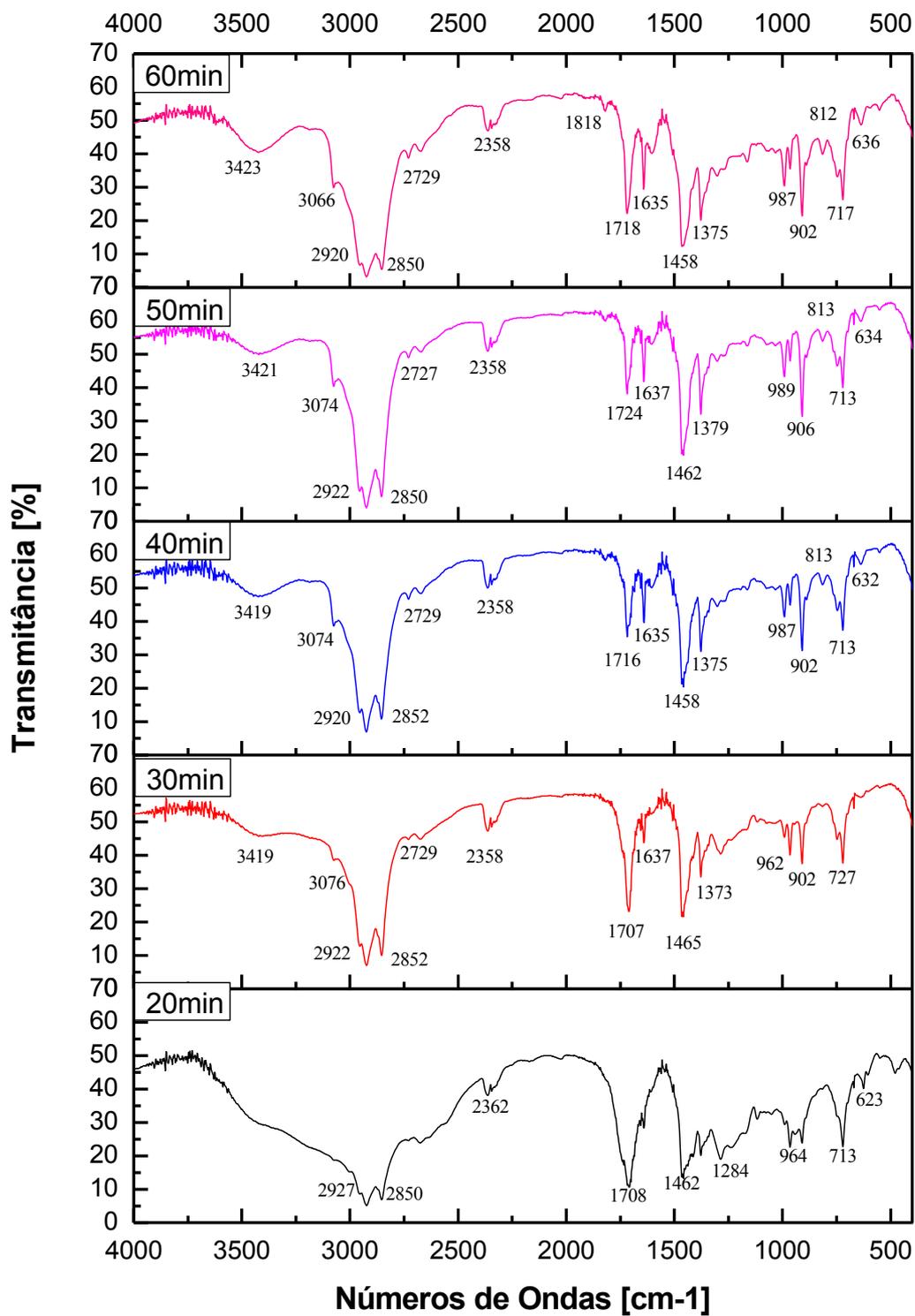


Figura 6. 60 - Espectros de infravermelho das alíquotas de PLO obtidas na reação de craqueamento termocatalítico a partir de óleo de palma bruto e carbonato de sódio virgem a 10 % mm.

Ao analisar os espectros de infravermelho das alíquotas referentes ao estudo do comportamento reacional em função do tempo e da temperatura de craqueamento. Pode-se inferir que, inicialmente até o período de 20 minutos de reação de craqueamento a concentração de ácidos carboxílicos é elevada. Fato este corroborado pela presença de bandas largas na faixa de 3300 a 250 cm^{-1} , associadas a bandas na faixa de 1706 a 1712 cm^{-1} , além da banda de 1284 cm^{-1} . Observou-se também que, à medida que o tempo reacional vai aumentando, as bandas na faixa de 3300 a 250 cm^{-1} , vão ficando cada vez mais estreitas, e simultaneamente ocorre um deslocamento das bandas no sentido da direita para esquerda, ou seja do menor valor para o maior valor, como o desaparecimento da banda de 1284 cm^{-1} e surgimento da banda 1375 cm^{-1} , indicando portanto a formação e simultaneamente a decomposição de compostos oxigenados, e com isso a formação de hidrocarbonetos.

6.3.3.5 Avaliação da Eficiência da Unidade Piloto de Craqueamento Durante os Testes Operacionais.

Baseado nos dados operacionais e de produção, obtidos mediante a realização de reações de craqueamento, as quais foram realizadas na Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/IME/UFPA). Pode-se inferir quanto ao comportamento durante a etapa de operação, assim como sobre a eficiência de produção da unidade piloto no que tange a obtenção de um produto líquido orgânico (PLO) rico em hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados em combustíveis derivados do petróleo. Esta unidade de um modo geral obteve bons resultados no que condiz ao seu objetivo geral, o qual corresponde à produção de biocombustíveis, conforme corroborado no item 6.3.4.5, onde neste são mostrados as faixas de hidrocarbonetos obtidos após processo de craqueamento.

Quanto ao comportamento durante as etapas operacionais de cada reação realizada na Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/IME/UFPA), pode-se ressaltar que, inicialmente nas reações testes, as quais foram realizadas objetivando-se efetuar o start-up operacional da planta piloto, ocorreram algumas falhas, dentre as quais, associadas à resistência material, principalmente no sistema reacional, constituído efetivamente pelo reator craqueador. Esta falha ocasionou vazamento de gases produzidos durante a reação de craqueamento, levando a perda de material (biocombustíveis).

Preliminarmente, supõe-se que este vazamento ocorrerá devido a um rompimento estrutural na parte superior do reator craqueador, gerado pelo aumento de pressão dentro do mesmo, uma vez que, como a reação de craqueamento pode gerar uma quantidade variável de gases condensáveis e não condensáveis ocasionando um sistema turbulento, e desta forma aumentando a pressão interna e subsequentemente forçando a saída destes gases, os quais foram desviados para o compartimento superior, o qual separa o reator craqueador do sistema de agitação, onde neste compartimento estão acondicionados isolantes térmicos (lã de vidro).

Objetivando-se solucionar o problema em questão, procedeu-se a abertura da parte superior do sistema reacional, retirando-se posteriormente todo o material isolante impregnado com material craqueado. Em seguida substituiu-se por uma quantidade proporcional do mesmo tipo de isolante térmico, posteriormente encerrando o reator com solda metálica específica, para evitar vazamentos.

Outra falha ocorrida durante um procedimento experimento foi ocasionada, devido a um defeito no sistema de queima ou combustão, o qual fornece energia térmica para o sistema reacional. A falha ocorrerá devido a um mau funcionamento de uma das duas solenoides responsáveis pelo controle da vazão de gás de queima (butano) no primeiro e no segundo estágio de aquecimento. Devido ao mau funcionamento desta solenoide, houve um impedimento da entrada do gás butano e desta forma impossibilitou o aquecimento do material a ser craqueado.

Visando solucionar este problema, optou-se por deixar apenas um solenoide funcionando e com regulagem manual. Porém o sistema de aquecimento passou a apresentar instabilidade, principalmente no que tange a permanência da temperatura pré-determinada ou temperatura de set-point, cujo valor estabelecido foi de 450 °C.

Quanto aos sistemas de alimentação, controle da planta piloto, sistema de pré-aquecimento, sistema de transporte ou bombeamento de fluidos. Estes apresentaram comportamento estável, constante e sem nenhuma complicação.

Quanto aos sistemas de resfriamento, condensação, coleta de produto craqueado e agitação. Estes não se mostraram eficientes, em virtude de apresentarem falhas, cada um com sua especificidade. O sistema de resfriamento, o qual alimenta um fluido de troca térmica (água) cujo objetivo é resfriar e condensar os gases gerados no processo de craqueamento, os quais passam por dentro do condensador, assim como evitar a passagem de energia térmica para o motor do inversor agitador. Este sistema, em virtude de não ser constituído por um banho ultra termostático com capacidade de

resfriamento do fluido de troca térmica; este não mantinha uma temperatura adequada dentro do sistema, ocasionando desta forma perda de material craqueado na forma de gás, o qual era direcionado juntamente com os gases não condensáveis para a queima dos mesmos.

No que tange ao sistema de coleta ou vaso flash este por apresentar uma dimensão inadequada, mediante a utilização de materiais primas, assim como catalisadores, os quais propiciavam uma elevada formação de gases, associado à ineficiência do sistema de resfriamento, este sistema, sofria um aumento de pressão interna o que levava a perda de material craqueado e a vazamentos. Visando solucionar este problema acoplou-se um sistema de coleta auxiliar, com uma capacidade quatro vezes maior que a capacidade do vaso de coleta contido no projeto original da planta piloto, a qual corresponde a 50 L.

No que tange ao sistema de agitação, em virtude da natureza da reação e consequentemente formação de coque residual, além da inexistência de um raspador. A medida que o tempo reacional aumentava o agitador tornava-se obsoleto, ficando o mesmo envolvido pelo coque residual, o que levava ao desligamento do mesmo.

De um modo geral, apesar da ineficiência de alguns sistemas, e após os ajustes necessários a Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/IME/UFGA), funcionou sem nenhuma complicação, principalmente no que tange a vazamentos de produtos craqueados, possibilitando desta forma a realização de mais de 25 experimentos de craqueamento.

6.3.3.6 Estudo da Elevação de Escala de Produção de Biocombustíveis Sob a Rota Tecnológica de Craqueamento.

Ao analisar a elevação de escala, comparando os dados obtidos na unidade de craqueamento em escala semi-piloto com os dados obtidos na unidade craqueamento em escala piloto. Pode-se inferir que, para reações utilizando-se o mesmo tipo de matéria prima, neste caso, óleo de palma bruto, assim como o mesmo tipo e percentagem de catalisador, neste caso, o carbonato de sódio virgem a 10 %. As reações de craqueamento nas duas unidades (semi-piloto e piloto) apresentaram valores semelhantes conforme mostrado na Figura 6.61.

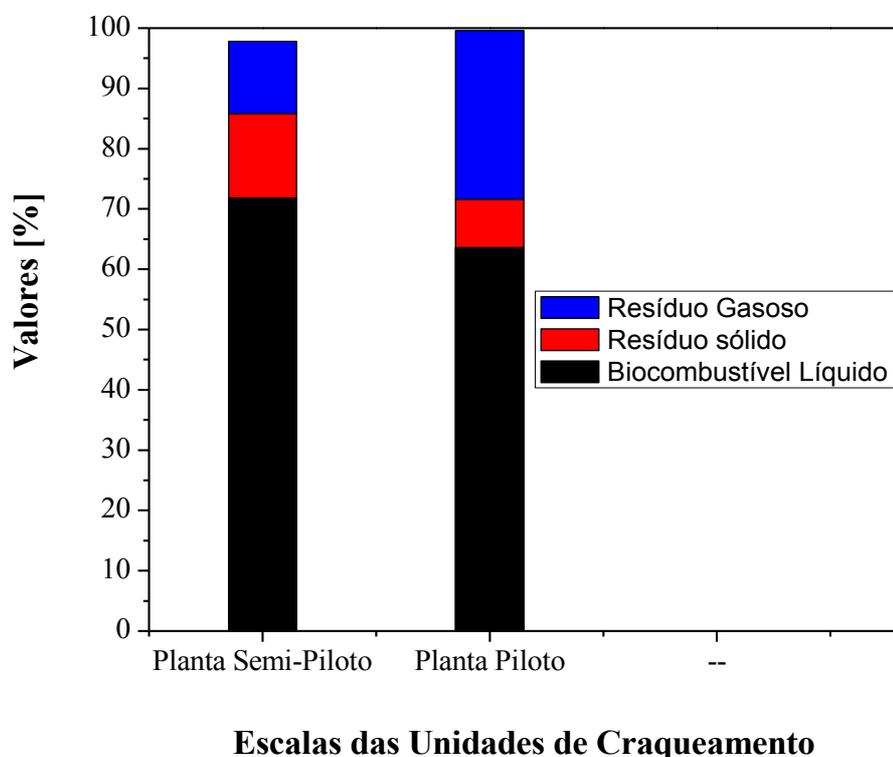


Figura 6. 61 - Gráfico comparativo do desempenho das plantas semi-piloto e piloto.

Ao comparar os dados obtidos nas duas escalas, quanto à geração de subprodutos como os resíduos sólidos e os resíduos gasosos, verificou-se que o experimento na unidade semi-piloto utilizando-se o catalisador carbonato de sódio gerou um percentual maior de resíduos sólidos, do que o experimento em escala piloto, para os mesmo tipo de catalisador, cerca de 14 % para escala semi-piloto e 8 % para escala piloto.

Pode-se ressaltar quanto a este fato que, esta diferença em massa residual sólida se deve ao tipo e potência de aquecimento, uma vez que, na unidade semi-piloto o aquecimento é feito por resistência elétrica, em quanto na unidade piloto o aquecimento é feito por um soprador de ar, o qual é acoplado a um sistema de injeção de combustível (GLP) controlado por um conjunto de solenoides responsáveis pelo acionamento de estágios de queima. Além destes fatores, a possibilidade de uma melhor transferência de

calor dentro do sistema reacional ou da fronteira reator fluido craqueado no interior da planta piloto, pode ter facilitado a queima quase que completa da matéria prima utilizada no procedimento experimental. Pode-se ressaltar ainda que, o comportamento, ou seja, a melhora do desempenho no que tange ao aquecimento da matéria prima, seguiu uma linearidade a medida que se elevou a escala de produção de PLO.

Quanto à geração de gases residuais, pode-se inferir que, a mediada que foi corroborada uma melhora no sistema de aquecimento e conseqüentemente uma queima quase total da matéria prima utilizada no procedimento reacional. É correto afirmar que a possibilidade de elevação na formação de gases residuais para a unidade piloto é real, uma vez que, com a quebra das moléculas da matéria prima em virtude do sistema de queima da planta piloto, somado as conclusões sobre a geração de gases residuais, quanto da utilização do carbonato de sódio na rota de craqueamento em escala de bancada e semi-piloto. Portanto ratifica-se mediante a obtenção dos dados que a unidade piloto de craqueamento gerou uma quantidade de gás residual superior a unidade semi-piloto, correspondendo a 28 % e 12 % respectivamente.

Quanto aos resultados dos parâmetros de processo, temperatura e tempo iniciais de craqueamento, em relação ao aumento de escala. Pode-se concluir que ocorreu uma semelhança no que tange ao parâmetro temperatura inicial de craqueamento, uma vez que os valores obtidos foram próximos sendo 334 °C para a unidade semi-piloto e 318 °C para a unidade piloto, corroborando desta forma que, ao utilizar o carbonato de sódio virgem a 10 % o início da reação será um pouco superior a temperatura de 300 °C.

Porém quando comparado o parâmetro tempo inicial de craqueamento. Observou-se que o fator elevação de escala, influenciou diretamente no tempo de início de reação, principalmente devido à diminuição da taxa de aquecimento, ou alimentação de gás de queima, cujo objetivo foi eliminar a possibilidade de ocorrer vazamento. Isto fez com que o tempo inicial de craqueamento passasse de 20 minutos na unidade semi-piloto para 60 minutos na unidade piloto.

Quanto à qualidade no que tange a caracterização físico-química dos PLOs produzidos na escala semi-piloto, assim como na unidade piloto. Pode-se inferir que ambos os produtos apresentaram valores semelhante e uma boa qualidade, se comparado com os dados encontrados na literatura, principalmente no que tange ao parâmetro índice de acidez, os quais corresponderam a 10,41 para escala semi-piloto e 8,98 para escala piloto. Diferentemente para o índice de saponificação, os valores foram bem distintos sendo 84,98 para a planta semi-piloto e 9,19 para a planta piloto. Deve-se

ressaltar que para um melhor aquecimento certamente a quantidade de ácidos graxos irão diminuir.

De um modo geral foi observado uma boa similaridade ou reprodutibilidade no que tange aos dados obtidos nas três escalas de produção de PLO. Ratificando a possibilidade da concretização do estudo da elevação de escala na produção de PLO.

6.3.4 Testes de Destilação em Escala de Bancada.

Objetivando-se desenvolver o estudo da influência do tipo de destilação, neste caso, destilação simples e destilação fracionada em escala de bancada. Realizou-se experimentos utilizando-se um PLO produzido a partir do processo de craqueamento termocatalítico com óleo de palma bruto como matéria prima e carbonato de sódio a 20 % como catalisador. Tais experimentos geram dados, os quais são mostrados no item

6.3.4.1 - Resultados dos parâmetros de processo.

As Tabelas 6.20 e 6.21 mostram os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos durante a realização dos experimentos de destilação simples e fracionada, realizados em escala de bancada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPA).

Tabela 6.20 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de destilação simples em escala de bancada.

Parâmetros	1ª Batda.	2ª Batda	3ª Batda	4ª Batda
Massa inicial da amostra (g)	611,65	754,99	617,45	668,30
Tempo inicial do processo (h)	16:37	11:55	11:53	12:20
Temperatura inicial do processo (°C)	25	24	27	27
Tempo inicial de destilação(h)	16:54	12:11	12:05	12:34
Temperatura inicial de destilação (°C)	122	103	86	76
Tempo final de destilação (h)	17:50	13:50	13:29	13:46
Temperatura final de processo (°C)	376	408	407	400
Massa destilado (40<T<175°C) (g)	63,46	68,34	36,07	157,27
Massa destilado (175<T<235°C) (g)	104,38	71,94	172,66	118,01
Massa destilado (235<T<305°C) (g)	176,99	164,34	126,36	160,36
Massa destilado (305<T<400°C) (g)	100,20	179,41	175,09	152,57
Massa Produto de fundo (g)	165,31	254,99	105,88	78,96
Massa de Gás NC (g)	1,31	15,97	1,39	1,43
Rendimento (%)	73	64	83	88

Batda: batelada; NC: Não condensável.

