



APLICAÇÃO DE DESTILADOS PROVENIENTES DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DE
RESÍDUOS DE GORDURA ANIMAL NO ASFALTO DILUÍDO DE PETRÓLEO

Alex Lopes Valente

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

Orientadores: Nélio Teixeira Machado
Lucas Pinto Bernar

Belém
2024

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

V154a Valente, Alex Lopes.
APLICAÇÃO DE DESTILADOS PROVENIENTES DO BIO-
ÓLEO DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE GORDURA ANIMAL
NO ASFALTO DILUÍDO DE PETRÓLEO / Alex Lopes Valente.
— 2024.
130 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Coorientador(a): Prof. Dr. Lucas Pinto Bernar
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.

1. Triglicerídeos. 2. Craqueamento. 3. Destilação
fracionada. 4. Imprimação betuminosa. 5. Reatores semi-
batelada. I. Título.

CDD 625.85



“APLICAÇÃO DE DESTILADOS PROVENIENTES DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE GORDURA ANIMAL NO ASFALTO DILUÍDO DE PETRÓLEO”

Alex Lopes Valente

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

Aprovada por:



Documento assinado digitalmente
NELJO TEIXEIRA MACHADO
Data: 26/09/2024 10:54:47-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
(Orientador – PRODERNA/UFPA)



Documento assinado digitalmente
LUCAS PINTO BERNAR
Data: 02/09/2024 10:19:16-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Dr. Lucas Pinto Bernar
(Coorientador – Bolsista DTI-A/CNPq)



Documento assinado digitalmente
CARMEN GILDA BARROSO TAVARES DIAS
Data: 06/09/2024 10:22:19-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof^a. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)



Documento assinado digitalmente
DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO
Data: 24/08/2024 16:30:36-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo ao Programa – CEULM/ULBRA/AM)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Membro Externo à Instituição – IME/RJ)



Documento assinado digitalmente
LUIZ EDUARDO PIZARRO BORGES
Data: 16/09/2024 09:27:01-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Belém, PA - Brasil
Agosto de 2024

Dedico este trabalho em memória de meu pai o Prof. Dr. José Alexandre da S. Valente o qual é a inspiração de minha vida acadêmica e profissional e às pessoas mais importantes da minha vida: minha amada esposa Ana Carlyne Valente, minha mãe Isabel Valente, e meus irmãos: Adriano Valente e André Valente. Obrigado por toda paciência, amor e ensinamento de Deus que tem me abençoado.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que desempenharam papéis significativos ao longo desta jornada acadêmica e na conclusão deste trabalho. Em primeiro lugar, agradeço a Deus por encher minha vida de bênçãos e misericórdia durante toda essa caminhada.

À minha dedicada esposa, Ana Carolyne Valente, expresso meu agradecimento pelo apoio incondicional, afeto e carinho que foram fundamentais para concluir esta etapa da minha vida. Sua presença constante desde o início da graduação é uma bênção pela qual sou grato a Deus.

Recordo com carinho a memória do meu amado pai, José Alexandre da Silva Valente, que infelizmente nos deixou durante a pandemia. Sua inspiração moldou minha jornada acadêmica. À minha mãe, Isabel Lopes Valente, sou eternamente grato por sua dedicação na minha criação, apoio à minha carreira acadêmica e inspiração constante do caráter divino em minha vida. Aos meus irmãos, Adriano e André Lopes Valente, e ao meu tio Carlos André Valente, agradeço pela amizade, brincadeiras e companheirismo que cultivamos sempre que estamos juntos. Minha família, como um todo, desempenhou um papel fundamental para alcançar esta conquista.

Aos amigos, pastores e líderes da Comunidade Integrada da Amazônia – CEIA, agradeço pela comunhão e pelo compartilhamento da presença de Deus em minha vida. Em especial, aos amigos da célula Atitude Radical, que são verdadeiramente meus companheiros mais próximos.

Expresso minha gratidão ao PRODERNA – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais e à CAPES pelo incentivo e pela viabilização da minha jornada rumo ao doutorado em Engenharia de Recursos Naturais.

Aos amigos e orientadores, minha sincera gratidão pela parceria, orientação e companheirismo ao longo da rotina de experimentos e construção deste projeto promissor. Sem a contribuição valiosa de todos vocês, este trabalho não teria sido possível. Em especial, agradeço aos Professores Nélio Teixeira Machado, Luiz Eduardo Pizarro Borges e Davi Brasil, por compartilharem seu conhecimento. A todos os professores do PRODERNA, minha gratidão pelas contribuições e aulas ministradas. Aos companheiros de laboratório do Grupo de Estudos em Meio Ambiente (GEMA), em especial aos amigos e irmãos de batalha Lucas Bernar, Renan e Lucas, e a todos os outros membros do grupo, meu muito obrigado.

O temor do Senhor é o principio da sabedoria.

Provérbios 1:7.

Resumo

Os resíduos de gordura animal (RGA) podem ser convertidos em frações destiladas semelhantes a solventes de petróleo e utilizados como biocombustíveis ou em outras aplicações por meio da pirólise e destilação fracionada. As frações destiladas do produto líquido orgânico da pirólise de triglicérides apresenta viscosidade e volatilidade adequadas em comparação com os combustíveis derivados de petróleo, mas exibe índices de acidez entre 60-140 mg KOH/g, impedindo seu uso direto como biocombustíveis sem uma considerável purificação de suas frações destiladas. O asfalto diluído de petróleo (ADP), usado na imprimação do solo para a construção de pavimento flexível, demanda viscosidade, volatilidade e penetração adequados, e as frações destiladas do óleo da pirólise do RGA podem ser utilizadas como substitutos parciais ou totais do solvente padrão (querosene) na produção do ADP. O objetivo deste estudo foi aferir se há conformidade dos ADPs preparados pela substituição total ou parcial do querosene por frações destiladas do produto da pirólise de RGA de acordo com o padrão normativo do DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes). Inicialmente, o RGA foi obtido a partir de resíduos de carne por meio do processo de renderização. Em seguida, o RGA foi submetido a pirólise em um reator de leito fixo semi-batelada (2L) e o bio-óleo resultante foi destilado fracionalmente em frações de gasolina, querosene e diesel, houve análise do processo de pirólise em relação ao tipo de reator utilizado (semi-batelada) no que diz respeito a influência da temperatura e ao tempo de reação e do perfil de destilação. As frações destiladas foram caracterizadas de acordo com a densidade, a viscosidade e ao índice de acidez antes de serem utilizadas na preparação dos ADPs pela substituição parcial e/ou total (0-40% em peso) do querosene padrão. As misturas foram testadas quanto à viscosidade cinemática e saybolt-furol, ponto de fulgor e penetração à imprimadura, de acordo com as normas de pavimentação rodoviária do DNIT. Os resultados mostraram que as frações de querosene e diesel do PLO da RGA podem ser adequadamente usadas na preparação de ADPs por substituição total do querosene de petróleo normalmente utilizado.