Fonte: Autor.

Analisando os dados mostrados na Tabela 6.20, observa-se que, o comportamento em relação ao desempenho em cada experimento de destilação simples foi semelhante no que tange aos parâmetros tempo inicial de destilação, ou seja, o tempo necessário para iniciar o processo de destilação do PLO utilizado nesta etapa da pesquisa. Porém o comportamento referente à temperatura necessária para iniciar o processo de destilação do PLO, sofreu variações consideráveis em relação ao tempo inicial de craqueamento, sendo a menor temperatura 76 °C e a maior temperatura 122 °C. Fato este que pode ser explicado devido à ausência de um controle da taxa de aquecimento, além de uma possível distribuição de forma desigual das frações denominadas leves e pesadas dentro de cada amostra do PLO. Quanto ao rendimento em biocombustíveis, o processo de destilação simples em escala de bancada mostrou-se eficiente, obtendo-se rendimentos elevados, isto se deve a característica do sistema utilizado e principalmente da qualidade do PLO utilizado no processo, o qual apresentou parâmetros físico-químicos considerados diante dos resultados dos demais experimentos realizados no presente estudo, como valores satisfatórios no que tange as normas estabelecidas pela ANP.

A Figura 6.62 mostra os rendimentos nas diversas faixas de produção dos experimentos de destilação simples realizados em escala de bancada.

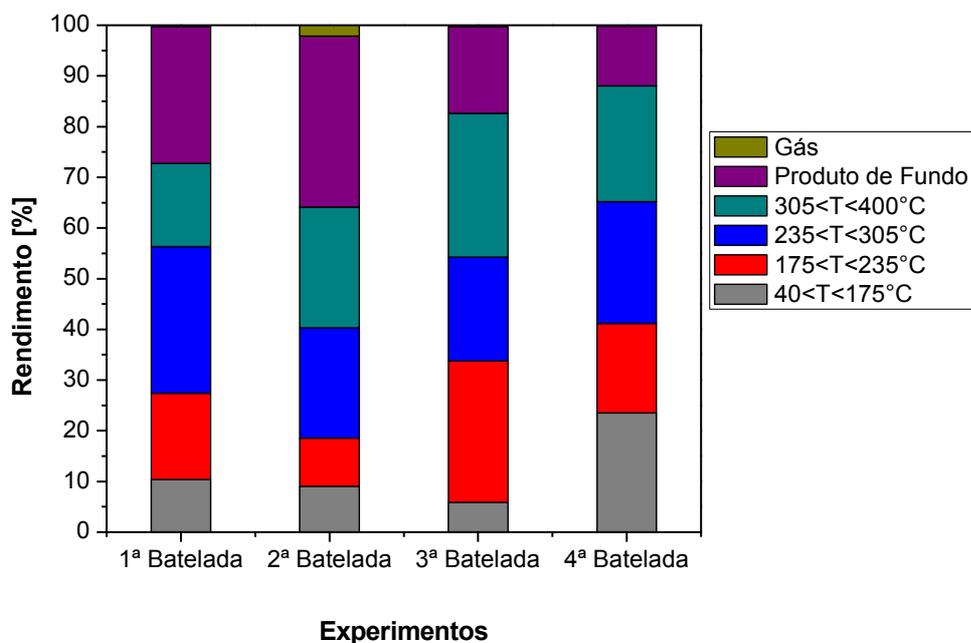


Figura 6. 62 - Gráfico de rendimento dos experimentos de destilação simples em escala de bancada.

Tabela 6.21 - Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos de destilação fracionada em escala de bancada.

Parâmetros	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
	Batda.	Batda	Batda	Batda	Batda
Massa inicial da amostra (g)	633,72	786,67	722,65	615,73	653,37
Tempo inicial do processo (h)	16:37	14:04	16:12	13:04	15:00
Temperatura inicial do processo	27	28	35	30	91
Tempo inicial de destilação(h)	16:48	14:18	16:22	13:18	15:12
Temperatura inicial de destilação	122	130	112	105	102
Tempo final de destilação (h)	17:55-	15:15	17:36	14:43	16:35
Temperatura final de processo (°C)	365	397	400	400	400
Massa destilado (40<T<175°C) (g)	39,82	17,44	33,75	39,39	31,69
Massa destilado (175<T<235°C)	86,59	65,92	185,12	91,46	62,00
Massa destilado (235<T<305°C)	175,47	166,29	190,72	154,64	157,85
Massa destilado (305<T<400°C)	115,67	170,45	226,62	195,31	155,84
Massa de produto de fundo (g)	214,91	366,57	84,79	133,18	208,82
Massa de Gás NC (g)	1,26	0,63	1,65	1,75	37,17
Rendimento (%)	66	53	88	78	62

Batda: batelada; NC: Não condensável.

Fonte: Autor.

Os dados da Tabela 6.21 mostram a estabilidade e reprodutibilidade do comportamento do PLO em relação ao desempenho do processo de destilação fracionada no que tange ao parâmetro tempo inicial de destilação, este possui uma semelhança com o processo de destilação simples. Porém o comportamento referente à temperatura necessária para iniciar o processo de destilação do mesmo, não sofreu variações significativas como no processo anterior sendo a menor temperatura 102 °C e a maior temperatura 130 °C. Quanto ao rendimento em biocombustíveis, o processo de destilação fracionada em escala de bancada mostrou-se menos eficiente, porém com elevados valores de rendimento, o que corrobora que, mesmo com a introdução da coluna de fracionamento do tipo vigreux, a qual continha três estágios ou reentrâncias, os rendimentos ainda apresentaram-se satisfatório. Outro fato, o qual deve-se enfatizar, corresponde ao tempo total de processo, pois o mesmo permaneceu em média uma hora e dez minutos (1h e 10 min), mesmo com a ausência de um controlador da taxa de aquecimento e massas de PLO iniciais diferentes.

A Figura 6.63 mostra os rendimentos nas diversas faixas de produção dos experimentos de destilação fracionada realizados em escala de bancada.

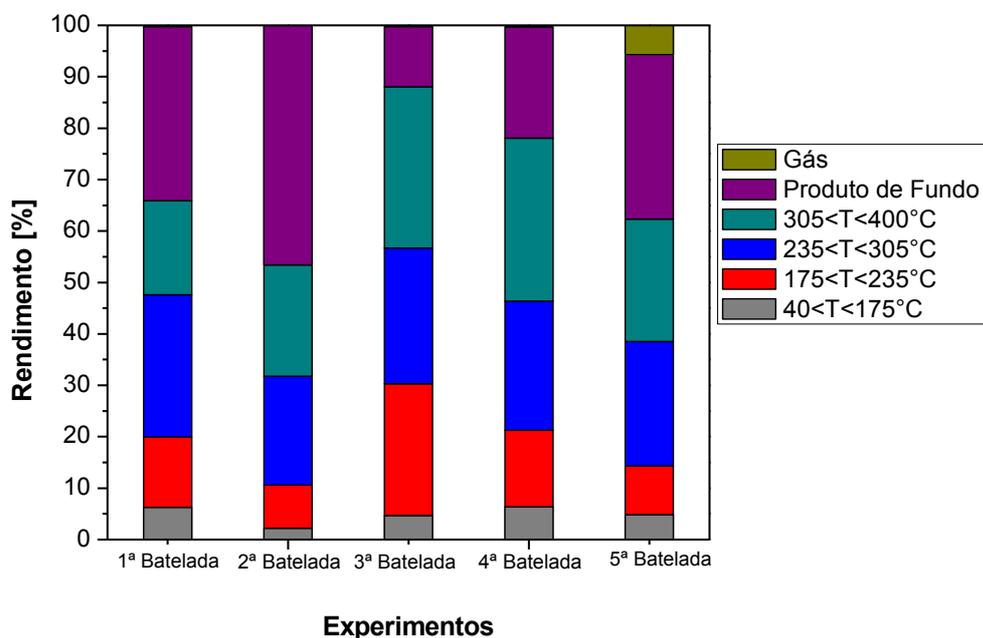


Figura 6. 63 - Gráfico de rendimento dos experimentos de destilação fracionada em escala de bancada.

6.3.4.2 - Propriedades Físico-Químicas.

As Tabelas 6.22 a 6.25 mostram os resultados das análises físico-químicas dos biocombustíveis produzidos em diferentes faixas de destilação após o processo de destilação fracionada realizados em escala de bancada no Laboratório de Processos de Separações Térmica (THERMTEK/UFPA), o qual foi citado anteriormente.

Tabela 6.22 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (40 – 175 °C).

Propriedades	Unidade	Valor Experimental	Valor ANP
Massa específica a 20°C	kg/m ³	690	Anotar
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	0,72	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	2,10	-
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1	1
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	-	-
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	-	-
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	-	-
Índice de acidez	mg KOH/g	1,11	-
Índice de saponificação	mg KOH/g	12,96	-
Índice de refração	-	1,40	-
Índice de éster	mg KOH/g	11,85	-
Teor de AGL	%	-	-
Destilação			
10% vol., recuperados máx.	°C	72,90	65
50% vol., recuperados máx.		102,10	80 - 120
80% vol., recuperados, máx.		138,20	-
90% vol., recuperados máx.		174,50	190
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		214,5	220

Fonte: Autor.

Tabela 6.23 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (175 – 235 °C).

Propriedades	Unidade	Valor Experimental	Valor ANP
Massa específica a 20°C	kg/m ³	750	771,30 – 836,60
Viscosidade a 40°C máx.	mm ² /s	0,76	8
Ponto de fulgor, mín.	°C	3	38
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1	1
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	-	-
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	-	-
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	-	-
Índice de Acidez	mg KOH/g	1,43	0,015
Índice de Saponificação	mg KOH/g	14,29	-
Índice de Refração	-	1,42	-
Índice de Êster	mg KOH/g	12,86	-
Teor de AGL	%	-	-
Destilação			-
10% vol., recuperados máx.	°C	116,10	205,00
50% vol., recuperados		144,60	Anotar
85% vol., recuperados, máx.		190,27	Anotar
90% vol., recuperados		196,80	Anotar
95% vol., recuperados, Max		221,30	Anotar
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		222,30	300

Fonte: Autor.

Tabela 6.24 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (235 – 305 °C).

Propriedades	Unidade	Valor Experimental	Valor ANP
Massa específica a 20°C	kg/m ³	790	820 -880
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	1,48	2 - 5
Ponto de fulgor, mín.	°C	10	38
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1	1
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,020	0,25
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	-	0,05
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	-	Anotar
Índice de Acidez	mg KOH/g	1,68	Anotar
Índice de Saponificação	mg KOH/g	7,93	-
Índice de Refração	-	1,44	-
Índice de Éster	mg KOH/g	6,25	-
Teor de AGL	%	-	-
Destilação			
10% vol., recuperados	°C	186,60	180
50% vol., recuperados		221,80	245 - 310
85% vol., recuperados, máx.		254,44	360 - 370
90% vol., recuperados		259,10	360
95% vol., recuperados, Max		270,30	370
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		278,60	-

Fonte: Autor.

Tabela 6.25 - Propriedades físico-químicas do biocombustível obtido na Faixa de (305 – 400 °C).

Propriedades	Unidade	Valor Experimental	Valor ANP
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820	820 -880
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,51	2 - 5
Ponto de fulgor, mín.	°C	24	38
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, Max	-	1	1
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	-	0,25
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	-	0,05
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	-	Anotar
Índice de Acidez	mg KOH/g	5,70	Anotar
Índice de Saponificação	mg KOH/g	15,80	-
Índice de Refração	-	1,45	-
Índice de Éster	mg KOH/g	10,10	-
Teor de AGL	%	-	-
Destilação			
10% vol., recuperados	°C	260,20	180
50% vol., recuperados		282,30	245 - 310
85% vol., recuperados, máx.		326,57	360 - 370
90% vol., recuperados Max		332,90	360
95% vol., recuperados, Max		353,30	370
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		353,40	-

Fonte: Autor.

Ao analisar a Tabela 6. 22, referente ao biocombustível produzido na faixa de 40 a 175 °C, correspondente a bio-gasolina, pode-se ressaltar que, baseado nos dados referentes aos valores mínimos e máximos especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), principalmente no que tange a destilação destas faixas, os dados experimentais obtidos estão condizentes com as especificações do órgão regulamentador (ANP). Fato este o qual possibilita, mediante a realização de testes mais específicos, e mediante resultados positivos destes, a utilização da bio-gasolina produzida no presente estudo como um combustível para veículos automotores do ciclo Otto.

Quanto a Tabela 6. 23, referente ao biocombustível produzido na faixa de 175 a 235 °C, correspondente a um bio-querosene, pode-se ressaltar que, ao compara-lo com as especificações estabelecidas na resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU

2/12/2009, para querosene derivado de petróleo, mais especificamente querosene de aviação. Este biocombustível no que tange as análises de viscosidade cinemática, corrosividade em lâmina de cobre, assim como nos valores especificados como máximos e mínimos para a recuperação de destilados, encontram-se condizentes com as especificações estabelecidas pelo órgão regulamentador. Diferentemente, as análises massa específica, índice de acidez e ponto de fulgor, estas não atingiram os valores estabelecidos pela ANP. Porém apresentaram valores próximos aos especificados, exceto a análise ponto de fulgor, a qual se encontra muito abaixo da especificação. Isto se deve pela presença de compostos de baixo peso molecular, ausência de um percentual adequado de compostos parafínico normais e aromáticos os quais são responsáveis pelo decréscimo do ponto de fulgor. Fato este corroborado para esta faixa de destilação conforme descrito no item 6.3.4.5, o qual corresponde aos resultados da análise cromatográfica para tal amostra.

Quanto a Tabela 6. 24, referente ao biocombustível produzido na faixa de 235 a 305 °C, correspondente ao diesel leve ou diesel verde, pode-se ressaltar que, ao compara-lo com as especificações estabelecidas na resolução ANP N° 65 de 9/12/2011 – DOU 12/12/2011, para diesel derivado de petróleo. Este biocombustível no que tange as análises corrosividade em lâmina de cobre e resíduo de carbono estão dentro das especificações estabelecidas pela resolução supracitada. Porém em relação as análises massa específica, viscosidade cinemática e ponto de fulgor não atingiram os valores especificado. No entanto apesar de não ter atingido os valores estabelecidos, as análises massa específica e viscosidade cinemáticas alcançaram valore bem próximos a especificação. Quanto a análise de recuperação de destilados esta se mostrou de um modo geral dentro do estabelecido pela ANP.

Ao analisar a Tabela 6. 25, referente ao biocombustível produzido na faixa de 235 a 305 °C, correspondente ao diesel leve ou diesel verde, pode-se ressaltar que, ao compara-lo com as especificações estabelecidas na resolução ANP N° 65 de 9/12/2011 – DOU 12/12/2011, para diesel derivado de petróleo.

6.3.4.3 - Curvas de Destilação das Frações de Hidrocarbonetos.

Objetivando corroborar através de análises físico-químicas e químicas as propriedades, assim como a composição das frações destiladas do experimento, o qual utilizou óleo de palma bruto sob a rota tecnológica de craqueamento termocatalítico

com 20 % de carbonato de sódio virgem. Realizaram-se análises de curvas de destilação e cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa (GCMs), conforme descrito nos itens 6.3.4.3 e 6.3.4.5. Sendo a primeira análise realizada em duas etapas.

Inicialmente, visando determinar as curvas de destilação das frações destiladas nas faixas do diesel leve e do diesel pesado, montou-se um aparato experimental no Laboratório de Processos de separações Térmicas (THERMTEK), conforme descrito no item 4.5.2.7, seguindo os procedimentos operacionais conforme o item 5.7, o qual foi baseado no trabalho desenvolvido por Wiggers (2007).

Após a obtenção dos dados preliminares das curvas de destilação obtidos no THERMTEK/UFPA, e objetivando-se corroborar as mesmas, realizaram-se análises de curvas de destilação no Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LAPAC/UFPA), com base no método ABNT NBR 9619 – destilação à pressão atmosférica, utilizando-se um destilador automático marca TANAKA modelo AD6, conforme descrito no item 4.6.2.7.

As Figuras 6.64 a 6.67 ilustram a comparação dos resultados das curvas de destilação das referentes frações, realizadas nos dois laboratórios supracitados, assim como compara com os valores de destilação segundo a especificação estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, para cada produto.

As Figuras 6.68 e 6.69 ilustram os gráficos das curvas padrões de destilação para os produtos gasolina e diesel, ambos derivados do petróleo.

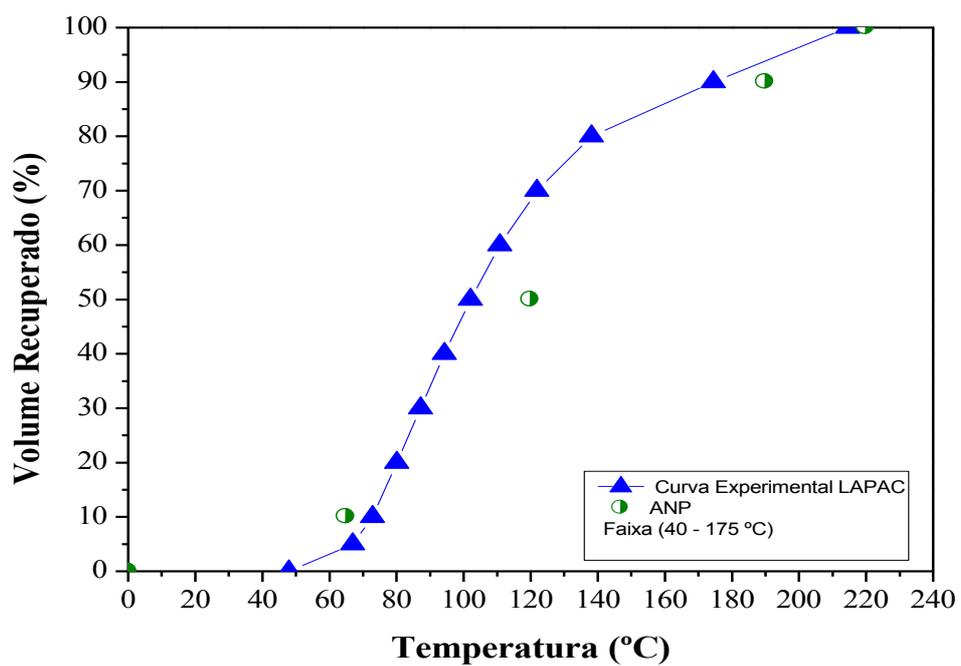


Figura 6. 64 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 40 a 175 °C.