Palavras-chave: lipídios, triglicérides, craqueamento, destilação fracionada, penetração à imprimadura, imprimação betuminosa, ácidos graxos, reatores semi-batelada e tempo de reação.

Abstract

Waste animal fats (WAF) can be converted into distillate fractions similar to petroleum solvents and used as biofuels or in other applications through pyrolysis and fractional distillation. The distillate fractions from the pyrolysis of triglycerides exhibit adequate viscosity and volatility compared to petroleum-derived fuels but show acid values between 60-140 mg KOH/g, preventing their direct use as biofuels without considerable purification of the distilled fractions. Diluted petroleum asphalt (DPA), used for priming soil in the construction of flexible pavement, requires adequate viscosity, volatility, and penetration, and the distillate fractions from WAF pyrolysis oil can be used as partial or full substitutes for the standard solvent (kerosene) in DPA production. The aim of this study was to test the compliance of DPAs prepared by substituting kerosene with bio-oil fractions from WAF according to DPA standards. First, WAF is obtained from meat waste through the rendering process. Then, WAF is subjected to pyrolysis in a semi-batch fixed-bed reactor (2L), and the resulting bio-oil is fractionally distilled into gasoline, kerosene, and diesel fractions. The pyrolysis process is analyzed concerning the type of reactor used, with a focus on the influence of temperature and reaction time, as well as the distillation profile. The distilled fractions are characterized by density, viscosity, and acid value before being used in the preparation of DPAs by partial and/or total (0-40% by weight) substitution of standard kerosene. The mixtures were tested for kinematic and Saybolt-Furol viscosity, flash point, and penetration, according to road pavement standards. The results showed that the kerosene and diesel fractions from WAF can be adequately used in the preparation of DPAs as a total substitute for the petroleum kerosene typically used.

Keywords: lipids; triglycerides; cracking; fractional distillation; penetration depth; fatty acids; semi-batch reactors; reaction time.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. OBJETIVOS:	18
1.1.1. Objetivo Geral	18
1.1.2. Objetivos Específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	19
2.1. Pavimentação Asfáltica	19
2.1.1. Ligantes Asfálticos	20
2.1.1.1. Cimento Asfáltico de Petróleo	20
2.1.1.2. Asfalto Modificado por polímeros	23
2.1.1.3. Emulsões Asfálticas	25
2.1.1.4. Asfalto Diluído	29
2.1.2. Serviços e tipos de revestimentos	30
2.1.2.1. Imprimação	31
2.1.2.2. Pinturas de Ligação	32
2.1.2.3. Tratamentos Superficiais	33
2.2. INDÚSTRIA DE PAVIMENTOS FLEXÍVEIS: OS IMPACTOS AMBIENTAIS E A BUSCA POR NOVAS ALTERNATIVAS	37
2.3. Diluentes asfálticos	40
2.3.1. Querosene	40
2.3.2. Gasolina	42
2.3.3. Produto líquido orgânico obtido através do óleo de fritura (rota alcoólica)	43
2.3.4. Biocombustíveis a partir de triglicerídeos	44
2.3.4.1. Craqueamento térmico de óleos vegetais	51
2.3.4.2. Craqueamento Térmico de gorduras animais e gorduras residuais	52
2.4. SOLO LATERÍTICO	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1. Metodologia	59
3.2. Aquisição, pré-tratamento e processo de renderização	60
3.3. Pirólise	61
3.4. Destilação fracionada	62
3.5. Preparo do asfalto de petróleo diluído (ADP)	64
3.6. Caracterização dos produtos	66

4. Resultados e discussões.....	70
REFERÊNCIAS.....	121

Lista de Figuras

Figura 1 : Ilustração das camadas constituintes de um pavimento e as tensões aplicadas [1].	20
Figura 2 : Modelo proposto por Lin <i>et al.</i> (1991) [2].	21
Figura 3 : Modelo estrutural proposto por Soares <i>et al.</i> (1999) [3].	21
Figura 4 : Esquema de produção de uma refinaria de petróleo do tipo médio [4].	22
Figura 5 : Fluxograma ilustrativo do processo produtivo de emulsão asfáltica catiônica [5].	26
Figura 6 : Moinho coloidal utilizado no processo produtivo de emulsão asfáltica [5].	27
Figura 7 : Contato entre emulsão asfáltica e agregado e posterior formação de filme asfáltico sobre o agregado[5].	27
Figura 8 : Pavimento flexível visto sob um corte transversal [5].	31
Figura 9 : Processo de imprimação: Espalhamento do material ligante e o aspecto do solo [5].	32
Figura 10 : Aplicação da pintura de ligação [5].	33
Figura 11 : Pintura de ligação realizada com a caneta espargidora [5].	33
Figura 12 : Usina de Asfalto usinado a quente e o esquema de funcionamento [6].	34
Figura 13 : Aplicação da mistura quente para construção do revestimento asfáltico [6].	34
Figura 14 : Equipamento multidistribuidor e aplicação simultânea do TSP [5].	36
Figura 15 : Espargidor aplicando o ligante asfáltico, para posterior aplicação do agregado e compactação do revestimento [5].	36
Figura 16 : Usina de PMF fixa e móvel e a aplicação do mesmo em um pavimento flexível [5].	36
Figura 17 : Percentual de diluente evaporado em função do tempo[7].	38
Figura 18 : Lâmpada de Argand abastecida com querosene [8].	41
Figura 19 : Fórmula estrutural plana do naftaleno (a) e do fenantreno (b) [9].	41
Figura 20 : Fórmula estrutural plana dos componentes da Gasolina [10].	42
Figura 21 : Transesterificação dos triglicerídeos que formam o biodiesel [11].	44
Figura 22 : Fluxograma do processo de transesterificação do óleo residual de fritura[11].	44
Figura 23 : Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais [12].	47
Figura 24 : Reação de condensação de cetenos na pirólise de triglicerídeos saturados (i) e decomposição de acroleína (ii). [13].	48
Figura 25 : Descrição da planta piloto [82].	49
Figura 26 : Metodologia (Próprio Autor).	60
Figura 27 : Reator agitado a GLP (a) e separação da gordura por filtração (b). (Próprio Autor)	61