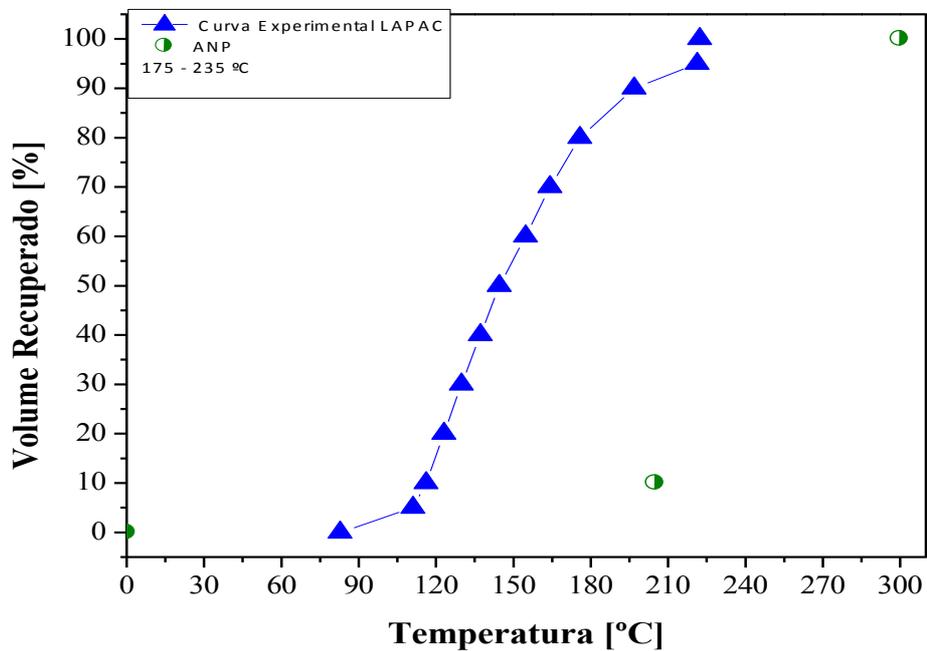


Figura 6. 65 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 175 a 235 °C.

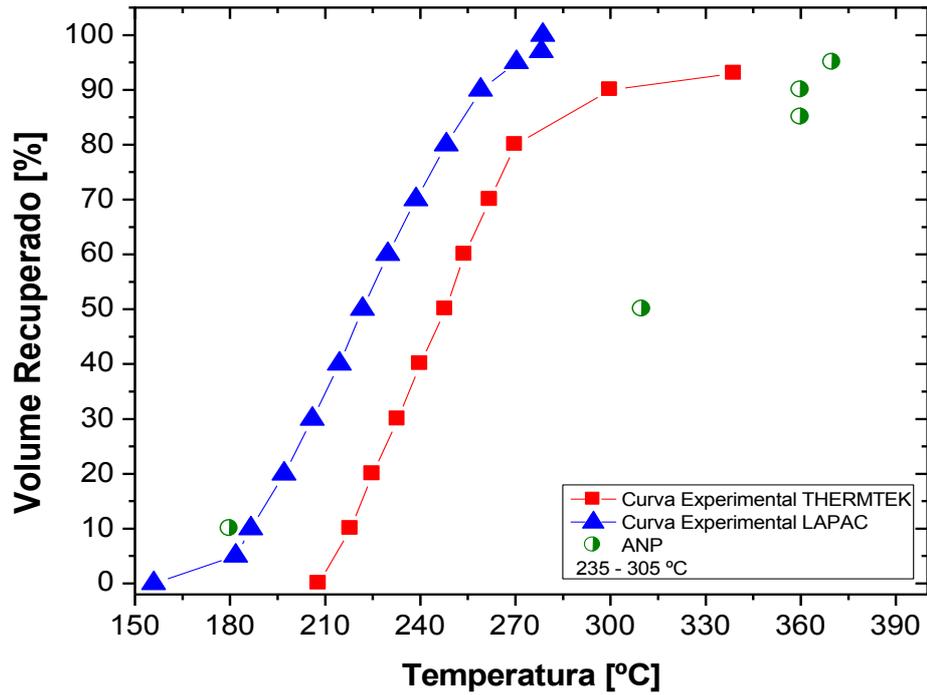


Figura 6.66 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 235 a 305 °C.

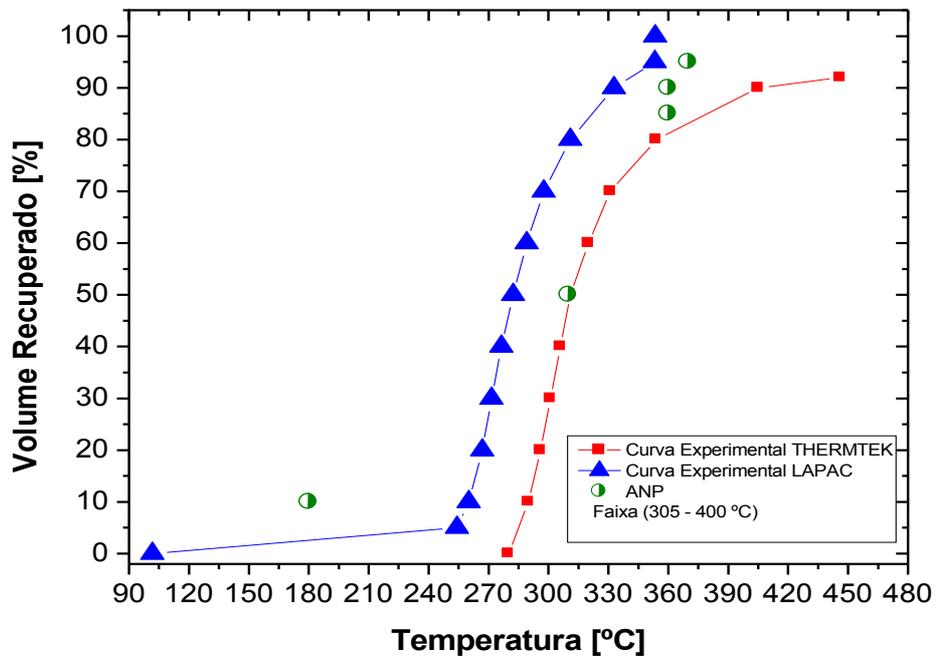


Figura 6.67 - Gráfico da curva de destilação da fração destilada na faixa de 305 a 400 °C.

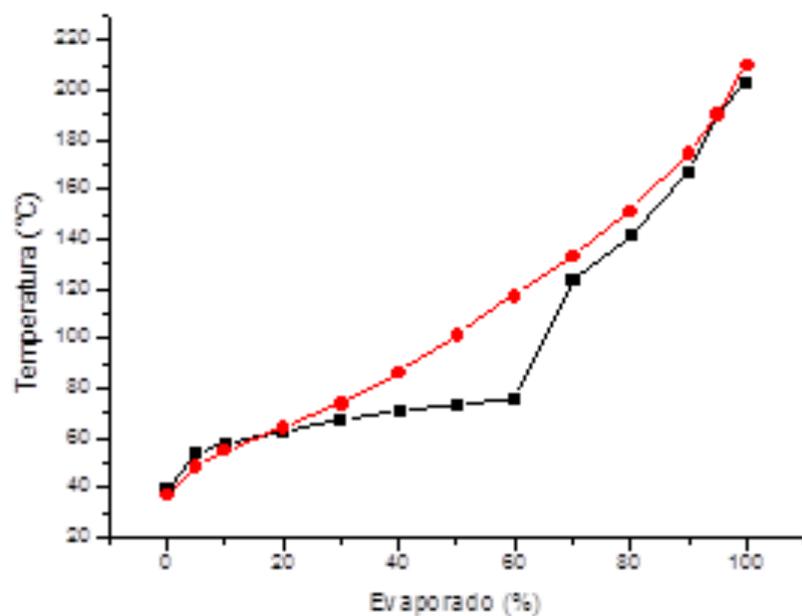


Figura 6.68 - Gráfico da curva de destilação da gasolina derivada do petróleo (vermelho - gasolina sem etanol; preto - gasolina com etanol).

Fonte: Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LAPAC/UFPA)

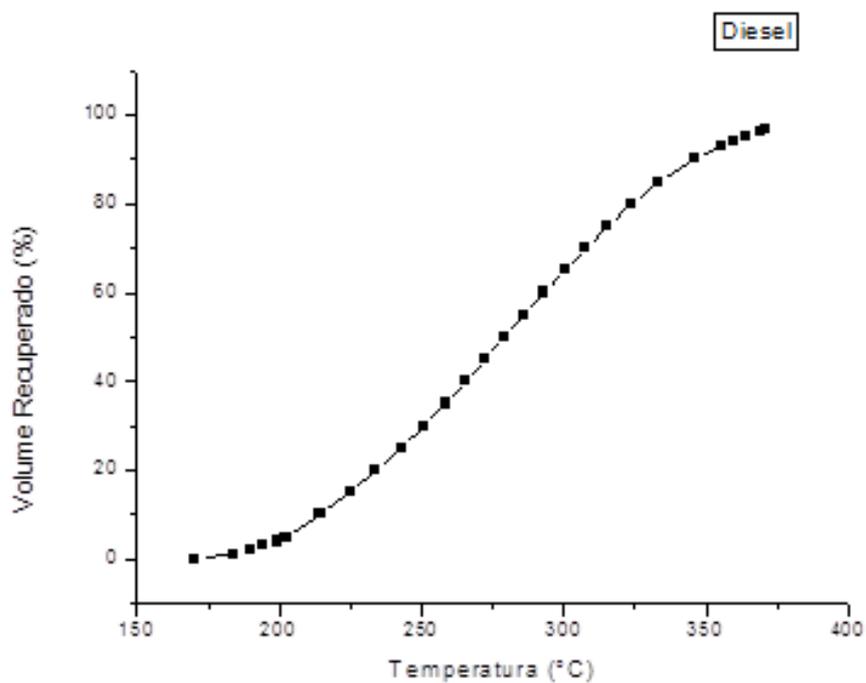


Figura 6.69 - Gráfico da curva de destilação do diesel derivado do petróleo sem biodiesel.

Fonte: Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LAPAC/UFPA).

Ao analisar a Figura 6.64 correspondente a curva de destilação de um produto similar à gasolina (bio-gasolina), e comparando a mesma com a curva padrão (Figura 6.68). Pode-se ressaltar que a bio-gasolina produzida no presente trabalho apresenta uma curva de destilação muito semelhante à curva de destilação padrão, principalmente aos valores referentes à curva de destilação sem a presença do etanol. Observa-se na curva experimental para bio-gasolina que, para o percentual de 10 % de destilado recuperado, a temperatura de destilação encontra-se um pouco superior ao valor padrão, porém para os demais valores como 50 %, 80 %, 90% e 100 % de destilado recuperado, os valores estão condizentes com a curva de destilação padrão, corroborando portanto a eficiência do processo de produção para esta fração de destilado.

Ao analisar a Figura 6.65 correspondente a curva de destilação de um produto similar ao querosene (bio-querosene). Pode-se ressaltar que, o produto obtido ao compara-lo com os valores de destilados recuperados, estabelecidos pela ANP para o querosene de aviação, este não se enquadrou dentre das especificações, uma vez que os baixos valores de temperaturas referentes aos percentuais de destilados recuperados mostram uma elevada presença ainda de compostos de baixo peso molecular, ou hidrocarbonetos de cadeia curta. Fato este, o qual enquadraria o biocombustível produzido como um produto precursor para a produção da biogasolina, uma vez que, apesar de apresentar características como hidrocarbonetos de cadeia curta, este produto (bio-querosene) ainda apresenta temperaturas de destilação elevadas para os percentuais de destilados recuperados, sendo aproximadamente de 120, 145, 175, 195 e 225 °C para os percentuais de 10, 50, 80, 90 e 100 % de destilados recuperados. Diferentemente dos valores encontrados para a bio-gasolina.

Ao analisar a Figura 6.66 correspondente a curva de destilação de um produto similar ao diesel (diesel leve ou diesel verde), e comparando a mesma com a curva padrão (Figura 6.69) para este produto. Pode-se ressaltar que o diesel leve produzido no presente trabalho apresenta uma curva de destilação distinta da curva padrão, uma vez que as temperaturas referentes à percentagem de destilado recuperado são menores para as porcentagens de 10, 50, 80,90 e 100 %. Este fato se deve possivelmente a presença de compostos de baixo peso molecular ou a presença de hidrocarbonetos de cadeia curta. Pode-se enfatizar ainda que, apesar do diesel leve apresentar um volume de destilado recuperado menor, por exemplo na porcentagem de 50 %, para uma temperatura abaixo de 280 °C correspondente a curva de destilação padrão, este produto apresenta temperaturas de destilação elevadas, o que corrobora a presença também de compostos

de alto peso molecular, afirmativa esta, confirmada pela análise de GCMs discutida no item 6.3.4.5. De um modo geral apesar da presença de hidrocarbonetos de cadeia curta na composição do diesel leve, este apresenta um elevado potencial como biocombustível, uma vez que, mediante o direcionamento da aplicabilidade deste produto, o mesmo pode ser submetido a processos secundários ou auxiliares de tratamento, como, a submissão deste a uma nova reação de craqueamento, objetivando-se obter frações semelhantes ao bio-querosene ou até mesmo a bio-gasolina. Além desta alternativa, pode-se incluir um processo ainda mais simples como a re-destilação, objetivando a remoção destes hidrocarbonetos de cadeia curta, e desta forma obtendo-se uma curva de destilação semelhante a do diesel derivado do petróleo. Outra possibilidade corresponde a formação de blends do diesel leve com o diesel pesado, uma vez que, devido este último apresentar uma concentração elevada de hidrocarbonetos de cadeia longa, conforme descrito o item seguinte, esta mistura possibilitaria a elevação das temperaturas de destilação para cada percentagem especificada.

Quanto à curva de destilação mostrada na Figura 6.67, pode-se enfatizar que, conforme informado anteriormente, esta curva referente a diesel pesado, corresponde a uma composição constituída de hidrocarbonetos de cadeia longa, afirmativa este corroborada pela análise de GCMs descrita no item 6.3.4.5. É certo afirmar também que, ao comparar a curva de destilação desta fração experimental (diesel pesado), no que tange ao percentual de volume recuperado em função do parâmetro temperatura, com a curva padrão do diesel (Figura 6.69), é observada uma semelhança entre as curvas, o que indica, que este produto é mais semelhante com o diesel comercial do que o diesel leve também obtido no presente trabalho. Pode-se enfatizar também que, todos os pontos percentuais exceto 10 % de volume recuperado está fora do valor máximo de temperatura de destilação para esta porcentagem, fato este associado a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa os quais apresentam ponto de ebulição superior a 210 °C.

Pode-se ressaltar também que, segundo Santos (2007), o índice de cetano, o qual é uma propriedade que reflete a qualidade do diesel, além de ser diretamente ligada a variáveis como densidade e temperatura de destilação e não necessariamente a quantidade de hidrocarbonetos, de modo que quanto menor a densidade e mais alta a curva de destilação, maior será o índice de cetano. Desta forma no que tange ao diesel pesado material de estudo produzido no presente trabalho, este por apresentar uma baixa

densidade ($0,82 \text{ g/cm}^3$) e elevada curva de destilação como observado na Figura 6.67, possui uma possibilidade considerável de apresentar um elevado valor para índice de cetano. Ainda sobre o trabalho desenvolvido por Santos (2007), o referido autor obteve como melhor resultado experimental no que tange a análise de índice de cetano o valor de 63,03, para um biocombustível com densidade de $0,822 \text{ g/cm}^3$ e temperaturas máximas de destilação de $272,7 \text{ }^\circ\text{C}$ para 50 % de volume recuperado, $307,7 \text{ }^\circ\text{C}$ para 85 % de volume recuperado e $323,1 \text{ }^\circ\text{C}$ para o ponto final de destilação. Em quanto o diesel pesado do presente estudo obteve uma densidade de $0,82 \text{ g/cm}^3$, temperaturas máximas de destilação de $282,3 \text{ }^\circ\text{C}$ para 50 % de volume recuperado, $310,9 \text{ }^\circ\text{C}$ para 80 % de volume recuperado e $353,4 \text{ }^\circ\text{C}$ para o ponto final de destilação.

A Figura 6.70 mostra a comparação agora entre as curvas de destilação obtidas para cada fração destilada nas faixas de $40 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$; $175 - 235 \text{ }^\circ\text{C}$; $235 - 305 \text{ }^\circ\text{C}$ e $305 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, as quais foram previamente estabelecidas.

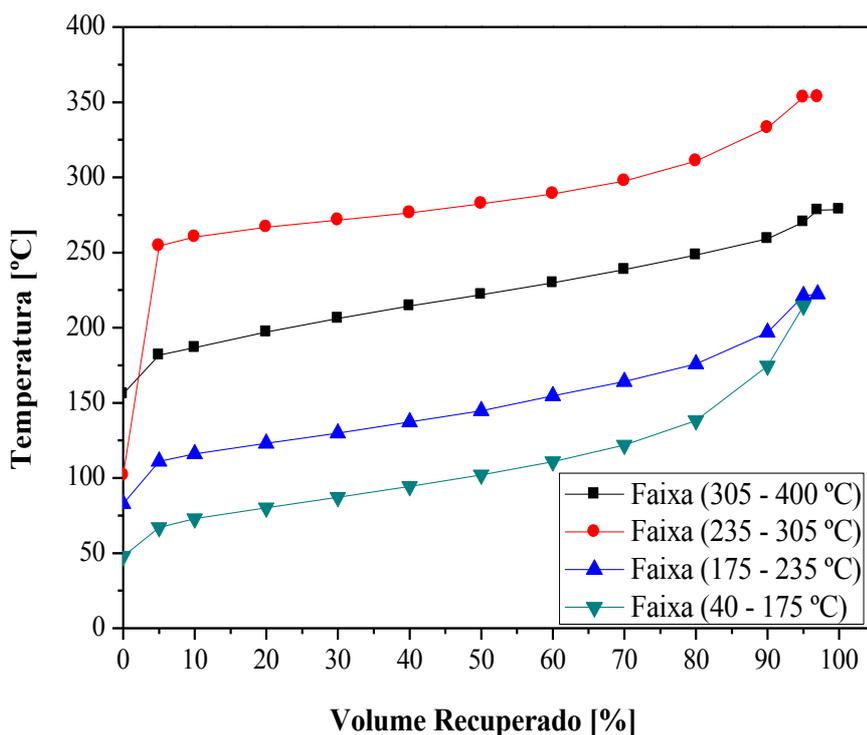


Figura 6. 70 - Gráfico das curvas de destilação realizadas no LAPAC/UFPA .

Quanto a avaliação da metodologia para determinação das curvas de destilação aplicada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas, esta apresentou resultados distintos daqueles obtidos no Laboratório de Pesquisa e Análises de

Combustíveis, desta forma pode-se inferir que a metodologia auxiliar para determinar a curva de destilação dos produtos destilados a partir do PLO deve sofrer alterações ou melhorias para poder atender as normas estabelecidas.

6.3.4.4 - Espectrometria no Infravermelho.

Neste item serão mostrados os espectros de infravermelho das frações obtidas após destilações simples e fracionada realizadas em escala de bancada. Nestes espectros serão investigados a formação de compostos com funções conhecidas, tais como: hidrocarbonetos saturados, insaturados, cíclico e aromático, assim como a presença de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

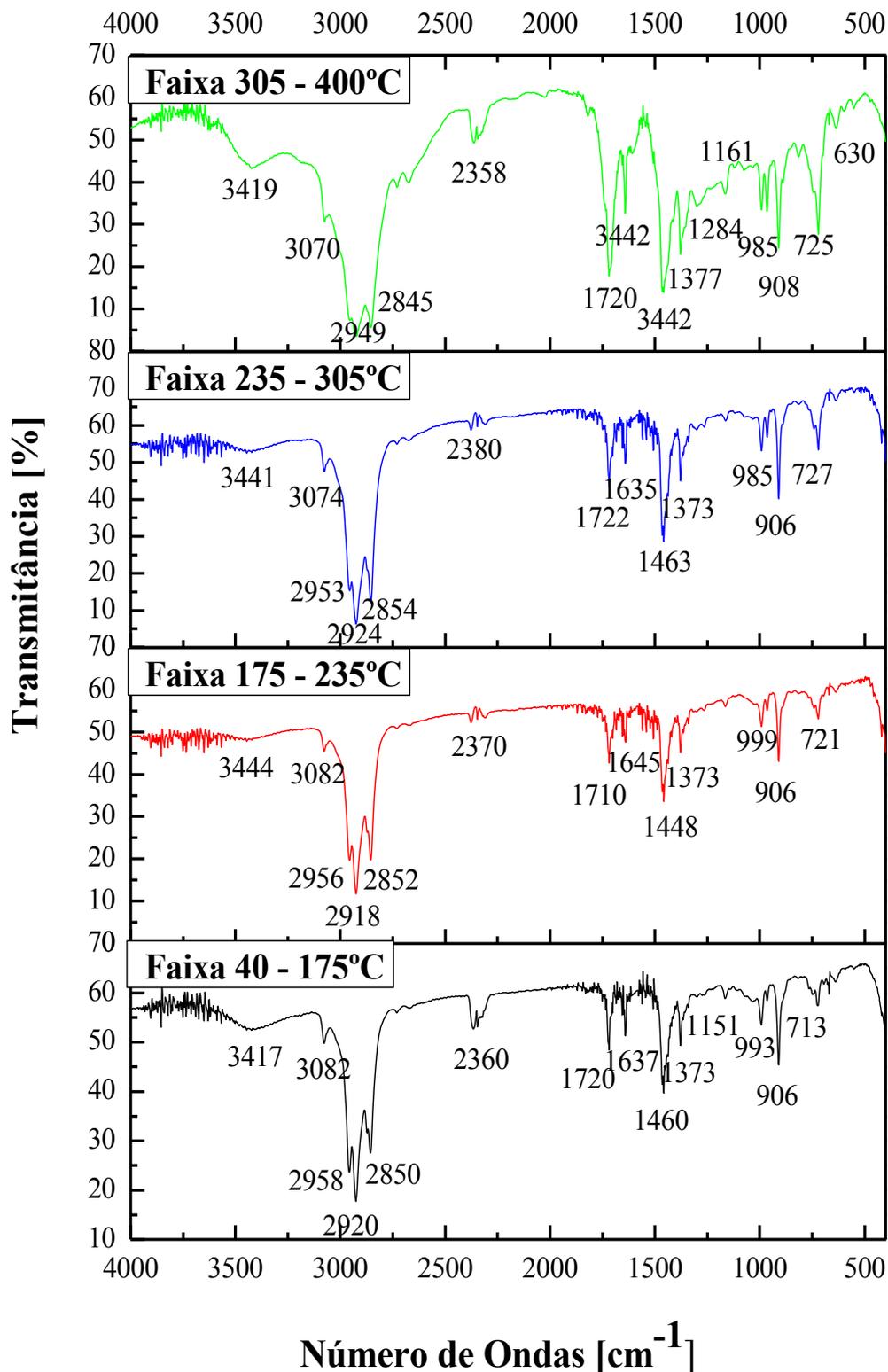


Figura 6. 71 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas após destilação simples em escala de bancada.

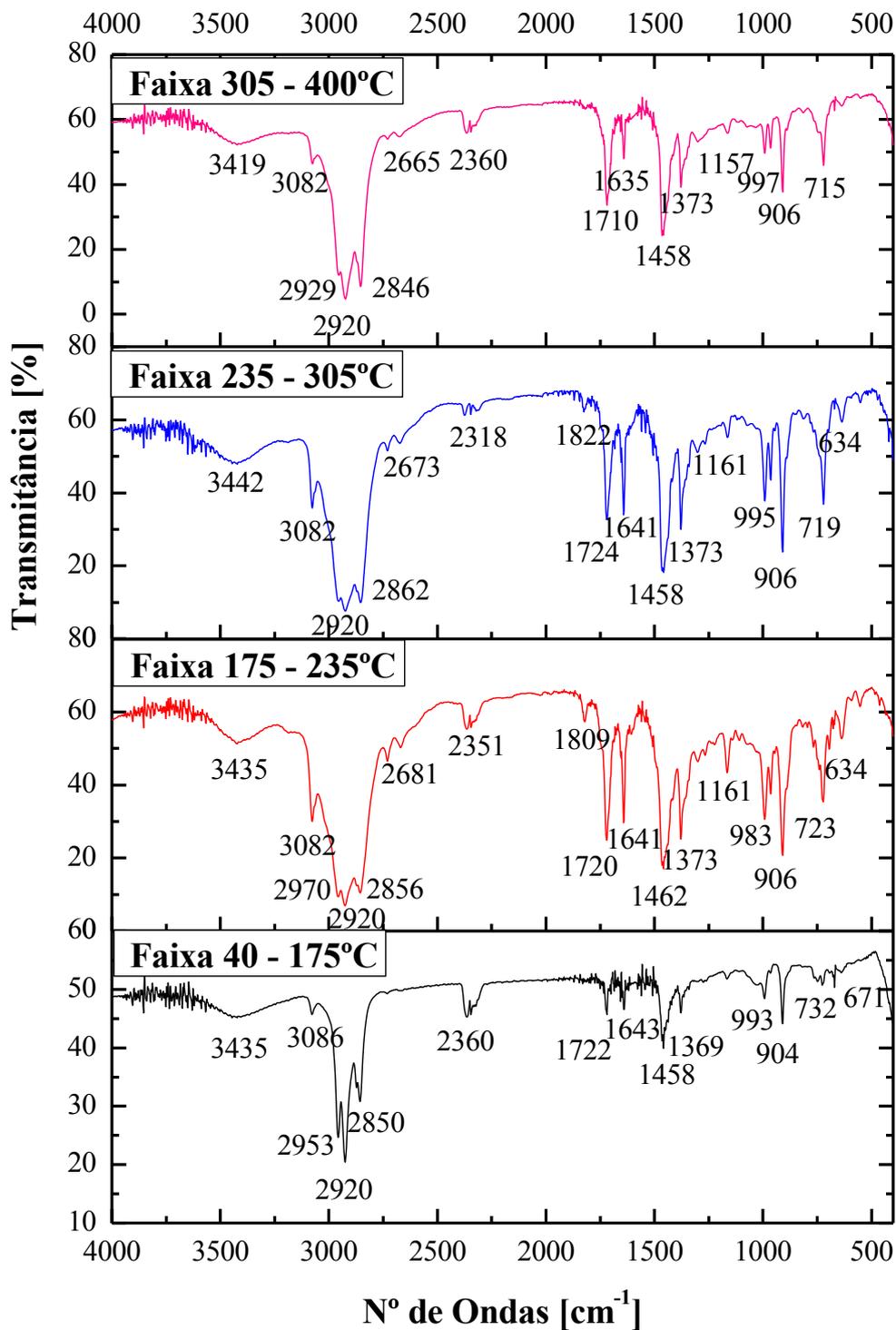


Figura 6. 72 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas após destilação fracionada em escala de bancada.

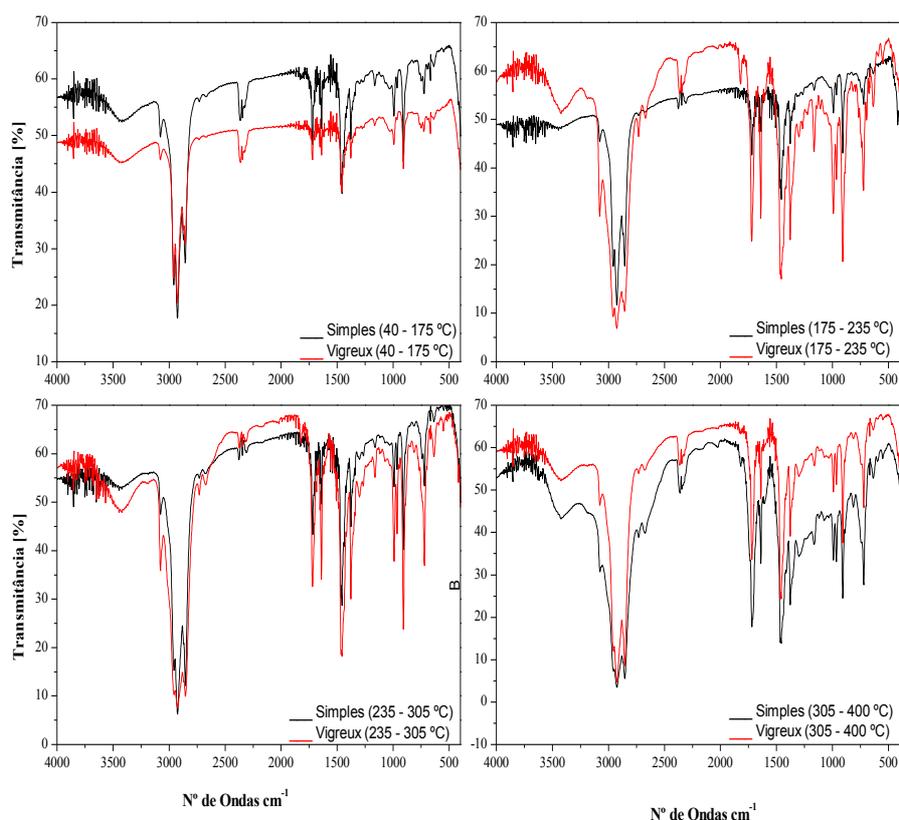


Figura 6. 73 - Comparação dos espectros das frações obtidas após destilação simples e fracionada em escala de bancada

Ao analisar os espectros de infravermelho das frações obtidas após etapas de destilação simples e fracionada, verifica-se a presença de bandas características de hidrocarbonetos saturados, como as bandas características de vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a estas está à presença da banda 1373 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila.

Pode-se ressaltar também que o espectro correspondente à fração de 305 a 400 $^{\circ}\text{C}$, o qual segundo as análises físico-químicas apresenta maior índice de acidez, também apresenta bandas largas na faixa de 3300 a 250 cm^{-1} , associadas à banda 1284 cm^{-1} , as quais corroboram a presença de ácidos carboxílicos.

Pode-se inferir ainda, quanto a comparação do tipo de destilação, que, ambos os tipos (destilação simples e destilação fracionada) apresentaram um conjunto de bandas semelhantes diferindo apenas na intensidade de absorção.

6.3.4.5 Cromatografia.

Objetivando corroborar a produção dos biocombustíveis no presente trabalho, e mediante a quantidade de dados gerados, assim como a própria sistemática de produção dos mesmos (produção de PLO em escala de bancada, semi-piloto e piloto; produção de frações de corte ou destilada em escala de bancada e piloto). Realizaram-se análises de GC-MS de frações de corte ou destiladas utilizando-se um Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas (modelo AGILENT 6890N), conforme descrito abaixo.

Ao analisar os cromatogramas obtidos das amostras (frações destiladas) dos biocombustíveis derivados do produto líquido orgânico (PLO), o qual foi produzido em escala piloto a partir de óleo de palma bruto e carbonato de sódio como catalisador (20 % em massa), e em seguida destilado, utilizando-se uma coluna do tipo vigreux com três estágios em escala de bancada, cujas faixas corresponderam a: 40 – 175 °C para a obtenção de um produto similar à gasolina; de 175 – 235 °C para a obtenção de um produto similar ao querosene; de 235 – 305 °C para um produto similar ao gasóleo leve ou diesel leve e de 305 – 400 °C para um produto similar ao gasóleo pesado ou diesel pesado, segundo Thomas 2001 e Szklo 2008. Verificou-se a presença de vários picos conforme mostrado nas Figuras 6.74, 6.77, 6.78 e 6.79, indicando um número elevado de substâncias presentes em cada faixa de destilação.

A análise de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa realizada sobre as amostras possibilitou, através de um banco de dados, determinar a presença de compostos como alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aromáticos, naftênicos entre outros.

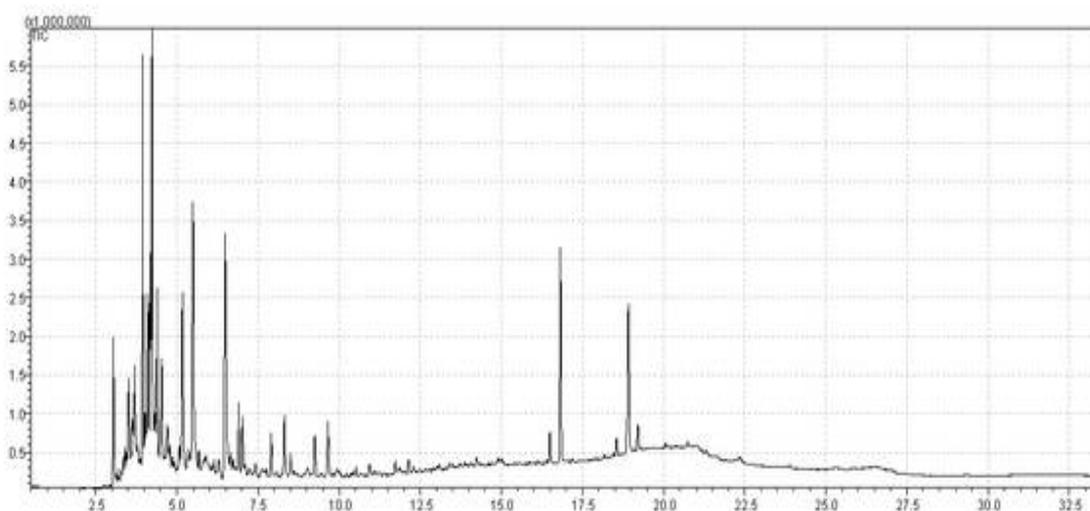


Figura 6. 74 - Cromatograma do biocombustível referente à Faixa de 40 – 175 °C.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 40 – 175 °C (Figura 6.74) indica através da análise da presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes principalmente nos intervalos entre 2,5 e 7,5 minutos, assim como entre 15 e 20 minutos; a presença de hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas, sendo predominante os hidrocarbonetos de cadeia curta.

Através da comparação com cromatogramas padrão de n-parafinas, os quais estão mostrados nas Figuras 6.75 e 6.76, foi possível determinar a faixa dos hidrocarbonetos presentes no biocombustível obtido na faixa de 40 – 175 °C. Pelos tempos de retenção observados, pode-se afirmar que as faixas de hidrocarbonetos presentes correspondem de C6 a C28, com maior quantidade na faixa de C9 a C12. Pode-se também ressaltar que esta última é exatamente a faixa de tamanho de cadeias de hidrocarbonetos presentes na gasolina derivada do petróleo.

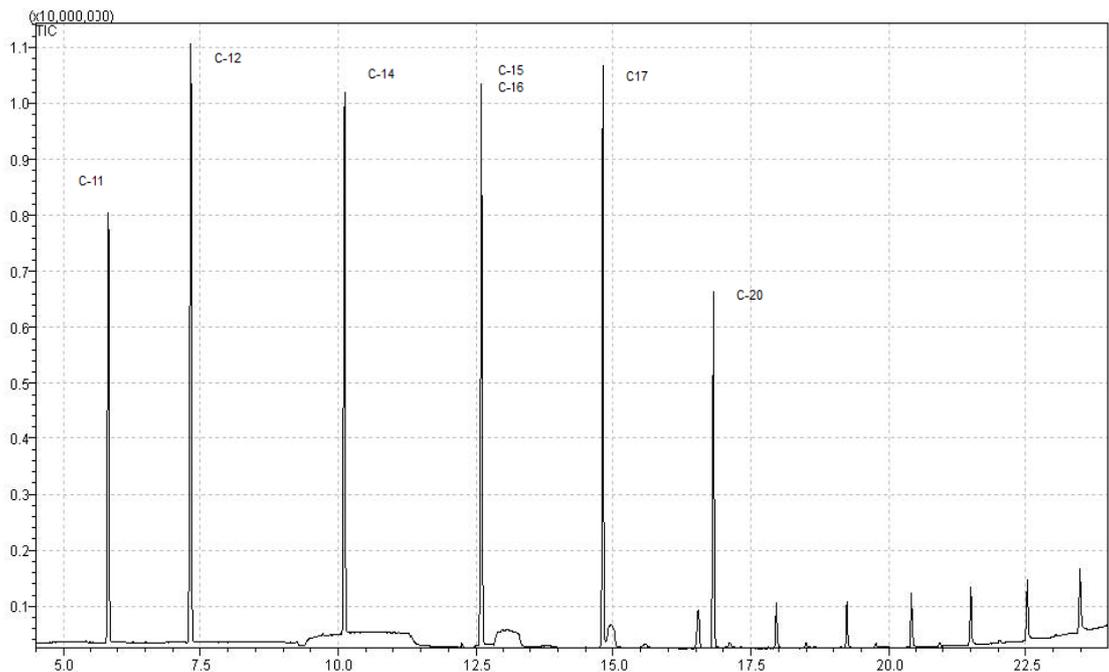


Figura 6. 75 - Cromatograma da mistura padrão de n-parafinas (RATTON, 2012).