Figura 28 : Fluxograma do processo de pirólise em reatores semi-batelada (Próprio Autor)..	62
Figura 29 : Aparato de destilação fracionada (Próprio Autor).	63
Figura 30 : Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) (a) e Querosene comercial "Apache"(b) (Próprio Autor).....	64
Figura 31 : MiniProctor (a); Partes do MiniProctor (b): recipiente (1), molde de plástico (2), anéis metálicos (3) e folhas de plástico (4); Pistão usado na compactação do solo (c); Corpos de prova compactados (d) (Próprio Autor).	69

Lista de Tabelas

Tabela 1 : Especificação Brasileira para o CAP[14].	23
Tabela 2 : Melhoria do revestimento asfáltico pela adição de cada polímero [15].	25
Tabela 3 : Características do cimento asfáltico modificado por polímero elastomérico [16].	25
Tabela 4 : Limites estabelecidos para as emulsões asfálticas [17].	28
Tabela 5 : Especificação de Material para asfalto diluído tipo cura média [18].	29
Tabela 6 : Especificação de Material para asfalto diluído tipo cura rápida [19].	30
Tabela 7 : Classificação da gasolina em: índice de octanagem e Presença de aditivos [10].	42
Tabela 8 : Diferentes estudos sobre o efeito dos parâmetros do processo na pirólise de óleo de cozinha residual.	56
Tabela 9 : Propriedades físico-químicas do Querosene comercial "Apache" [20].	65
Tabela 10 : Propriedades físico químicas do CAP 50/70 [21].	65
Tabela 11 : Proporções das amostras de ADP preparadas (Próprio Autor).	66
Tabela 12 : Métodos normativos e especificações para ADP (Próprio Autor).	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
ADP-CM-30	Asfalto Diluído tipo CM-30
ANP	Agência Nacional de Petróleo
AOCS	American Oil Chemists' Society
AOCS Cd3d-63	Metodologia de determinação do Índice de Acidez
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CAP 50/70	Cimento Asfáltico de Petróleo (Penetração (100 g, 5s, 25°C): entre 50 à 70 mm)
CAUQ	Concreto Asfáltico Usinado à Quente
CBAA	Companhia Brasileira de Asfalto na Amazônia
CFW08	Inversor de Frequência modelo CFW08
CG	Cromatografia Gasosa
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CL	Cura Lenta
CLP N1100	Controlador Universal modelo N1100
CM	Cura Média
CM-30	Cura Média (faixa de viscosidade: 30 à 60 cSt)
CR	Cura Rápida
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagens
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes
DRX	Difração de Raios X
EAI	Emulsão Asfáltica para Imprimação
FAEE	Ésteres Etilicos de Ácidos Graxos
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
G14	Ligantes alternativos tipo G14
G15	Ligantes alternativos tipo G15
G17	Ligantes alternativos tipo G17
G18	Ligantes alternativos tipo G18
G8	Ligantes alternativos tipo G8
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNC	Gases não condensáveis
HPA	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
IEC	Espectroscopia Infravermelha e Cromatografia de Troca de Íons
IV	Infravermelho
MCT	Miniatura, Compactado, Tropical
MCV	Moisture Condition Value
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
PCL	Produto Craqueado Líquido
PLO	Produto Líquido Orgânico da Pirólise
PLODORF	Produto Líquido Orgânico Derivado de Óleo Residual de Fritura via Transesterificação
PLOP	Produto Líquido Orgânico da Pirólise
PMF	Pré-Misturado à Frio

QAV	Querosene de Aviação
RGA	Resíduo de Gordura Animal
RL	Emulsão Asfáltica Catiônica tipo Ruptura Lenta
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RR-1C	Emulsão Asfáltica Catiônica tipo Ruptura Rápida 1C
RR-2C	Emulsão Asfáltica Catiônica tipo Ruptura Rápida 2C
RU	Restaurante Universitário
SHRP	Strategic Highway Research Program
TSD	Tratamento Superficial Duplo
TSP	Tratamento Superficial por Penetração
TSS	Tratamento Superficial Simples
TST	Tratamento Superficial Triplo
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis

1. INTRODUÇÃO

A maior parte do asfalto mundial, cerca de 98%, é derivada do processo de refino do petróleo. No Brasil, o consumo anual desse produto atinge aproximadamente 1,7 milhões de toneladas, sendo 95% destinados à pavimentação e os restantes 5% usados como impermeabilizantes na construção civil e para fins industriais [4].

Segundo Ceratti *et al.* (2011) [5] os pavimentos rodoviários podem ser classificados como rígidos, envolvendo agregados e cimento Portland, ou flexíveis, envolvendo agregados e CAP. Após a preparação do subleito, sub-base e base, a superfície granular é concluída, e o processo de construção da camada de rolamento inicia-se com o serviço de imprimação. Esse procedimento consiste na aplicação de um material betuminoso para conferir coesão superficial, impermeabilização e permitir a aderência entre a superfície e o revestimento da camada de rolamento [5].

Os asfaltos diluídos (ADP) são amplamente utilizados para a imprimação, consistindo principalmente de CAP e um diluente volátil. A classificação desses asfaltos depende do tipo de diluente e do tempo necessário para sua evaporação. No Brasil, são produzidos dois tipos principais: cura rápida (CR), com gasolina (nafta) como solvente, e cura média (CM), utilizando querosene [4].