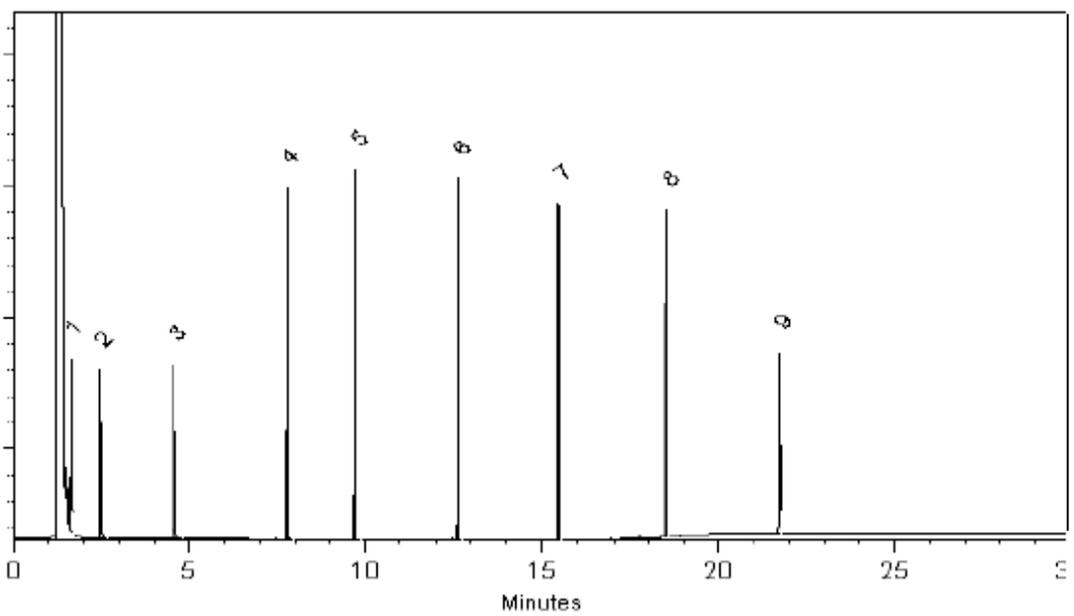


Figura 6. 76 - Cromatograma da mistura de hidrocarbonetos (www.restek.com/octane).

A Tabela 6.26 mostra a faixa de hidrocarbonetos, os quais estão presentes em uma molécula modelo de n-parafinas representada pelo cromatograma ilustrado na Figura 6.76, com os seus respectivos tempos de retenção.

Tabela 6.26 - Hidrocarbonetos presentes no cromatograma representado na Figura x.

Nº	Componente	Nº de Carbono
1	n – Hexano	C6
2	n – Heptano	C7
3	n – Octano	C8
4	n – Decano	C10
5	n – Dodecano	C12
6	n – Hexadecano	C16
7	n – Henoicosano	C21
8	n – Octacosano	C28
9	n – Pentatriacontano	C35

Fonte: <http://www.restek.com/compound/view/111-65-9/Octane>

Na Tabela 6.27 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 40 – 175 °C, tomando cada tempo de retenção (RT) de intensidade considerável, o qual foi detectado no espectro de massa identificando desta forma o composto similar referente ao banco de dados do software utilizado para tal análise.

Tabela 6.27 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 40 – 175 °C.

Tempo Retenção	Área do Pico	Área [%]	Fórmula Molecular	Compostos
3,044	3991950	2,91	C ₆ H ₁₂ O	2-hexanona
3,183	532751	0,39	C ₈ H ₁₂	ciclopentadieno, 2,5,5-trimetil-
3,357	1285290	0,94	C ₉ H ₁₆	2,4-nonadieno, (E, E) -
3,397	793185	0,58	C ₁₀ H ₁₈	1,9-decadieno
3,442	1045292	0,76	C ₉ H ₁₆	2,4-nonadieno, (E, E) -
3,512	4485016	3,27	C ₁₄ H ₂₀ NO ₃	3 - (Benziloximetil)-hex-5-eno-1,2-diol
3,621	2811641	2,05	C ₁₀ H ₂₀	ciclohexano, butil-
3,701	4470623	3,26	C ₉ H ₁₃ NO ₂	ciclohexanol, 1-etinil-, carbamato
3,800	1301907	0,95	C ₇ H ₁₄ O	3-heptanona
3,948	10584663	7,71	C ₁₁ H ₂₄	Undecano
4,022	2376871	1,73	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
4,096	7289476	5,31	C ₇ H ₁₄ O	2-heptanona
4,181	6338579	4,62	C ₁₃ H ₂₆	6-trideceno, (Z) -
4,232	13711276	9,99	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,342	2955432	2,15	C ₁₆ H ₃₀	1-Hexadeceno
4,392	4886833	3,56	C ₁₁ H ₂₂	5-deceno
4,525	4767103	3,47	C ₁₃ H ₂₆	6-trideceno, (Z) -
4,706	2665167	1,94	C ₉ H ₁₂	benzeno, 1-etil-3-metil-
4,783	602232	0,44	C ₁₂ H ₂₄	ciclopentano, 1-hexil-3-metil-
4,863	261040	0,19	C ₁₁ H ₂₀	ciclohexeno, 1-isopentil-
5,078	803520	0,59	C ₆ H ₁₁ ClO	cloreto de hexanoílo
5,175	6188510	4,51	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
5,369	972407	0,71	C ₁₁ H ₂₀	1,4-undecadieno, (E) -
5,491	11894395	8,67	C ₁₀ H ₂₂ O	1-octanol, 2,7-dimetil-
5,683	441585	0,32	C ₁₂ H ₂₄	2-dodeceno, (Z) -
6,485	12741466	9,29	C ₆ H ₁₂ O ₂	2-pentanona, 4-hidroxi-4-metil-
6,662	586731	0,43	C ₁₂ H ₁₆	1,2,4 a, 4b, 7,8,8 a, 8b-octahidrobifenileno
6,903	2189696	1,60	C ₁₃ H ₂₆	1-trideceno
7,015	1847082	1,35	C ₉ H ₁₈ O	2-nonanona
7,909	1339282	0,98	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
8,311	1867430	1,36	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
8,504	785298	0,57	C ₁₀ H ₂₀ O	2-decanona
9,249	1172095	0,85	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
9,657	1655949	1,21	C ₁₅ H ₃₂	1-Pentadeceno
12,142	374176	0,27	C ₁₉ H ₃₈	1-nonadeceno
16,500	928483	0,68	C ₁₅ H ₃₀ O	2-pentadecanona
16,819	7128233	5,20	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	ácido hexadecanóico, éster etílico
18,554	462567	0,34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil)
18,917	5859739	4,27	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	oleato de etila
19,210	801964	0,58	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	ácido 9,12-octadecadienóico, éster etílico

Fonte: Autor.

Considerando os picos identificados no cromatograma representado na Figura 6.74, assim como nos espectros de massa da referida faixa de destilação. Determinou-se

quantitativamente os compostos presentes na fração similar à gasolina, a qual foi produzida no Laboratório de Processos de Separações Térmicas. Na Tabela 6.28 pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível, ou seja, o percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Dentre os hidrocarbonetos identificados e quantificados estão, os parafínicos normais, parafínicos ramificados, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais são os principais componentes também presentes nas frações destiladas do petróleo segundo Szklo (2008) e Farah, (2012).

Tabela 6.28 - Análise química composicional da Fração de 40 – 175 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Parâmetros	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	52,76
Parafínicos Normais	15,78
Parafínicos Ramificados	0
Naftênicos	3,50
Aromáticos	1,94
Olefínicos	31,54
Compostos oxigenados	47,24
Outros	47,24

Fonte: autor

Baseado no balanço de massa realizado a partir dos resultados da análise de cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa conforme mostrado na Tabela 28, pode-se inferir que, a bio-gasolina, corresponde a um biocombustível rico em hidrocarbonetos (parafínicos normais, naftênicos, olefínicos, aromático) e compostos oxigenados, sendo os percentuais correspondentes a 52,76 % e 47,24 % respectivamente, dados os quais estão condizentes com o descrito em Szklo, 2012. Deve-se também enfatizar que, apesar do PLO ter gerado hidrocarbonetos na faixa da gasolina, o catalisador carbonato de sódio a 20 % não se mostrou eficiente no que tange a reação de desoxigenação dos hidrocarbonetos para esta faixa, uma vez que houve uma formação elevada de compostos oxigenados. Porém os compostos oxigenados presentes na bio-gasolina correspondem basicamente a cetonas, álcoois e ésteres, apresentando uma quantidade muito pequena de ácidos carboxílicos fato este corroborado pelas análises físico-químicas e pela análise de espectro na região do infravermelho realizadas sobre a amostra (Figura 72).

Quanto aos hidrocarbonetos não oxigenados, os resultados analíticos mostram que o biocombustível referente à faixa de 40 – 175 °C apresenta uma concentração

elevada de compostos olefínicos, comparado aos demais hidrocarbonetos presentes na mistura (parafínicos normais, naftênicos e aromáticos), uma vez que os compostos olefínicos representam cerca de 59,78 % do total de hidrocarbonetos, sendo 29,87 % em parafínicos normais, 6,63 % em naftênicos e 3,68 % em aromáticos. Deve-se enfatizar que, segundo a Tabela 6.22, referente à ANP Nº 57, de 20.10.2011, a bio-gasolina esta dentro das especificações no que tange a composição em compostos olefínicos e aromáticos, uma vez que o percentual dos mesmos comparados a composição total correspondem a 31,54 % e 1,94 %.respectivamente, sendo exigido pela norma uma quantidade correspondente a máximo de 45% para olefínicos e máximo de 38 % para aromáticos.

Baseado nos dados referentes à qualidade de destilados derivados do petróleo (Tabela 2.20), a qual mostra as características quanto à presença de certos compostos nas frações destiladas. Pode-se ressaltar que a bio-gasolina produzida, ainda apresenta características que devem ser otimizadas, uma vez que, devido apresentar uma baixa concentração em compostos naftênicos e aromáticos, característica a qual pode influenciar na resistência a detonação, uma vez que a presença destes compostos é favorável para o poder antidetonante, no que tange a motores de ignição por centelha, visto que a bio-gasolina apresenta uma baixa concentração destes compostos. Porém a presença de parafínicos normais implica em uma maior estabilidade ou resistência à oxidação, o que representa uma durabilidade do biocombustível.

Quanto à presença de oxigenados na bio-gasolina, estes podem influenciar na volatilidade da mesma, assim como na eficiência energética, uma vez que, os compostos oxigenados diminuem a volatilidade da gasolina base, já que esta é uma substância bastante volátil, melhorando desta forma o tempo de ignição ou queima do biocombustível. A presença de oxigenados também aumenta o calor latente de vaporização, ou seja, a energia necessária para vaporizar a gasolina líquida, diminuindo consequentemente o calor de combustão da bio-gasolina, reduzindo o poder calórico da mesma, segundo Szklo (2008).

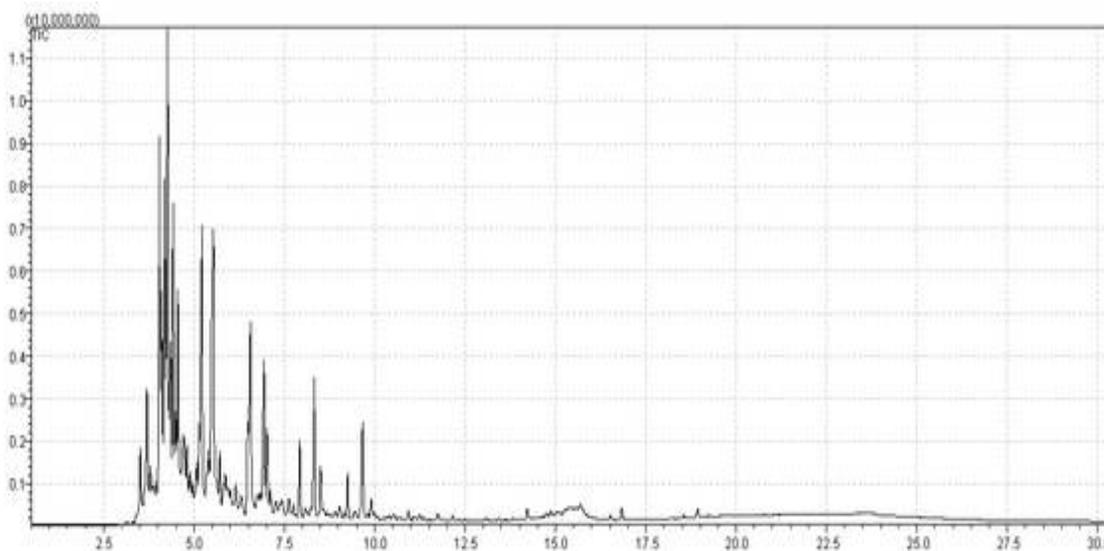


Figura 6. 77 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 175 - 235 °C.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 175 – 235 °C (Figura 6.77) indica através da análise dos tempos de retenção dos principais picos, os quais estão presentes principalmente no intervalo entre 2,5 e 10 minutos; a presença de hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas.

Através da comparação com os cromatogramas padrão de n-parafinas, ilustrados anteriormente, assim como através dos espectros de massa, pode-se afirmar que, a faixa dos hidrocarbonetos presentes no biocombustível obtido entre 175 – 235 °C, correspondem entre C8 a C17, sendo preponderante a faixa de hidrocarbonetos C11 a C12. Pode-se também inferir que, o biocombustível apresenta-se exatamente a faixa de hidrocarbonetos presentes no querosene derivado do petróleo, apesar de apresentar um percentual de hidrocarboneto na faixa da gasolina, isto provavelmente se deve a uma característica do aparato experimental, assim como do PLO utilizado na destilação. Porém pode-se enfatizar que é notória, a elevação da intensidade, assim como a quantidade de picos no sentido correspondentes aos tempos de retenção de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Na Tabela 6.27 pode-se verificar os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 175 – 235 °C, onde foi tomado cada tempo de retenção (RT), assim como as áreas e seus percentuais de cada pico segundo o banco de dados do software utilizado na referida análise.

Tabela 6.29 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 175 - 235 °C.

Tempo Retenção	Área do Pico	Área [%]	Fórmula Molecular	Compostos
3,511	5830240	1,54	C ₈ H ₁₀	Etilbenzeno
3,702	13454807	3,56	C ₁₀ H ₁₈	ciclohexeno, 1-butil-
3,79	4427338	1,17	C ₁₁ H ₁₈ O	1-propanona, 1 - (3-ciclo-hexen-1-il) -2,2-dimetil-
3,883	3398685	0,90	C ₉ H ₁₆	1H-indeno, octa-hidro-cis-
3,934	3065081	0,81	C ₁₀ H ₁₈	9-metilbicyclo [3.3.1] nonano
4,042	21049342	5,56	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
4,097	17000066	4,49	C ₇ H ₁₄ O	2-heptanona
4,184	22311755	5,90	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,268	39401007	10,41	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,346	13109403	3,46	C ₁₆ H ₃₀	1-hexadecino
4,422	19052132	5,03	C ₁₁ H ₂₂	ciclopropano, 1-pentil-2-propil-
4,490	7055280	1,86	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,550	16526227	4,37	C ₁₂ H ₂₄	ciclopropano, nonil-
4,708	12830649	3,39	C ₉ H ₁₂	benzeno, 1-etil-2-metil-
4,800	5288323	1,40	C ₁₂ H ₂₄	ciclopentano, 1-hexil-3-metil-
4,889	3843691	1,02	C ₁₂ H ₂₄	1H-indeno, octa-hidro-5-metil-
4,953	2982839	0,79	C ₈ H ₁₆ O	Ciclohexano-ethanol
5,083	5969271	1,58	C ₁₁ H ₁₃ NO	2-Metil-6-fenil-5,6-di-hidro-4H-1,3-oxazina
5,144	4554909	1,20	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
5,214	23295563	6,16	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
5,342	2534742	0,67	C ₁₁ H ₂₀	ciclopenteno, 1-hexil-
5,392	5078345	1,34	C ₁₁ H ₂₀	1,4-undecadiene, (E) -
5,531	35386938	9,35	C ₁₂ H ₂₄	1-dodeceno
5,625	2721657	0,72	C ₁₁ H ₂₀	ciclohexeno, 1-pentil-
5,710	4352900	1,15	C ₁₂ H ₂₄	ciclopropano, nonil-
5,825	2649942	0,70	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₃ O ₂	ácido tricloroacético, éster dodec-9-inilo
5,868	2815481	0,74	C ₁₂ H ₂₄	2-dodeceno, (Z) -
5,950	3029045	0,8	C ₁₀ H ₁₄	benzeno, butil-
6,158	3629221	0,96	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₃ O ₂	ácido tricloroacético, decil éster
6,304	2480106	0,66	C ₁₀ H ₁₄	benzeno, 1-metil-2-propil-
6,484	5651728	1,49	C ₆ H ₁₂ O ₂	2-pentanona, 4-hidroxi-4-metil-
6,561	17514272	4,63	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
6,742	2477887	0,65	C ₉ H ₁₀	Indane
6,931	11507169	3,04	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
7,016	6120304	1,62	C ₉ H ₁₈ O	2-nonanona
7,923	4717270	1,25	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
8,326	9220031	2,44	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
8,496	3143730	0,83	C ₁₀ H ₂₀ O	2-decanona
9,253	2587525	0,68	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano
9,661	6351748	1,68	C ₁₅ H ₃₀	1-pentadeceno

Fonte: Autor.

Considerando os picos identificados no cromatograma representado na Figura 6.77, da referida faixa de destilação, determinou-se quantitativamente os compostos

presentes na fração similar ao querosene. Na Tabela 6.28 pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível, assim como o seu percentual em hidrocarbonetos oxigenados e não oxigenados, parafínicos normais, parafínicos ramificados, naftênicos, aromáticos e olefínicos.

Tabela 6.30 - Análise química composicional da Fração de 175 - 235 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Parâmetros	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	86,37
Parafínicos Normais	19,48
Parafínicos Ramificados	0
Naftênicos	19,63
Aromáticos	7,04
Olefínicos	40,22
Compostos oxigenados	13,63
Outros	13,63

Fonte: autor.

A partir da análise dos resultados da cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa Tabela 6.28, pode-se inferir que, o bio-querosene; corresponde a um biocombustível caracterizado pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos normais, naftênicos e principalmente olefínicos, além destes o bio-querosene ainda apresenta compostos oxigenados, sendo os percentuais em hidrocarbonetos e oxigenados correspondentes a 86,37 % e 13,63 % respectivamente.

Quanto a composição apenas de hidrocarbonetos, os resultados analíticos mostram que o biocombustível referente à faixa de destilação de 175 – 235 °C apresenta uma concentração elevada de compostos olefínicos, representando cerca de 46,57 % do total de hidrocarbonetos, sendo 22,55 % em parafínicos normais, 22,73 % em naftênicos e 8,15 % em aromáticos. Deve-se enfatizar que, para esta faixa de hidrocarbonetos a reação de craqueamento termocatalítico utilizando-se o carbonato de sódio a 20 % em massa de óleo introduzido no reator, obteve boa eficiência, no que tange a reação de desoxigenação, uma vez que a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida de forma significativa ao comparar com a fração correspondente a biogasolina.

Os dados sobre a composição do bio-querosene, refletem as características e qualidades deste tipo de biocombustível. Segundo Szklo (2008) o querosene derivado do petróleo é classificado como querosene de aviação (QAV) e querosene de iluminação. Em Farah (2012), é observado que o QAV segundo a sua utilização pode

ser classificado em dois tipos de combustível, sendo um combustível para aviação civil denominados (QAV-1) e outro para a aviação militar denominado (JP – 5). A qualidade de combustão do QAV-1 é avaliada pelo ponto de fuligem, poder calorífico, presença de aromáticos e densidade.

Segundo Farah (2012) o querosene (QAV) é definido como um derivado de petróleo de faixa de corte com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono. Ao comparar o bio-querosene obtido no presente trabalho, com o querosene derivado do petróleo, observa-se a semelhança no que tange ao número de átomos de carbono, uma vez que o bio-querosene apresenta em maior quantidade hidrocarbonetos na faixa de C11 a C12, conforme mostrado na Tabela 6.27 . Outro fator importante sobre a composição do bio-querosene é quanto à presença de aromáticos e principalmente diaromáticos, pois estes não estão presentes em uma concentração considerável no bio-querosene cerca de 8,15 %. Estes compostos são os que apresentam as piores características de combustão para o QAV-1, visto que provocam aumento da radiação na câmara de combustão, assim como a formação de fuligem, sendo necessária a remoção dos mesmos.

Quanto à presença de oxigenados no bio-querosene, estes se apresentam principalmente na forma de cetona, fato este corroborado pela análise de espectro na região do infravermelho. Portanto não contribuindo para na elevação da acidez, como acontece com a presença de ácidos carboxílicos. Outro fato importante é quanto ao ponto de congelamento, o qual representa a facilidade de cristalização do combustível. A presença de parafínicos no querosene, assim como no bio-querosene é desejável em função da formação de fuligem, porem estes podem cristalizar a baixas temperaturas. Portanto pode-se inferir que a presença de compostos olefínicos em uma concentração superior a dos compostos parafínicos, podem favorecer a não cristalização do bio-querosene a baixas temperaturas visto que estes apresentam uma elevada pressão de vapor, o que dificulta a sua cristalização.

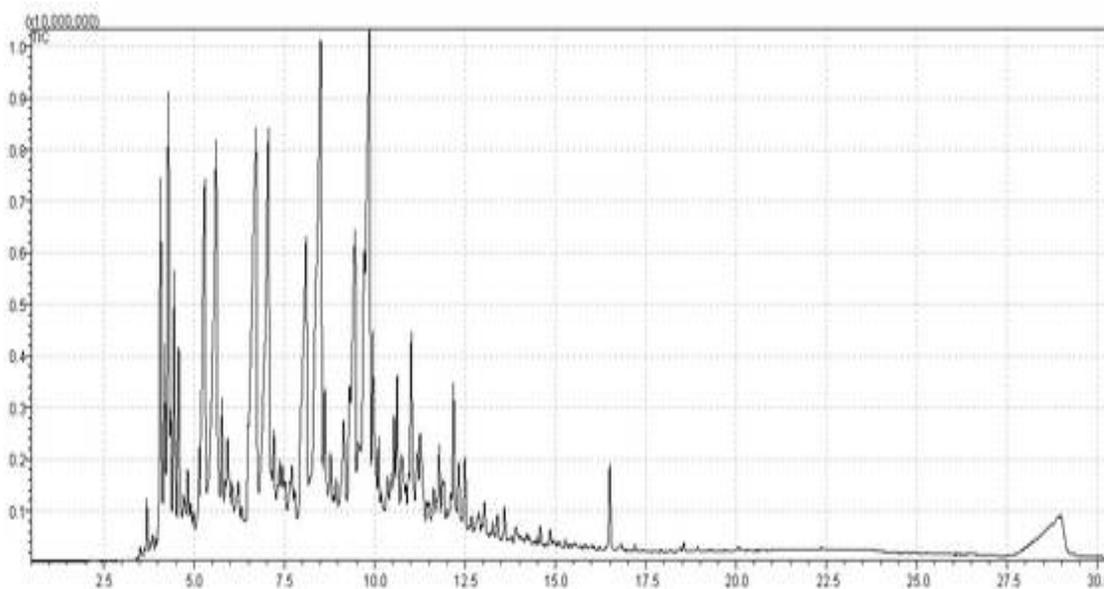


Figura 6. 78 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 235 – 305 °C.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 235 – 305 °C (Figura 6.78) indica através da análise da presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes principalmente no intervalo entre 3 e 12,5 minutos a presença de hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas, sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição.

Através da comparação com os cromatogramas padrão de n-parafinas, já citados anteriormente, pode-se afirmar que, a faixa dos hidrocarbonetos presentes no biocombustível referente à faixa de 235 – 305 °C, no que tange aos tempos de retenção observados, estes correspondem entre C10 a C19. Observa-se também a presença da faixa predominante no diesel verde corresponde de C11 a C16. Pode-se também inferir que, o biocombustível apresenta-se dentro da faixa de hidrocarbonetos presentes no diesel derivado do petróleo, apesar de apresentar um percentual de hidrocarboneto em outras faixas. Pode-se enfatizar também que, diferentemente das faixas correspondentes aos biocombustíveis similares à gasolina e ao querosene, o diesel verde apresenta em sua composição uma maior quantidade de hidrocarbonetos de cadeias longas.

Na Tabela 6.29 são mostrados os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 235 – 305 °C, onde foi tomado cada tempo de retenção (RT), assim como as suas respectivas áreas e percentuais de cada pico, segundo o banco de dados do software utilizado na análise.

Tabela 6.31 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 235 - 305 °C.

Tempo Retenção	Área do Pico	Área [%]	Fórmula Molecular	Compostos
4,069	19337243	2,91	C ₁₁ H ₂₄	Undecano
4,180	9698354	1,46	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,293	29555204	4,44	C ₁₁ H ₂₂	1-undeceno
4,350	5036410	0,76	C ₁₀ H ₁₈	cicloexeno,3-butyl-
4,448	14959173	2,25	C ₁₁ H ₂₂	ciclopropano, 1-pentil-2-propil-
4,578	9091365	1,37	C ₁₂ H ₂₄	ciclopropano, nonil-
5,292	36232074	5,45	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
5,610	54544299	8,20	C ₁₂ H ₂₄	1-dodeceno
5,773	6296819	0,95	C ₁₂ H ₂₄	2-dodeceno, (Z) -
5,924	6366346	0,96	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
6,067	2680913	0,40	C ₁₂ H ₂₂	2,4-dodecadieno, (E, Z) -
6,492	6440400	0,97	C ₆ H ₁₂ O ₂	2-pentanona, 4-hidroxi-4-metil-
6,713	65399966	9,83	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
7,057	60981843	9,17	C ₁₃ H ₂₆	1-trideceno
7,206	7266575	1,09	C ₁₃ H ₂₆	1-trideceno
7,375	5085347	0,76	C ₁₃ H ₂₆	1-trideceno
7,533	4897866	0,74	C ₁₂ H ₂₂	2,4-dodecadieno, (E, Z) -
7,958	7761276	1,17	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
8,103	34093888	5,13	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
8,503	84414824	12,66	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
8,615	7384838	1,11	C ₁₇ H ₃₃ Cl	7-heptadeceno, 1-cloro-
8,774	3047744	0,46	C ₁₄ H ₂₈	7-tetradeceno
9,136	5302965	0,80	C ₁₄ H ₂₈	ciclopentano, nonilfenol
9,300	7986581	1,2	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano
9,450	27200070	4,09	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
9,710	15956969	2,4	C ₁₇ H ₃₄ O	(R) - (-) - (Z)-14-metil-8-hexadecen-1-ol
9,855	52680435	7,92	C ₁₅ H ₃₀	1-pentadeceno
9,949	8900606	1,34	C ₁₅ H ₃₀	1-pentadeceno
10,535	3272987	0,49	C ₁₅ H ₃₀	n-nonilciclohexano
10,622	7307039	1,10	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
10,742	5943552	0,89	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ O ₂	ácido dicloroacético, éster de 4-hexadecil
11,012	12871906	1,93	C ₁₇ H ₃₄	1-heptadeceno
11,186	5975938	0,90	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	cis-9-tetradecen-1-ol
11,257	9135826	1,37	C ₁₂ H ₂₄ O	2-dodecanona
11,780	2567995	0,39	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosano
11,906	3405578	0,51	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₃ O ₂	ácido tricloroacético, undecilo éster
12,180	5622597	0,85	C ₁₉ H ₃₈	1-nonadeceno
12,319	3217940	0,48	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	álcool oleílico
12,495	3326182	0,50	C ₁₃ H ₂₆ O	2-tridecanona
16,501	3984792	0,60	C ₁₅ H ₃₀ O	2-pentadecanona

Fonte: Autor.

Considerando os picos identificados no cromatograma representado na Figura 6.78, da referida faixa de destilação, determinaram-se quantitativamente os compostos presentes na fração similar ao diesel. Na Tabela 6.30 pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível, como, parafínicos normais, parafínicos ramificados, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais também são os principais componentes presentes nas frações destiladas do petróleo segundo Farah, (2012), além destes, são observados o percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

Tabela 6.32 - Análise química composicional da Fração de 235 - 305 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Parâmetros	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	91,38
Parafínicos Normais	31,27
Parafínicos Ramificados	0
Naftênicos	5,67
Aromáticos	0
Olefínicos	54,44
Compostos oxigenados	8,62
Outros	8,62

Fonte: autor

Ao analisar os resultados da cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa, referente à fração de 235 – 305 °C Tabela 6.30, pode-se inferir que, o diesel verde; corresponde a uma mistura rica em hidrocarbonetos como: naftênicos, parafínicos normais e olefínicos, sendo principalmente constituída pelos dois últimos, além destes o diesel verde apresenta uma pequena concentração de compostos oxigenados, sendo os percentuais em hidrocarbonetos e oxigenados correspondentes a 91,38 % e 8,62 % respectivamente.

Quanto a composição apenas de hidrocarbonetos, os resultados analíticos mostram que o biocombustível referente à faixa de destilação de 235 – 305 °C apresenta uma concentração elevada de compostos parafínico normais e olefínicos, representando cerca de 34,22 % e 59,57 % respectivamente, sendo constituído ainda por 6,20 % em naftênicos. Deve-se enfatizar que, para esta faixa de hidrocarbonetos a reação de craqueamento termocatalítico utilizando-se o carbonato de sódio a 20 % em massa de óleo introduzido no reator, obteve uma excelente eficiência, no que tange a reação de desoxigenação, uma vez que a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida de

forma significativa ao comparar com a fração correspondente a bio-gasolina e ao bio-querosene.

Outro dado importante referente à análise composicional é que, diferentemente das frações anteriormente citadas não houve a formação ou permanência de compostos aromáticos nesta faixa de destilado, este fato somado a diminuição da quantidade de compostos naftênicos, contribuíram para a elevação dos demais constituintes.

Os dados sobre a composição do diesel verde refletem as características e qualidades deste tipo de biocombustível. Conforme mostrado na Tabela 2.20 à presença de compostos parafínicos e compostos naftênicos, assim como a ausência de compostos aromáticos na composição do diesel derivado do petróleo contribuem para uma boa qualidade do mesmo. Portanto ao fazer uma analogia do diesel derivado do petróleo com relação ao diesel verde, pode-se inferir que o diesel verde produzido no presente estudo, por apresentar uma concentração considerável em compostos parafínicos normais, assim como a ausência de compostos aromáticos conforme mostrado na Tabela 6.30, o mesmo pode vir a ser considerado um biocombustível de boa qualidade. Além disso segundo Farah (2012) para um motor do ciclo diesel, o ideal é que se tenha moléculas com maior facilidade de craqueamento, as quais são a do tipo hidrocarbonetos parafínicos lineares, visto que o combustível ideal é aquele que produz o menor retardo de ignição, pois quanto menor for o retardo de ignição, melhor será o qualidade de ignição do combustível.

Outro ponto positivo em relação ao diesel verde é quanto à presença de oxigenados, pois os compostos oxigenados conferem elevação da acidez e corrosividade, contribuindo para a instabilidade termo-oxidativa. Portanto, pode-se inferir que, por apresentar baixa concentração de compostos oxigenados o diesel verde apresenta uma possível estabilidade a oxidação. No entanto traços destes compostos podem contribuir para a característica de lubrificidade do biocombustível. Portanto, segundo Szklo (200), os melhores óleos dieseis, são aqueles encontrados nas frações perto da faixa do querosene.

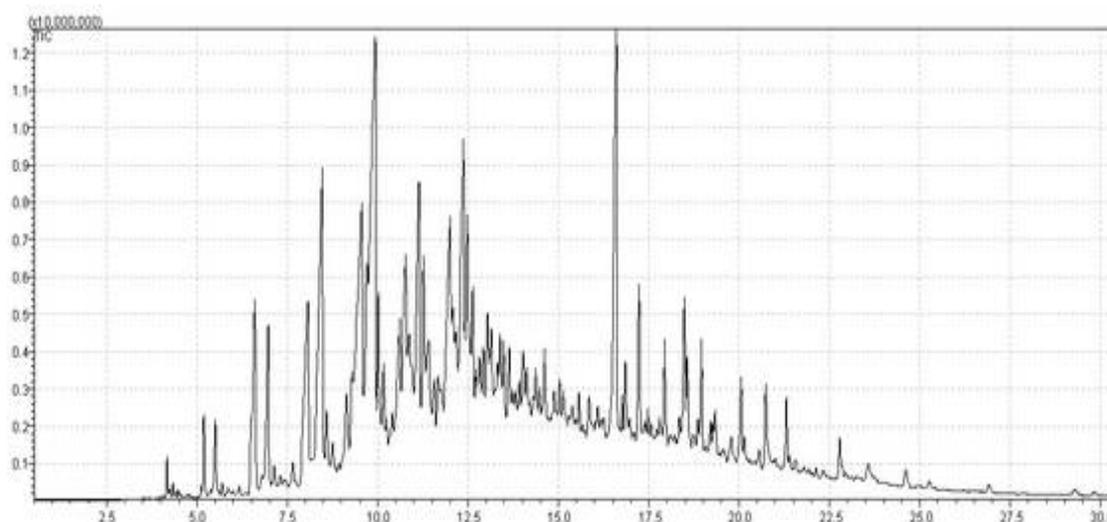


Figura 6. 79 - Cromatograma do biocombustível referente a Faixa de 305 – 400 °C.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 305 – 400 °C (Figura 6.79) indica através da análise da presença dos principais picos e seus respectivos tempos de retenção, os quais estão presentes principalmente no intervalo entre 5 e 22,5 minutos, a presença de hidrocarbonetos de cadeias longas, sendo os hidrocarbonetos de cadeia longa os compostos majoritários na composição.

Através da comparação com os cromatogramas padrão de n-parafinas, pode-se afirmar que, os hidrocarbonetos presentes no biocombustível obtido na faixa de 305 – 400 °C, no que tange aos tempos de retenção observados, estes correspondem entre C8 a C35, com uma maior quantidade na faixa de C13 a C16, e uma intensidade significativa no tempo de retenção correspondente a faixa de C17 a C20. Pode-se também inferir que, o biocombustível apresenta-se exatamente na faixa de hidrocarbonetos presentes no diesel derivado do petróleo.

Na Tabela 6.31 pode-se verificar os principais compostos presentes no biocombustível obtido na faixa de 305 – 400 °C, onde foi tomado cada tempo de retenção (RT), assim como as suas respectivas áreas e percentuais de cada pico, segundo o banco de dados do software utilizado na análise.

Tabela 6. 33 - Tempos de retenção (RT), intensidade, teores e identificação dos picos encontrado no biocombustível correspondente a Faixa de 305 - 400 °C.

Tempo Retenção	Área do Pico	Área [%]	Fórmula Molecular	Compostos
6,483	7638114	0,9	C ₆ H ₁₂ O ₂	2-pentanona, 4-hidroxi-4-metil-
6,599	23179010	2,72	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
6,964	16252739	1,91	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
8,067	36013073	4,23	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
8,461	53901238	6,32	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradeceno
9,13	6516084	0,76	C ₁₄ H ₂₈	ciclopentana, nonil-
9,283	15230215	1,79	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
9,562	61286979	7,19	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
9,7	27946522	3,28	C ₁₆ H ₃₄ O	1-Hexadecanol
9,926	100221221	11,77	C ₁₅ H ₃₀	1-Pentadeceno
10,014	15314539	1,8	C ₁₅ H ₃₀	ciclopentadecano
10,162	7375092	0,87	C ₁₅ H ₃₀	1-Pentadeceno
10,606	12938566	1,52	C ₁₅ H ₃₀	n-Nonilciclohexano
10,776	28666762	3,36	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
10,883	12557047	1,47	C ₁₄ H ₂₈	7-tetradeceno
11,138	41769578	4,9	C ₁₇ H ₃₄	1-Heptadeceno
11,265	19131635	2,24	C ₁₇ H ₃₆ O	1-Heptadecanol
11,408	14394555	1,69	C ₁₇ H ₃₄	1-Heptadeceno
11,667	10369787	1,22	C ₁₈ H ₃₆ O	Oxirano, hexadecil-
11,998	39403698	4,62	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano
12,092	15316764	1,8	C ₁₃ H ₂₆	Ciclopentano, 1-pentil-2-propil-
12,192	12136323	1,42	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	1,16-Hexadecanodiol
12,371	50295714	5,9	C ₁₇ H ₃₄	1-Heptadeceno
12,478	32078926	3,76	C ₁₆ H ₃₂	Ciclohexadecano
12,627	14341431	1,68	C ₁₆ H ₃₄ O	1-Hexadecanol
12,708	7234160	0,85	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₂ O ₂	Ácido Dicloroacético, undecilo éster
12,917	8191363	0,96	C ₁₇ H ₃₄ O	(R) - (-) - (Z)-14-metil-8-hexadecen-1-ol
13,041	11837624	1,39	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
13,143	12021432	1,41	C ₁₄ H ₃₀ O	1-Tetradecanol
13,308	8915688	1,05	C ₁₄ H ₂₈ O	3-Tetradecanona
13,388	8629488	1,01	C ₂₃ H ₄₆	1-Tricoseno
13,492	6811154	0,8	C ₃₀ H ₆₂ O ₂	1,30-Triacontanodiol
13,635	5821519	0,68	C ₁₄ H ₂₈ O	2-Tetradecanona
16,598	53710071	6,3	C ₁₇ H ₃₄ O	2-Heptadecanona
17,229	12448482	1,46	C ₁₈ H ₃₆ O	Octadecan-4-ona
17,937	7959877	0,93	C ₁₆ H ₃₂ O	4-Hexadecanona
18,48	12827017	1,5	C ₁₉ H ₃₈ O	2-Nonadecanona
18,559	7482969	0,88	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	Z-(13,14-Epoxi) etilo tetradec-11-en-1-ol
18,957	7491967	0,88	C ₁₈ H ₃₆ O	5-Octadecanona
20,74	6675490	0,78	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	ácido pentadecanóico

Fonte: Autor.