Contudo, o uso de asfalto diluído gera vapores (VOCs) e apresenta riscos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores, devido ao seu baixo ponto de fulgor, causado pelo diluente. Diversos estudos têm sido conduzidos para investigar alternativas ao uso do CM-30 ou aprimoramentos das propriedades do asfalto, especialmente no que se refere à mitigação de poluentes atmosféricos [22]. Uma alternativa mais segura é o uso de emulsões asfálticas para imprimação (EAI), que emitem menos VOCs, têm um ponto de fulgor mais elevado e um tempo de cura mais rápido [23].

A demanda por altas temperaturas na redução da viscosidade do CAP impulsionou a busca por aditivos. Uma alternativa é o uso de bio-óleos, derivados de fontes vegetais, animais ou biomassa, como indicado por Lackey *et al.* (2004) [24] e Fini *et al.* (2011) [25].

Trindade (2017) [26] investigou o uso de biodiesel proveniente da transesterificação do óleo residual de fritura como diluente asfáltico, substituindo o querosene na produção do ADP tipo CM-30. Valente (2018) [27] corroborou a viabilidade desse material orgânico, considerando o ADP tipo CM-30, composto por 60% de CAP e 40% de querosene, a principal questão foi como incorporar o bio-óleo nessa proporção. Os resultados indicaram a

viabilidade dos CM-30 produzidos com percentuais reduzidos de biodiesel variando de 1% a 5% da massa total.

Almeida *et al.* (2022) [28] investigou a eficácia de ligantes menos poluentes em comparação com o asfalto diluído de petróleo (CM-30) no serviço de imprimação. Ligantes comerciais e alternativos foram classificados considerando critérios tecnológicos e ambientais. Os parâmetros analisados abrangeram penetração, coesão, aderência, desgaste superficial e impacto ambiental em bases imprimadas com diferentes tipos de solo. O ligante G14 destacou-se como promissor em relação ao CM-30, seguido por G8, enquanto G18 mostrou-se inviável devido ao elevado consumo de energia necessário para sua aplicação (cerca de 120° C). Na análise ambiental, o G8 apresentou emissões de compostos voláteis inferiores ao CM-30, posicionando-o como uma escolha mais sustentável.

Bernar *et al.* (2018) [29] investigou a influência do tempo de reação e da proporção catalisador/gordura residual no processo de aprimoramento catalítico dos vapores de pirólise da gordura residual a 400 °C e 1,0 atmosfera. O estudo avaliou os rendimentos dos produtos de reação, as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez) e a composição química dos biocombustíveis líquidos, em um reator de leito fixo de catalisador de carvão ativado impregnado com 10,0 M de NaOH, em escala semi-piloto.

O sebo bovino (gordura residual), antes considerado um problema para frigoríficos, agora se destaca como fonte de lucro. Este resíduo passou ser um produto que pode valer até R\$ 2 mil por tonelada. Utilizado na formulação de rações, produtos de higiene e diversos produtos, o sebo bovino representa 15% da produção nacional de biocombustíveis, movimentando mais de R\$ 2 bilhões e seguindo uma tendência de crescimento [30].

Portanto, a proposta deste trabalho é investigar a incorporação dos destilados (gasolina, querosene e diesel) deste produto líquido orgânico oriundo da pirólise de triglicerídeos de origem animal na produção de asfalto diluído tipo cura média (ADP - CM 30) junto ao diluente padrão (querosene comercial). Foram realizadas caracterizações físico-químicas dos triglicerídeos de origem animal, deste líquido orgânico e dos destilados, bem como, análise do processo de pirólise destes em relação a temperatura e ao tempo de residência em reatores semi-batelada e do perfil de destilação. Para o asfalto diluído aplicou-se ensaios regidos pela norma DNER (363/97) [18]: viscosidade cinemática DNER-ME (151/94) [31], viscosidade Saybolt-Furol DNER-ME (004/94) [32] e ponto de fulgor NBR (5765/04) [33], além da aplicação deste no serviço de imprimação asfáltica em solos lateríticos, no qual aplicou-se o método de penetração à imprimadura, segundo a norma ME-(59/03) [34].

1.1. OBJETIVOS:

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar o desempenho dos destilados do produto líquido orgânico resultante da pirólise de triglicerídeos de origem animal no processo de produção do asfalto diluído do tipo CM-30, bem como sua aplicação na imprimação asfáltica em solos lateríticos.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar as características físico-químicas dos triglicerídeos de origem animal, do produto líquido orgânico resultante da pirólise e dos destilados, por meio de ensaios de densidade, índice de acidez e viscosidade cinemática.
- Realizar análise do processo de pirólise do resíduo de gordura animal realizada em reatores semi-batelada: influência da temperatura e do tempo de reação e do perfil de destilação fracionada do produto da pirólise.
- Avaliar os destilados do produto líquido orgânico derivado de triglicerídeos de origem animal na produção de asfalto diluído tipo CM-30, utilizando diferentes composições de diluentes. Variar essas composições de 0% a 40% de destilados/querosene, em intervalos de 10%, e manter 60% de CAP 50/70. Os ensaios incluem ponto de fulgor, viscosidade saybolt furol e cinemática.
- Avaliar os asfaltos diluídos de petróleo produzidos de acordo com a norma DNER (363/97) [18], caracterizando-os em relação à viscosidade cinemática DNER-ME (151/94) [31], viscosidade Saybolt-Furol DNER-ME (004/94) [32] e ponto de fulgor NBR (5765/04) [33].
- Executar o ensaio de determinação da penetração da imprimação betuminosa em solos lateríticos compactados em miniatura, conforme a norma ME-59/03 [34], para os CM-30 produzidos com 40% de destilados e 60% de CAP 50/70.
- Aferir o tempo de cura e a penetração na imprimação (mm) para as amostras de asfalto diluído produzidas com 40% de destilados e 60% de CAP 50/70, considerando diferentes umidades de compactação dos corpos de prova [34].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA

O pavimento de uma estrada é composto por múltiplas camadas de espessura reduzida, construídas sobre uma superfície preparada por meio do processo de terraplanagem. Essas camadas são projetadas para suportar as cargas geradas pelo tráfego de veículos e enfrentar as condições climáticas adversas, com o objetivo de proporcionar uma superfície de rolamento que ofereça conforto e segurança aos condutores. Existem duas categorias principais de pavimentos rodoviários: rígidos e flexíveis [4].