Considerando os picos identificados no cromatograma representado na Figura 6.79, da referida faixa de destilação, determinaram-se quantitativamente os compostos presentes na fração similar ao diesel vegetal ou diesel pesado. Na Tabela 6.32 pode-se observar as principais substâncias contidas no biocombustível, como, parafínicos normais, parafínicos ramificados, naftênicos, aromáticos e olefínicos, os quais também são os principais componentes presentes nas frações destiladas do petróleo segundo Farah, (2012), além destes, são observados o percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

Tabela 6.34 - Análise química composicional da Fração de 305 – 400°C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Parâmetros	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	70,78
Parafínicos Normais	25,30
Parafínicos Ramificados	0
Naftênicos	9,64
Aromáticos	0
Olefínicos	35,84
Compostos oxigenados	29,22
Outros	29,22

Fonte: autor.

Ao analisar os resultados da cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa, referente à fração de 305 – 400 °C Tabela 6.32, pode-se inferir que, o diesel verde ou diesel pesado; corresponde a uma mistura rica em hidrocarbonetos na porcentagem de 70,78 %. Além do diesel pesado apresentar uma porcentagem significativa de hidrocarbonetos, o mesmo ainda apresenta cerca de 29,22 % de compostos oxigenados.

Quanto composição apenas de hidrocarbonetos, os resultados analíticos mostram que o biocombustível referente à faixa de destilação de 305 – 400 °C apresenta uma concentração elevada de compostos olefínicos, além de conter compostos parafínicos normais e uma fração de naftênicos, sendo estes cerca de 35,84, 25,30 % e 9,64 % respectivamente. Deve-se enfatizar que, para esta faixa de hidrocarbonetos a reação de craqueamento termocatalítico utilizando-se o carbonato de sódio a 20 % em massa de óleo introduzido no reator, obteve um bom resultado, no que tange a reação de desoxigenação, uma vez que a quantidade de compostos oxigenados foi reduzida se comparado a fração correspondente a bio-gasolina, a qual apresentou um valor acima de 47 %.

Outro dado importante referente à análise composicional é que, assim como a fração de diesel leve, nesta fração, não houve a formação ou permanência de compostos aromáticos nesta faixa de destilado.

Os dados sobre a composição do diesel verde ou diesel pesado, também denominado de gasóleo pesado refletem as características e qualidades deste tipo de biocombustível. Conforme mostrado na Tabela 2.20 à presença de compostos parafínicos e compostos naftênicos, assim como a ausência de compostos aromáticos na composição do diesel derivado do petróleo contribuem para uma boa qualidade do mesmo. Portanto ao fazer uma analogia do diesel derivado do petróleo com relação ao diesel pesado, este também, por apresentar uma concentração considerável em compostos parafínicos normais, assim como a ausência de compostos aromáticos conforme mostrado na Tabela 6.32, o mesmo pode vir a ser considerado um biocombustível de boa qualidade, ratificado pela informação anteriormente descrita, no que tange a influência de compostos parafínico, naftênicos e aromáticos, segundo Farah (2012).

Outro ponto a ser discutido, corresponde à presença de compostos oxigenados. Pode-se enfatizar que a fração correspondente ao diesel pesado apresentou uma elevação no que tange a estes compostos. Fato este corroborado pelas análises de acidez, a qual mostrou que realmente a fração de diesel pesado apresentou maior acidez, por tanto presença de grupos funcionais de ácidos carboxílicos.

6.3.5 Testes de Destilação em Escala Piloto.

Objetivando-se desenvolver o estudo do fracionamento do produto líquido orgânico (PLO), através do processo de destilação fracionada em escala piloto, assim como encerrar a primeira etapa de um conjunto de estudos, no que tange a produção de PLO através da rota tecnológica de craqueamento, assim como a obtenção de seus derivados. No presente trabalho realizaram-se testes preliminares de destilação fracionada, utilizando-se uma coluna piloto de destilação, a qual está descrita nos item 4.4.4 e 4.5.2.5.

Para realização da etapa de destilação em escala piloto, utilizou-se como matéria prima o PLO produzido a partir do óleo de palma bruto, catalisador carbonato de sódio na porcentagem de 10 % em massa, referente a massa inicial de óleo. O procedimento de craqueamento ocorreu sob as condições descritas no item 5.4.1.

6.3.5.1 - Resultados dos parâmetros de processo.

A Tabela 6.33 mostra os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos durante a realização do experimento de destilação fracionada realizado em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPA).

Tabela 6.35 - Parâmetros operacionais e de processo referentes ao experimento de destilação fracionada em escala piloto.

Faixas de destilação	Faixa de temperaturas [kg]	Massa de destilado [kg]	Rendimento [%]
Faixa 1	133 – 150 °C	0	0
Faixa 2	150 – 175 °C	1,44	0,03
Faixa 3	150 – 240 °C	2,66	0,06
Faixa 4	240 – 290 °C	1,95	0,04

Fonte: autor.

Conforme observado na Tabela 6.31, os resultados obtidos dos parâmetros referente a destilação piloto, não foram satisfatório, uma vez que os rendimentos de cada faixa de destilação foram muito baixo. Observou-se que o fator primordial para estes baixos rendimento, está associado a altura do leito, ou seja a quantidade de recheio constituinte da coluna de destilação piloto, além deste outro fator, também contribuiu para estes resultados o qual corresponde ineficiência do sistema de aquecimento (banho aquecedor), o qual além de não ter sido projetado para a execução do processo de destilação de biocombustíveis, o mesmo ainda não apresentava um sistema de isolamento satisfatório. Por tanto a sugestão é que, seja realizado um isolamento de toda a coluna de destilação, além de ser acrescentado um bom sistema de vácuo, visando o aumento do volume de produto destilado.

6.3.5.2 - Propriedades Físico-Químicas.

A Tabela 6.32 mostra os resultados das análises físico-químicas dos biocombustíveis produzidos em diferentes faixas de destilação após o processo de destilação fracionada realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA).

Tabela 6.36 - Propriedades físico-química dos biocombustíveis obtidos na Unidade Piloto de Destilação (THERMTEK/FEQ/UFPA).

Análises	133 – 150 °C	150 – 175 °C	150 – 240 °C	240 – 290 °C
Densidade g/cm ³	0,69	0,72	0,76	0,78
Viscosidade cSt	1,17	1,19	0,70	1,05
Índice de acidez mg KOH/g	5,91	17,44	43,30	16,37
Índice de saponificação mg KOH/g	117,10	325,99	65,197	15,63
Índice de refração AD	1,35	1,35	1,42	1,41
Ponto de fulgor °C	36,9	6,9	10,6	37,3
Corrosividade 1A	1	1	1	1
Índice de Éster %massa	111,19	308,55	21,89	0,74
Teor de AGL %massa	2,97	8,77	21,78	8,23

Fonte: autor.

Ao analisar a Tabela 6.32, observa-se quanto às análises referentes às duas faixas iniciais, supostamente da produção de biogasolina, verifica-se que ao comparar os parâmetros, densidade, viscosidade cinemática, índice de refração e corrosividade, estes se apresentaram semelhantes aos resultados obtidos na unidade de bancada. Porém os parâmetros índice de acidez e ponto de fulgor encontram-se distintos dos valores obtidos em escala de bancada. Quanto a estes parâmetros citados anteriormente a coluna piloto de destilação obteve uma boa reprodutibilidade. Quanto ao índice de saponificação, os resultados mostram ainda uma quantidade considerável de ácidos graxos ligados, com uma pequena concentração de ácidos graxos livres.

Para a faixa correspondente a uma suposta mistura de hidrocarbonetos contidos na biogasolina e no bioquerosene (150 a 240 °C), os únicos parâmetros encontrados com valores inadequados foram o índice de acidez considerado alto de mais para uma fração e o ponto de fulgor considerado relativamente baixo.

Para a última faixa (240 – 290), pode-se ressaltar que, o único valor encontrado relativamente fora do esperado foi o índice de acidez, provavelmente devido ainda a presença de ácidos graxos livres residuais das frações retiradas anteriormente.

6.3.5.3 - Espectrometria no Infravermelho.

Neste item serão mostrados os espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas após etapa de destilação realizada na unidade piloto de destilação, as foram separadas de uma mistura de hidrocarbonetos (PLO) obtido a partir da reação de craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto catalisado com carbonato de sódio virgem na porcentagem de 10 %. Sendo o objetivo desta análise, investigar a formação de compostos com funções conhecidas, tais como: hidrocarbonetos saturados, insaturados, cíclico e aromático, assim como a presença de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

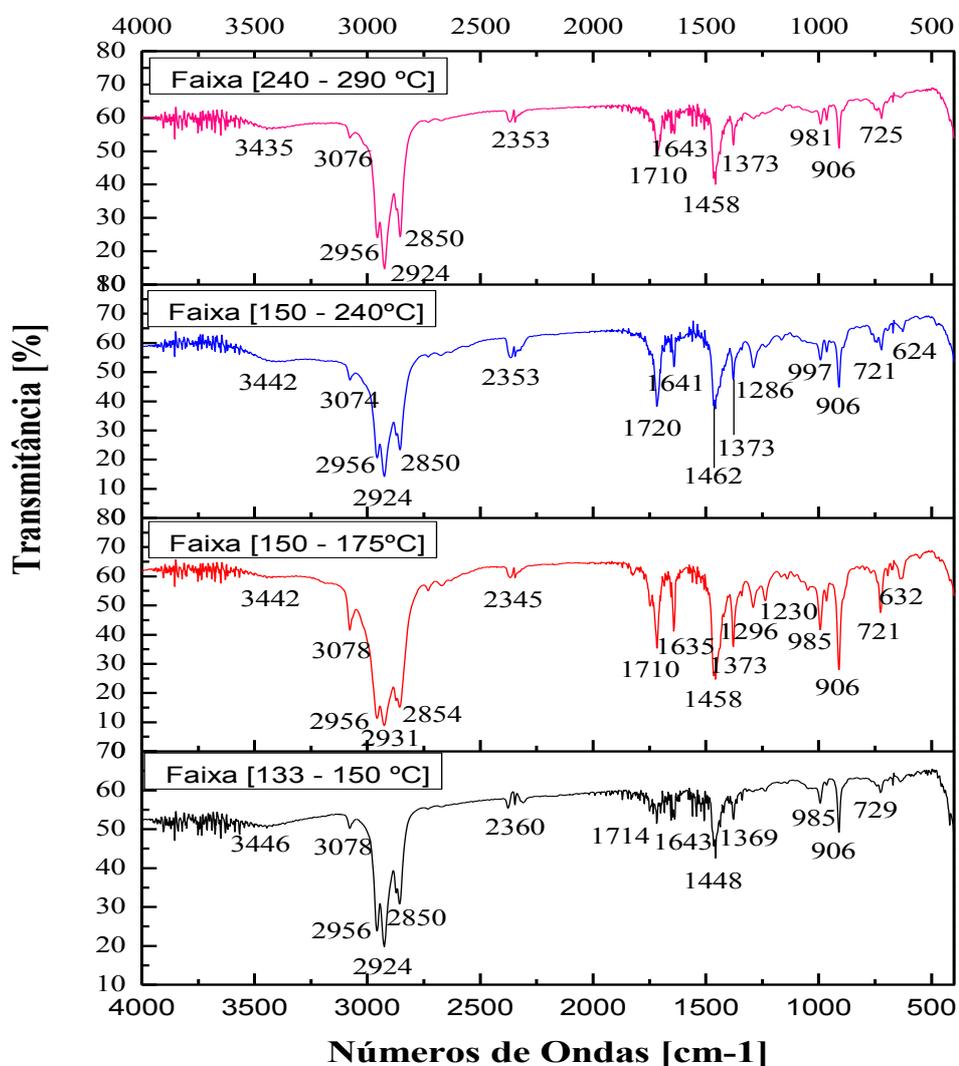


Figura 6. 80 - Espectros de infravermelho das frações destiladas obtidas na unidade piloto de destilação.

Ao analisar os espectros de infravermelho das frações obtidas após etapa de destilação em escala piloto, verifica-se a presença de bandas características de hidrocarbonetos saturados, como as bandas características de vibração de deformação axial de C-H na região de 3.000 a 2.840 cm^{-1} correspondente a função de hidrocarbonetos, mais precisamente de alcanos normais, associado a estas está a presença da banda 1373 cm^{-1} referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila. Pode-se enfatizar que o mesmo resultado foi obtido na etapa de destilação em escala de bancada.

Pode-se ressaltar também que o espectro correspondente à fração de 133 a 150 $^{\circ}\text{C}$, o qual segundo a análise físico-química índice de acidez apresenta menor índice, este também corrobora a baixa intensidade da presença de bandas representativas de ácidos carboxílicos.

Pode-se inferir que, de um modo geral apesar dos dados preliminares obtidos na unidade de destilação piloto serem muito incipientes estes obtiveram uma relativa reprodutibilidade dos dados obtidos na unidade de destilação em escala de bancada.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base no desenvolvimento desse trabalho e considerando as análises contidas nessa tese, é possível concluir que:

a) O planejamento, desenvolvimento e execução dos experimentos descritos no presente trabalho possibilitaram a elucidação de diversas questões temáticas abordadas como a possibilidade da reprodutibilidade de reações de craqueamento em diferentes escalas de produção (bancada, semi-piloto e piloto);

b) Pode-se inferir também que a realização de reações de craqueamento em cada uma das unidades experimentais (bancada, semi-piloto e piloto), possibilitou a obtenção de uma substância com característica escura e segundo métodos analíticos, constituída de uma mistura rica em hidrocarbonetos e compostos oxigenados, a qual, ao ser submetido a uma operação de separação, neste caso a destilação, tem-se como resultado combustível na faixa da gasolina, do querosene e do diesel;

c) Verificou-se a superioridade do catalisador HZSM-5, utilizando-se a unidade em escala de bancada, no que tange a rendimento em biocombustíveis cerca de 79 % (Formação elevada da fase líquida e uma formação mínima da fase gás e sólido residual), corroborando os dados coletados na literatura;

d) Ainda em relação ao craqueamento em escala de bancada, apesar do alto rendimento da fase líquida utilizando-se o catalisador HZSM-5, o PLO obtido utilizando-se Na_2CO_3 como catalisador reacional, apresentou os melhores parâmetros de processo, assim como uma qualidade físico-química superior ao catalisador zeolítico.

e) Verificou-se também, mediante a utilização das três unidades de craqueamento (bancada, semi-piloto e piloto), o comportamento, no que tange a grande formação de gás,

durante as reações de craqueamento ao utilizar o catalisador carbonato de sódio virgem, corroborando também as informações disponibilizadas na literatura;

f) Deve-se enfatizar ainda que de todos os catalisadores utilizados em escala de bancada o catalisador carbonato de sódio foi o que apresentou os melhores resultados no que tange a qualidade dos biocombustíveis (PLOs), representadas por análises físico-químicas como o índice de ácidos, o qual correspondeu a 30 mgKOH/g de amostra, corroborado pela análise de espectro na região do infravermelho, as quais apontaram o desaparecimento de bandas características de ésteres e aparecimento de bandas características de hidrocarbonetos lineares;

g) Pode-se concluir também que a influência do tratamento da matéria prima através da reação de neutralização está diretamente relacionada com o tipo de material utilizado durante a reação, e que a reação de neutralização influenciou mais significativamente na reação de craqueamento do óleo de buriti do que do óleo de palma. Fato este observado, nos parâmetros de processo dos PLOs produzidos. A etapa de neutralização do óleo de buriti favoreceu os parâmetros de processo, tais como: tempo inicial de craqueamento, maior formação de biocombustíveis no estado líquido, menor formação de material residual sólido, maior rendimento de processo, sendo este último cerca de 64 %. Para o óleo de palma a influência do tratamento da matéria prima mostram que houve uma elevação no rendimento de PLO líquido com 80 % de biocombustível produzido, e com isso uma diminuição dos resíduos gerados na reação. O óleo de palma bruto apresentou frente a utilização do óleo de palma neutralizado uma temperatura e tempo inicial de craqueamento menores cerca de 334 °C e 20 minutos;

h) Pode-se inferir também que, mediante a realização do estudo da influência do tipo de processo (térmico e termocatalítico), no que tange a qualidade do biocombustível produzido e do comportamento reacional. As reações conduzidas com a presença de catalisadores se mostraram mais eficientes, apresentando pequenas turbulências no sistema reacional, além de resultados analíticos (caracterização físico-química e composicional) mais satisfatórios. A introdução dos catalisadores favoreceu o alcance da temperatura necessária para iniciar a quebra das moléculas do óleo de buriti e do óleo de palma, sendo 407 °C térmico e 289 °C termocatalítico para o buriti e 417 °C térmico para 334 °C termocatalítico do óleo de palma. Além de favorecer a maximização do

rendimento em biocombustíveis na fase líquida saindo de 42 para 70 % e de 48 para 80 % em relação as reações com óleo de buriti e palma respectivamente;

i) Deve-se enfatizar que, em relação ao desempenho dos quatro experimentos realizados com óleo de buriti, a reação de craqueamento utilizando-se óleo de buriti bruto e catalisado com o carbonato de cálcio obteve o melhor rendimento em massa cerca de 70 % em comparação ao catalisador carbonato de sódio com 65 % (Figura 6.21), além de gerar uma quantidade inferior de água e gás residuais, sendo 16 g e 43,33 respectivamente, sendo inferior ao Na_2CO_3 em relação à temperatura inicial de craqueamento com o valor 346 °C em comparação ao valor de 289 °C do Na_2CO_3 ;