Como já mencionado, os pavimentos flexíveis são compostos por ligantes asfálticos e agregados que formam o revestimento asfáltico. Essa camada é construída sobre a base, sub-base e subleito. O revestimento pode incluir uma camada de rolamento e camadas de ligação conhecidas como camadas "binder". Sua função principal é resistir às cargas do tráfego e distribuí-las de forma eficiente para as camadas inferiores [4].

A carga do tráfego desempenha um papel importante na deterioração do revestimento asfáltico, causando rachaduras e deformações. Esses problemas podem ser agravados pelo envelhecimento do ligante betuminoso e pela influência das condições climáticas. Portanto, é de extrema importância selecionar cuidadosamente os materiais e espessuras das camadas do revestimento para controlar as tensões e deformações, sendo este o foco da mecânica dos pavimentos [35].

A Figura 1 ilustra as camadas que compõem um pavimento e as tensões que atuam sobre elas. Existem principalmente duas técnicas para unir os agregados e os ligantes asfálticos: a mistura, na qual as quantidades são pré-determinadas antes da aplicação, podendo ser realizada em uma usina ou diretamente na pista; e a penetração, que envolve a aplicação do ligante na superfície e a subsequente compressão das camadas de agregados por meio de operações repetidas [4].

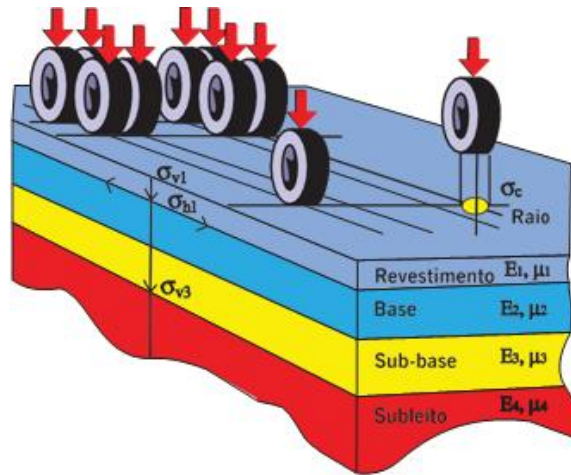


Figura 1: Ilustração das camadas constituintes de um pavimento e as tensões aplicadas [1].

2.1.1. Ligantes Asfálticos

Os ligantes empregados nos pavimentos podem ser encontrados em diversas variedades e são aplicados no revestimento asfáltico de maneiras diferentes. Entre eles, destacam-se o cimento asfáltico de petróleo (CAP), o asfalto modificado por polímeros, as emulsões asfálticas, o asfalto diluído, e assim por diante.

2.1.1.1. Cimento Asfáltico de Petróleo

Conforme Girdler (1965) [36], o cimento asfáltico de petróleo (CAP) é caracterizado como uma dispersão coloidal de asfaltenos em saturados e aromáticos, conhecidos como maltenos (imersos em resinas), que se comportam como micelas reversas ou diretas. Uma micela é definida, conforme Soares *et al.* (1999) [3], como um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. O modelo proposto por Lin *et al.* (1991) [2], ilustrado na Figura 2, descreve as micelas e suas disposições dentro do meio intermicelar.

Existem outros modelos que buscam descrever a organização das moléculas do asfalto. Um exemplo é o modelo apresentado pelo programa SHRP (Strategic Highway Research Program), que demonstra a dispersão desses compostos com base na análise de espectroscopia infravermelha e cromatografia de troca de íons (IEC), conforme retratado na Figura 3. Robertson *et al.* (1991) [37] categoriza o CAP não mais como micelas dispersas em um meio, mas como uma associação de moléculas fracamente ligadas, classificadas em polares e apolares.

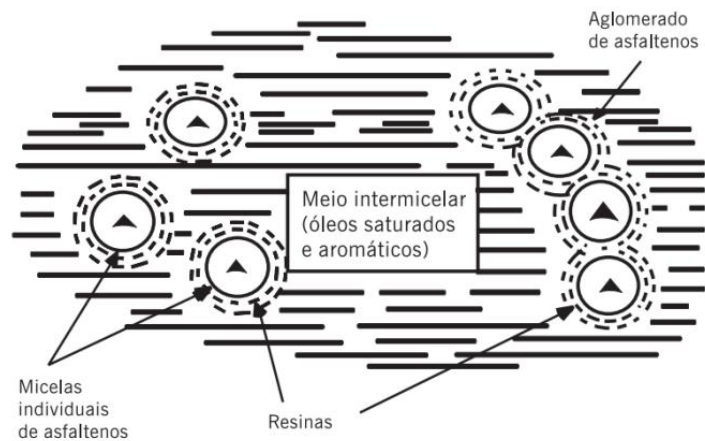


Figura 2: Modelo proposto por Lin *et al.* (1991) [2].

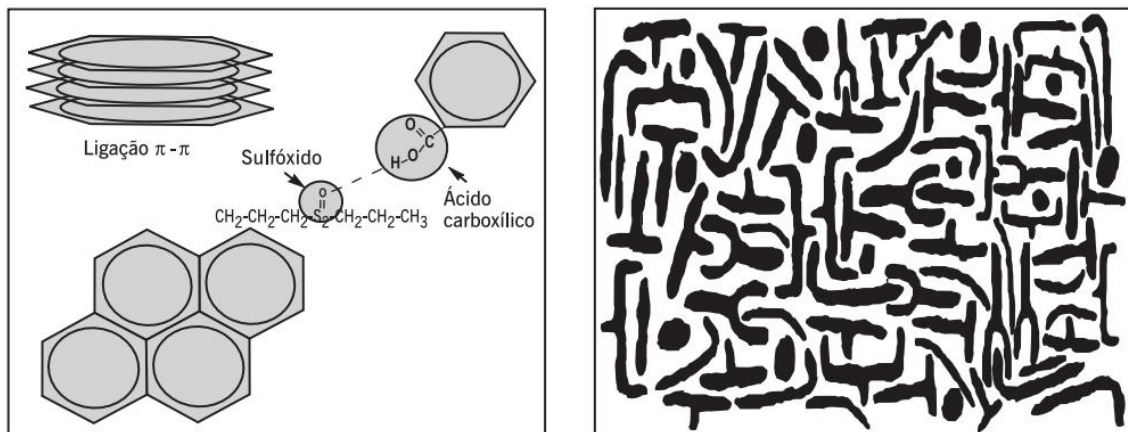


Figura 3: Modelo estrutural proposto por Soares *et al.* (1999) [3].