j) Quanto ao estudo da variação do tipo de matéria prima a reação com o óleo de andiroba também mostrou-se mais eficiente do que as reações também descritas na Tabela 6.9, assim como a reação com óleo de palma sob as mesmas condições reacionais, apresentando um rendimento de 74 % em PLO líquido. Em relação aos subprodutos reacionais, pode-se enfatizar que a reação com óleo de soja residual, gerou a maior quantidade de resíduo sólido, em quanto a reação com sebo bovino foi a que mais gerou gás residual durante a reação de craqueamento;

k) No presente estudo verificou-se também a elevada potencialidade do catalisador carbonato de sódio, no que tange a produção de biocombustíveis (biogolina, bio-querosene e diesel verde) em diferentes porcentagens reacionais (10 e 20 %), sendo corroborada como a melhor condição reacional a reação de craqueamento com 20 % de Na_2CO_3 , utilizando-se óleo de palma bruto;

l) Evidenciou-se também a possibilidade da utilização do material residual “Lama Vermelha” como catalisador na reação de craqueamento termocatalítico, sendo esta potencialidade catalítica corroborada com a obtenção de um índice de acidez com valor de 3,0 mgKOH/g de amostra obtido na reação de craqueamento do óleo de palma bruto com 5 % deste material residual. Além de corroborar a seletividade deste catalisador para a formação de moléculas grandes de hidrocarbonetos ou moléculas na faixa do diesel;

m) Outros estudos desenvolvidos no presente trabalho mostraram a possibilidade da utilização do catalisador carbonato de sódio em reações consecutivas de craqueamento, além da reutilização deste catalisador foi corroborado a utilização de matéria primas residuais como, óleo de soja residual (fritura), sebo bovino e palma residual, sendo este ultimo reutilizado a partir de uma atividade degradativa dentro do próprio processo de produção;

n) Além da comprovação da utilização de materiais residuais, seja como catalisador ou como matéria prima, no presente trabalho foi corroborado a utilização de óleos vegetais já testados na literatura na referida rota tecnológica de craqueamento, como óleo de girassol e palma, assim como a utilização de novas matérias primas, como o óleo de andiroba e buriti, o quais apresentaram resultados satisfatórios, no que tange a produção de PLO;

o) Em relação a obtenção das frações de hidrocarboneto a partir da operação de destilação. O sistema de destilação fracionada utilizando uma coluna do tipo vigreux com três estágios mostrou-se eficiente, assim como a destilação simples e destilação piloto, no que tange a produção das frações, como à bio-gasolina, o bio-querosene e o diesel verde (diesel leve e pesado). Sendo obtido para na composição da bio-gasolina 52,76 % de hidrocarbonetos e 47,24 % de oxigenados, dos quais em relação aos hidrocarbonetos foi observado 15,78 % parafínicos normais; 3,5 % de naftênicos; 1,94 % de aromáticos e 31,54 % de olefínicos.

p) Quanto à composição do bio-querosene foi identificado que o mesmo apresentou uma distribuição de 86 % de hidrocarbonetos para 13,63 % de oxigenados, sendo os hidrocarbonetos subdivididos na porcentagem de 19,48 % de parafínicos normais; 19,63 % de naftênicos, confirmando desta forma a concentração deste ultimo na segunda faixa de destilação (175 a 235 °C), além de 7,04 % de aromáticos e 40,22 % de olefínicos.

q) Quanto à composição do diesel leve foi identificado que o mesmo apresentou uma distribuição de 91,38 % de hidrocarbonetos para 8,62 % de oxigenados, sendo os hidrocarbonetos subdivididos na porcentagem de 31,27 % de parafínicos normais; 5,67 % de naftênicos, além de 54,44 % de olefínicos. Tal comportamento mostrou a

eficiência do equipamento utilizado no processo de destilação (coluna vigreux), o qual possibilitou a concentração em material pesado para a referida faixa de corte, além da diminuição da concentração dos naftênicos, os quais foram concentrados na fração do bio-querosene devido ao baixo ponto de ebulição;

r) No que tange a última faixa de corte (diesel pesado), verificou-se um comportamento não linear como visto anteriormente nas faixas de destilação removidas, ou seja, o mesmo apresentou uma distribuição de 70,78 % de hidrocarbonetos para 29,22 % de oxigenados. Verificando-se desta forma uma elevação destes últimos compostos, fato este corroborado pelas análises de acidez e infravermelho. Observou-se também que os hidrocarbonetos foram subdivididos na porcentagem de 25,30 % de parafínicos normais; 9,64 % de naftênicos, além de 35,84 % de olefínicos. Com isso pode-se inferir que apesar da elevada temperatura, o sistema constituído no balão de destilação apresentava em sua constituição composicional oxigenados de cadeia longa, o que corrobora a distribuição destes compostos ao longo de todo o processo de destilação, assim como um estado de equilíbrio termodinâmico entre estas substâncias parcialmente indesejadas, no que tange ao tipo de biocombustível e suas concentrações;

s) Quanto ao desempenho das unidades de craqueamento, as mesmas mostraram-se adequadas para a produção dos produtos craqueados, precisando apenas de alguns ajustes para melhorar a eficiência de produção. Para as unidades de bancada, semi-piloto e piloto é de extrema necessidade um banho ultratermostático, visando o resfriamento imediato do gás gerado durante a reação de craqueamento.

t) Verificou-se em relação as três escalas de produção a diminuição no rendimento em produto líquido orgânico. Pode-se ressaltar que mediante a elevação de escala, a possibilidade no que tange a queda de rendimento é esperada, durante a projeção de elevação, o que pode tornar o processo inviável se o rendimento sofrer uma queda acentuada. Pode-se ressaltar que não é o caso da unidade piloto, uma vez que a mesma não apresentou uma diferença acentuada comparada com as demais escalas;

u) Pode-se inferir também quanto a planta piloto, que após algumas modificações no sistema reacional, no sistema de coleta, assim como em relação a saída

dos gases de queima, a mesma proporcionou a produção de mais de 500 kg de PLO ou 700 L de produto líquido orgânico;

v) Uma das sugestões para trabalhos futuros é a continuidade dos experimentos com a lama vermelha, no que tange a variação da porcentagem de catalisador, mas em escala laboratorial, visando investigar melhor a potencialidade da mesma. Além da elevação no número de estágios da coluna vigreux, visando a otimização do processo de separação. Outra possibilidade de otimização é quanto a planta piloto de destilação, com uma possível diminuição da quantidade de recheio, o que possibilitaria a elevação do rendimento em frações destiladas e também a elevação de parâmetros os quais se encontraram muito abaixo das especificações estabelecidas pela ANP;

x) Quanto ao reator, uma sugestão futura, no que tange a formulação de um novo projeto, é quanto a elevação do tamanho do mesmo, uma vez que, para uma quantidade de 50 kg de material a ser craqueado, e para o reator com as atuais dimensões a possibilidade de geração de um sistema turbulento e responsável pelo arraste de material catalítico é considerada alta, o que ocasionaria perda de eficiência catalítica, assim como diminuição no rendimento reacional, além da conversão durante a reação;

y) De um modo geral pode-se inferir que as melhores condições operacionais durante a produção do PLO na Unidade de Craqueamento Piloto (THERMTEK/FEQ/IME/UFPA), apesar de se ter comprovado experimentalmente, com o estudo do comportamento reacional a mínima temperatura necessária para início de craqueamento para diversas matérias primas. Pode-se ressaltar que quanto maior a temperatura, neste caso para a planta piloto em questão, cujo valor estabelecido foi de 450 °C e um tempo estimado de 60 minutos, e uma porcentagem de catalisador correspondente a 20 % de carbonato de sódio, além de uma taxa de aquecimento considerada moderada, o resultado tornasse-a satisfatório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. *Energy and Fuels*. 2005, 19, 1735.

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

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

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S.G.C.; BARBOSA NETO, N.M.; CORREA, D.S.; ZILIO S.C. “Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies”. *J. Braz. Chem. Soc.* v.16, nº6 a, p.1113-1117, 2005.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. *J. Agric. Food Chem.* v. 31, p. 1268, 1983.

ALMEIDA, S. P; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M. & RIBEIRO, J.F. 1998. *Cerrado: espécies*.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. Piqui e Buriti – *Importância alimentar para a população dos cerrados*. Planaltina, DF: EMBRAPA-PAC, p. 25-34. 1994.

ANJOS, J. R. S.; GONZALEZ, W. A.; LAM, Y. L.; FRÉTY, R. 1983. "Catalytic decomposition of vegetable oils". *Appl. Catalysis*, n.,5. pp . 299.,1983

ARELLANO, D. B.; SOARES, E. F.; AGOSTINI, T. S.; CECCHI, H. M. "Characterization and carotenoid composition of buriti pulp oil". In: Ift Annual Meeting, 1995, Anaheim. *Book of abstracts*. Anaheim: [s. n.], 1995.

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

BILLAUD F, GUITARD Y, MINHA T.A.K, ZAHRAA O, LOZANO P, PIOCH D. "Kinetic studies of catalytic cracking of octanoic acid". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 192, p. 281–288, 2003.

BOTTON V.; RIVA D.; SIMIONATTO E.L.; WIGGERS V.D.; ENDER L; MEIER H.F.; BARROS. A.A.C.; 2012. "Craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez". *Química Nova*. vol.35 n°.4 São Paulo, 2012.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility". *Journal of hazardous materials*, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Disponível em: <<http://www.oleodepalma.com.br/>>. Acesso em: 19 dez. 2011.

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

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

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. “Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)”, *Energy & Fuel*, v. 19, p. 2185, 2005.

COSTA, E. C. “Produção de Biodiesel a partir de Palma (*Elaeis guineensis*) e Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) via Catálise Homogênea e Heterogênea”. 2011 .Dissertação. M. Eng. Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

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

DANDIK, L; AKSOY, H.A. “Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor”. *Fuel Processing Technology*, v.57, p.81-92, 1998

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

DEMIRBAS, A. “Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods”. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. “Introduction to Biofuels”. *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, chapter 2, p. 39. Turkey, 2007.

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

DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. “Processo de etanolise em meio alcalino do óleo bruto de nabo forrageiro”. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, v. 2, p. 187-192, 2006.

EARLE, F. R.; VANETTEN, C. H.; CLARK, T. F.; WOLF, I. A. “Compositional data on sunflower seed”. *Journal American Oil chemists’ Society*, V.45, p.876, 1968.

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

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

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. “Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físicoquímica e Consumo em Gerador de Energia”. *Química Nova*, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

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

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. “Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomiasclerocarpa* M) via GC/MS”. *J. Braz. Chem. Soc.* V. 10, p. 460-477, 1999.

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P.J. “Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) (1), pp. 103–111.

FOUST A.S., WENZEL L.A., CLUMP C.W.; MAUS L.; ANDERSEN L.B. *Princípios das operações unitárias*. Tradução por Horacio Macedo – rio de janeiro: ltc, 2011.

FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. *The Journal of Supercritical Fluids*, 14(3):247-258, 1999.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H. ; MOUNTS, T. L. “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FRÉTY, R.; ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. 2011. “Cracking and Hydrocracking of Triglycerides for Renewable Liquid Fuels: Alternative Process to Transesterification”. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 22. No. 7 1206-1220.

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

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

GONZALEZ, J; ALBANO, C.; ICHAZO, M.; Hernandez, M.; SCIAMANNA, R. “Analysis of thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12”. *Polymer Degradation and Stability*, p. 211–224, 2001.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. “Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines”. *Prog. in Energy and Combustion Sci.*, v. 24, p. 125-164, 1998.

GUSMÃO, J. et al (FALTA OS OUTROS AUTORES). “Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel Catal”. *Today*. v. 5, n. 4, p. 533-534, 1989.

GUNSTONE, F. D. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK, 2004.

HATTORI, H. “Heterogeneous Basic Catalysis”. *Chem. Rev.*, 1995, 95 - 537.

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

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

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

JUNIOR, J. F.; KALTNER, F. J.; AZEVEDO, G. F. P.; CAMPOS I. A. *Biodiesel: porque tem que ser dende*. Embrapa Amazonia oriental. Palmas, Belém-PA, 2006.

KAHANE, R., NGUYEN, T. SCHWARZ, N. P. “CFD modeling of thickeners at Worsley Alumina Pty Ltd”. *Applied Mathematical Modelling*, n. 26, pp. 281-296, 2002.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. “Investigation of the refining step of biodiesel production”. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890-895, 1996.

KATIKANENI, S. P. R.; ADJAYE, J., D.; IDEM, R. O.; BAKHSHI, N. N. “Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2-C4 olefin production and model reaction studies”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n.10, p. 3332-3346, 1996.

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J.W., CALVIN, M., 1989. “Liquid fuels from Mesua ferrea L”. seed oil. *JAACS* 66 (2), 223–226.

LEITE, A. M. C. “*Ecologia de Carapaguianensis Aublet (Meliaceae) andiroba*”. 1997. 181p. Tese (Doutorado Biologia Ambiental) – Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pará e do Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém.

LIMA, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, 71, 987

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

MA, F.; HANNA, M. A. “Biodiesel production: a review”. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. *Avaliação do Biodiesel no Brasil*. Brasília – DF, Julho, 2004.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. “Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals”. *Bioresource Technology*, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

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

MARTIN, F.W. “Perennial Edible Fruits of the Tropics”. *United Department of Agriculture*. Kansas City, 1990.

McCONCHIE, D.; CLARK, M.; DAVIES-McCONCHIE, F. “New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud)”. In: *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, Brisbane, Australia, pp. 327-332, 2002.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. “Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.

MELLDE, R.W.; MAASING, I.M.; JOHANSSON, T.B. “Advanced automobile engines for fuel economy”. *Annual Reviews*. *Energy*. n. 14, p. 425, 1989.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. São Paulo: Varela, 1998.

MORRISON, W.H. ROBERTSON, J.A. *Effects of planting location and temperature on the oil content and fatty acids composition of sunflower seeds*. Washington, Agricultural Research (Southern Region), Science and Education Administration), US. Department of Agriculture, 1981.

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

MCT, 210. *Química Verde no Brasil: 2010 – 2030*, Ed. Rev. Atual – Brasília, DF. Centro de Estudos Estratégicos, 2010. p. 142.

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

NAG, A. *Biofuels Refining and Performance*. Copyright 2008 by The McGraw-Hill Companies, 2008.

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

ONG, Y. K. e BHATIA, S., 2009. “The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils”. *Energy* n.35 p 111 – 119, 2009.

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

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

PAN, Z.; LI, D.; YU, J.; YANG, N. “Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material”. *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 1437–1441, 2003.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica em um país engraçado*, 2003. <www.tecbio.com.br/downloads/livro%20biodiesel.pdf>. Acessado em 08 set2010.

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

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

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

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. “Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils”. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 338–347, 2009.

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

RIZZINI, C. T. *Botânica econômica brasileira*. São Paulo: EDUSP, 1978

RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1.ed., 1996.

SADRAMELI, M.; GREEN, A. E. S. “Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007; v. 78, p. 445-451.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y.A. “Chemistry and biochemistry of palm oil”. *Prog. Lipid Res., Oxford*. V.39, p.507-558, 2000.

SANTORA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. “Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals”. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.

SANTOS, C.D.; BOFIM, L.M.; MOTTA, J.A.S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A.R.; ARAUJO, A.S. PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B., 2009. “Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas”. *Scientia Plena*, . Vol 5, n. 11, 2009.

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

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

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

SARAIVA, S. A.; CABRAL, E. C.; EBERLIN, M. N.; CATHARINO, R. R. “Amazonian Vegetable Oils and Fats: Fast Typification and Quality Control via Triacylglycerol (TAG) Profiles from Dry Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometry Fingerprinting”. *J. Agric. Food Chem.* V. 57, p. 4030–4034, 2009.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. “Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil”. *Journal of American Oil Chemical Society*. v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1988.

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

SHAHIDI, F. “Quality Assurance of Fats and Oils” In: SHAHIDI, F (Org.) *Bailey’s Industrial Oil & Fat Products* 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas”. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007. Disponível em: < <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10888>>. Acesso em: 5 jun. 2012.

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

SILVA, M. S.; ‘Craqueamento Termocatalítico do Óleo da Polpa de Buriti (*mauritia flexuosa l.*) em um Reator de Leito Fixo Descontínuo em Escala de Laboratório”. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SISWANTO *et al.*;”Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using mcm-41: determination of optimum condition”. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*.VOL. 3, NO. 6, December 2008.

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

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

STUMBORG, M.; WONG, A.; HOGAN, E. “Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement”. *Bioresource Technology*. V. 56, p. 13-18, 1996.

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. “Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica”. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.

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

TAMUNAIDU, P. E; BHATIA, S. “Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies”. *Bioresource Technology*, n. 98, p. 3593 – 3601, 2007.

TAVARES, M.; BADOLATO, E. S. G.; CARVALHO, J. B.; AUED, S. “Óleo de amêndoa de palma (palmiste) brasileiro: caracterização e composição em ácidos graxos”. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*. V. 50, p. 307-312, 1990.

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

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

VASQUEZ, M. R. “Useful Plants of Amazonian Peru. Second Draft. Filed with USDA's”. *National Agricultural Library, USA*, 1990.

VENANCIO, L. C. A.; “Projeto e Construção de Unidade Piloto de Transferência de Massa Gás/Líquido, para Processamento de Resíduo da Indústria de Alumina e Gás de Combustão, Estudando Parâmetros da Reação Para Ph, So₂ e Captura de Co₂”. 2013. 189 f. **Tese Dr. Eng. Universidade Federal do Pará**. Belém/PA, 2013.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. “Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina”. *Energy & Fuels*. V. 9, p. 1090-1096, 1995.

WANG, G.; YANG, G.; XU, C.; GAO, J. “A novel conceptual process for residue catalytic cracking and gasoline reformation dual-reactions mutual control”. *Applied Catalysis A: General*, p. 98–105, 2008.

WIGGERS, V. R. “Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras”. 2007, 215 f. Tese (doutorado em Engenharia Química). Unicamp, Campinas, 2007.

WIGGERS, V. R.; MEIER, H. F.; WISNIEWSKI Jr, A; BARROS, A. A. C.; MACIEL, M. R. W. ‘Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study’. *Bioresource Technology*. V. 100, p. 6570–6577, 2009.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. “Utilization of bauxite waste in ceramic glazes”. *Ceramics International*, n 26, pp. 485-493, 2000.