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um dos derivados do petróleo obtidos por meio dos processos de destilação fracionada das refinarias de petróleo. A destilação é um método de separação de substâncias quimicamente semelhantes, mas com diferentes pontos de ebulição e pontos de fusão, além de outros métodos de separação. As refinarias são equipadas com trocadores de calor, condensadores, evaporadores, colunas de destilação e outros dispositivos.

Cada tipo de petróleo, seja ele de grau médio, leve ou pesado, requer uma refinaria específica projetada para atender às demandas do mercado consumidor. A Figura 4 ilustra um esquema de produção de petróleo de grau médio, mostrando esquematicamente como os diversos subprodutos, como o óleo diesel, querosene, gasolina (nafta), produtos leves e pesados, GLP, entre outros, são obtidos a partir desse processo.

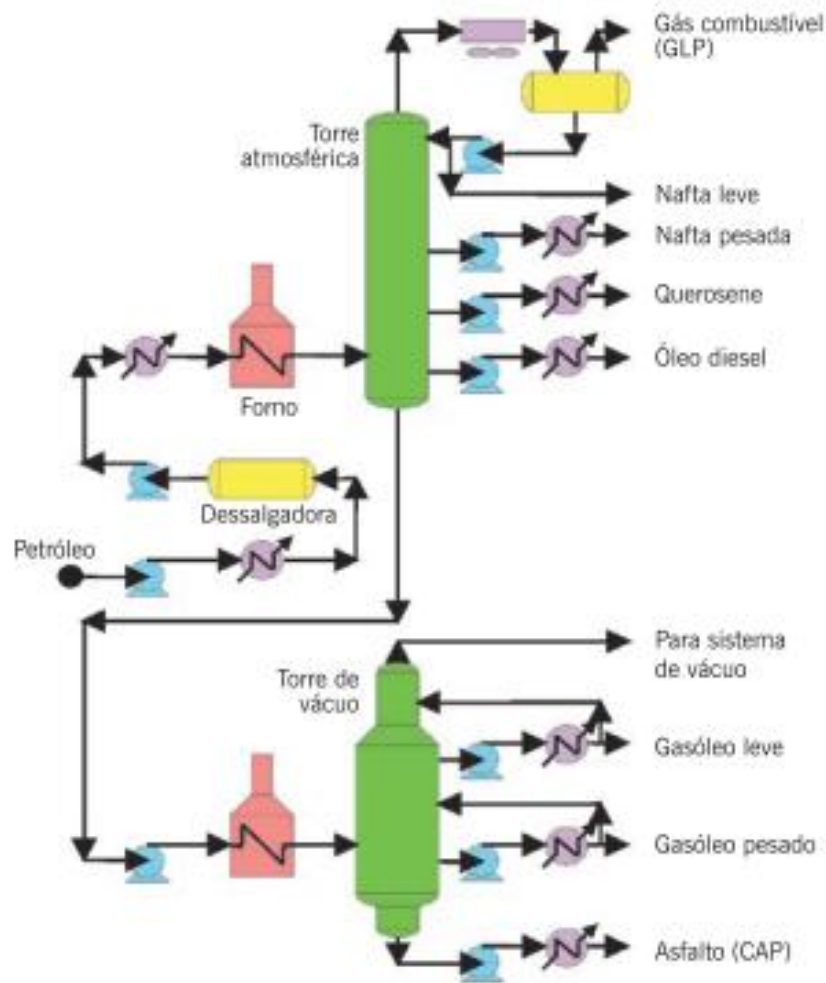


Figura 4: Esquema de produção de uma refinaria de petróleo do tipo médio [4].

Frequentemente, o cimento asfáltico de petróleo (CAP) é erroneamente considerado um subproduto das indústrias petrolíferas. No entanto, Petróleo (1978) [38] argumenta que, uma vez que existem especificações rigorosas, como as normas brasileiras, como a DNIT 095/2006 [14], e padrões de produção para garantir a excelência do CAP, ele deve ser tratado como um produto em si.

A Tabela 1: Especificação Brasileira para o CAP [14] . apresenta as especificações brasileiras estabelecidas para o CAP na norma DNIT 095/2006 [14]. Para cada tipo de CAP, são definidos limites específicos para cada metodologia, sendo a penetração (conforme DNER-ME 003/94 [39]) um dos principais critérios que determina o tipo de produto. Por exemplo, o CAP 30/45 possui uma penetração que varia de 30 a 45 milímetros, de acordo com essa metodologia.

Tabela 1: Especificação Brasileira para o CAP[14].

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	Limites				MÉTODOS		
		CAP 30 / 45	CAP 50 / 70	CAP 85 / 100	CAP 150 / 200	ABNT	ASTM	DNER
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 - 45	50 - 70	85 - 100	150 - 200	NBR 6576	D 5	ME 003/99
Ponto de Amolecimento	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36	
Viscosidade Saybolt Furol	s					NBR 14950	E 102	ME 004/94
a 135 °C, mín		192	141	110	80			
a 150 °C, mín		90	50	43	36			
a 177 °C		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60			
OU								
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D 4402	
a 135°C, SP 21, 20 rpm, mín		374	274	214	155			
a 150 °C, SP 21, mín.		203	112	97	81			
a 177 °C, SP 21		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114			
Índice de susceptibilidade térmica (1)		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)			
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92	ME 149/94
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042	ME 153/94
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113	ME 163/98
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min							D 2872	
Varição em massa, máx (2)	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5			
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113	ME 163/98
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36	
Penetração retida, mín (3)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5	ME 003/99

2.1.1.2. Asfalto Modificado por polímeros

De maneira geral, o asfalto convencional atende aos requisitos necessários para sua aplicação adequada em misturas asfálticas, oferecendo boa resistência as cargas causadas pelo tráfego e às variações climáticas. Com o tempo, surgiu a necessidade de prolongar a vida útil das estradas e torná-las mais resistentes às crescentes demandas de tráfego e às amplas

flutuações de temperatura relacionadas ao clima. Portanto, houve a necessidade de alterar as propriedades do ligante asfáltico por meio da incorporação de polímeros [4].

Os asfaltos que demonstram uma melhor compatibilidade com os polímeros são aqueles que possuem maior teor de componentes aromáticos. Além disso, a quantidade e o tipo de polímeros a serem adicionados dependem dos objetivos em relação às propriedades finais do produto, o que está diretamente relacionado com o tipo de serviço de pavimentação envolvido no processo [4].

O uso de asfaltos modificados justifica-se pelo custo-benefício, uma vez que reduz a necessidade de manutenção e aumenta a durabilidade das estradas. No entanto, para que isso ocorra, o produto final deve apresentar características como viscosidade adequada para permitir uma boa “trabalhabilidade”, não ser excessivamente rígido para evitar rupturas prematuras, exibir propriedades elásticas que o tornem resistente às variações climáticas, manter suas propriedades durante o armazenamento e ser aplicado de maneira semelhante ao asfalto convencional, inclusive em termos de temperaturas de produção não muito distintas das usadas para o cimento asfáltico convencional [4].

De acordo com Bernucci *et al.* (2008) [4], o asfalto modificado começou a ser adotado na década de 70 na Alemanha e na Itália (usando polietileno como aditivo). No Brasil, o setor rodoviário considerou sua utilização em 1974, empregando uma resina chamada epóxi. No entanto, devido ao alto custo, foi aplicada apenas em pavimentos especiais, como a Ponte Rio-Niterói e o Aeroporto Santos Dumont, entre outros.

A Tabela 2 ilustra de que maneira o uso de diferentes tipos de polímeros beneficia o cimento asfáltico de petróleo e o pavimento, destacando como a mistura asfáltica tende a se comportar ao longo de sua vida útil, levando em consideração defeitos como deformações permanentes, fadiga, trincas térmicas, envelhecimento e aderência [15].

No Brasil, a norma DNIT 129/2011 [16], elaborada pelo Instituto de Pesquisas Rodoviárias, estabelece os requisitos mínimos para o asfalto modificado por polímeros. Essa classifica os cimentos asfálticos modificados por polímeros elastoméricos com base em seu ponto de amolecimento [40] e em sua recuperação elástica a 25°C [41]. A Tabela 3 apresenta os limites estabelecidos para a comercialização desse cimento asfáltico no Brasil.

Tabela 2: Melhoria do revestimento asfáltico pela adição de cada polímero [15].

Modificador	Deformação Permanente	Trincas Térmicas	Trincas de Fadiga	Dano por Umidade	Envelhecimento
Elastômeros	*	*	*		*
Plastômeros	*				
Borracha de pneu	*	*	*		*
Negro-de-fumo	*				*
Cal				*	*
Enxofre	*				
Modificadores químicos	*				
Antioxidante					*
Melhorador de adesividade				*	*
Cal hidratada				*	*

Tabela 3: Características do cimento asfáltico modificado por polímero elastomérico [16].

Características	Unidade	55/75-E	60/85-E	65/90-E	Método de Ensaio	
		Limite da Especificação			ABNT/NBR	DNIT-ME
Penetração 25°C, 5s, 100g	0,1 mm	45 – 70	40-70	40-70	-	155/2010
Ponto de Amolecimento, mín.	°C	55	60	65	-	131/2010
Ponto de Fulgor, mín.	°C	235	235	235	11341	-
Viscosidade Brookfield a 135°C, spíndle 21, 20 rpm, máx.	cP	3000	3000	3000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 150°C, spíndle 21, 50 rpm, máx.	cP	2000	2000	2000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 177°C, spíndle 21, 100 rpm, máx.	cP	1000	1000	1000	15184	-
Ensaio de Separação de Fase, máx.	°C	5	5	5	15166	-
Recuperação Elástica a 25°C, 20 cm, mín.	%	75	85	90	-	130/2010
Efeito do calor e do ar - RTFOT , 163 °C, 85 minutos						
Varição de massa, máx., (1)	% massa	1	1	1	15235	-
Varição do PA, máx.	°C	- 5 a +7	- 5 a +7	- 5 a +7	-	131/2010
Percentagem de Penetração Original, mín.	%	60	60	60	-	155/2010
Percentagem de Recuperação Elástica Original a 25°C, mín.	%	80	80	80	-	130/2010

2.1.1.3. Emulsões Asfálticas

No início do século XX, as emulsões asfálticas começaram a surgir, porém somente a partir da década de 1950 elas passaram a fazer parte do dia a dia dos profissionais e técnicos ligados à pavimentação asfáltica. Existem diferentes métodos para tornar o cimento asfáltico de petróleo (CAP) fluido: diluí-lo em solventes orgânicos (resultando no asfalto diluído),

aquecê-lo (gerando o asfalto usinado a quente) ou dispersá-lo em água, como é o caso das emulsões asfálticas [5].

Uma emulsão é definida como a dispersão de pequenas partículas de um líquido em outro, onde geralmente a água atua como a fase contínua. Portanto, emulsões asfálticas são o resultado da combinação de dois líquidos imiscíveis: água e CAP (previamente aquecido), juntamente com um agente tensoativo, conhecido como emulsificante. Esses componentes são introduzidos em um moinho coloidal, onde o asfalto é desmembrado em pequenas partículas suspensas, resultando em um líquido com viscosidade variando entre a da água e a de um creme [5].

O agente emulsificante é uma substância que tem como função reduzir a tensão superficial da água e aumentar a área de contato entre os líquidos imiscíveis. A escolha do tipo e da concentração do agente emulsificante determina a carga da partícula em suspensão e sua reatividade. Para a maioria dos serviços asfálticos, é necessária uma carga positiva nas partículas (resultando em emulsões asfálticas catiônicas). Portanto, muitas vezes, ácido clorídrico é adicionado ao processo produtivo, como ilustrado na Figura 5. A Figura 6 mostra o moinho coloidal utilizado nesse processo [5].

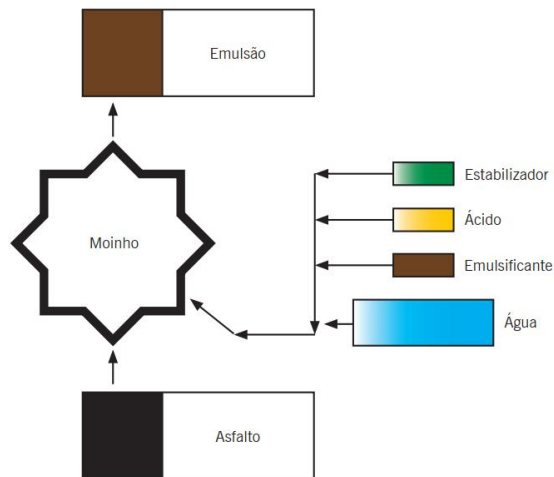


Figura 5: Fluxograma ilustrativo do processo produtivo de emulsão asfáltica catiônica [5].



Figura 6: Moinho coloidal utilizado no processo produtivo de emulsão asfáltica [5].

O processo de aderência entre o material asfáltico das emulsões e os agregados empregados no revestimento ocorre quando os glóbulos de asfalto, dispersos na fase aquosa, se rompem no momento do contato entre os dois. Vale lembrar que as emulsões produzidas são catiônicas, como mencionado anteriormente, e os agregados são, em sua maioria, aniônicos. Essa característica fortalece a interação, já que ambos se atraem eletrostaticamente, como ilustrado na Figura 7. A velocidade de ruptura e evaporação da água depende de diversos fatores, incluindo o tipo de emulsão, o formato e a umidade dos agregados, a temperatura dos materiais e do ambiente, e o processo de compactação do revestimento final [5].

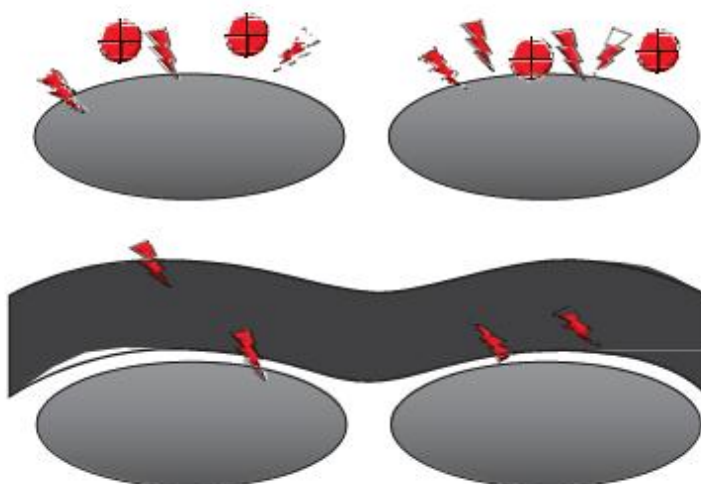


Figura 7: Contato entre emulsão asfáltica e agregado e posterior formação de filme asfáltico sobre o agregado[5].

As principais vantagens do uso de emulsões asfálticas se dão: pela economia energética, as quais sua aplicação não necessita de aquecimento, melhor afinidade com boa parte dos agregados, mesmo se estiverem umedecidos, podem ser estocadas com facilidade,

apresentam menor risco relativo a incêndios e explosões, não geram vapores tóxicos, reduzem o custo de operação dos equipamentos e quando modificadas por polímeros podem vir a ser usadas em rodovias de grande tráfego [5].

A Tabela 4 mostra a tabela com os limites estabelecidos pela norma DNIT – EM (165/2013) [17] a qual versa sobre as emulsões asfálticas usadas para pavimentação, a qual classifica as mesmas em relação ao seu tempo de ruptura seguinte forma: RR, RM, RC e RL são ditas respectivamente de ruptura rápida, ruptura média, ruptura controlada e ruptura lenta, EAI seria emulsão para o serviço de imprimação, LA e LAC seriam as emulsões asfálticas catiônicas e de carga neutra e LARC emulsões asfálticas catiônicas de ruptura controlada, onde os números 1 e 2, que precedem a letra C, indicam o percentual de resíduo seco (CAP) contido nas mesmas.

Tabela 4: Limites estabelecidos para as emulsões asfálticas [17]

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE									MÉTODO DE ENSAIO (1)	
		Ruptura Rápida		Ruptura Média		Ruptura Lenta			Ruptura Controlada	ABNT NBR	DNIT	
		RR-1C	RR-2C	RM-1C	RM-2C	RL-1C	LA-1C	LAN	EAI	LARC		
Ensaio para a emulsão												
Viscosidade Saybolt-Furol a 25°C, máx.	s	90	-	-	-	90	90	90	90	90	14491:2007	
Viscosidade Saybolt-Furol a 50°C	s	-	100 a 400	20 a 200	100 a 400	-	-	-	-	-	14491:2007	
Sedimentação, máx.	% m/m	5	5	5	5	5	5	5	10	5	6570:2010	
Peneiração (0,84 mm), máx.	% m/m	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	14393:2012	
Resistência à água (cobertura), mín. (2)	%	80	80	80	80	-	-	-	-	-	14249:2007	
Adesividade em agregado miúdo, mín.	%	-	-	-	-	-	75	-	-	75	14757:2001	
Carga da partícula	-	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva	neutra	-	positiva	6567:2009	156/2011
pH, máx.	-	-	-	-	-	6,5	-	6,5	8	6,5	6299:2012	
Destilação												
Solvente destilado	% v/v	-	-	0 a 12	0 a 12	-	-	-	0 a 15	-	6568:2005	
Resíduo seco, mín.	% m/m	62	67	62	65	60	60	60	45	60	14376:2007	
Desemulsibilidade												
Mín.	% m/m	50	50	-	-	-	-	-	-	-	6569:2008	157/2011
Máx.		-	-	50	50	-	-	-	-	-		
Mistura com filer silício	%	-	-	-	-	máx. 2,0	1,2 a 2,0	-	-	mín. 2,0	6302:2008	
Mistura com cimento	%	-	-	-	-	máx. 2,0	máx. 2,0	-	-	mín. 2,0	6297:2012	
Ensaio para o resíduo da emulsão obtido pela NBR 14896:2012												
Penetração a 25°C (100 g e 5s)	mm	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	-	4,0 a 15,0	6576:2007	155/2010
Teor de betume, mín.	%	97	97	97	97	97	97	97	97	97	14855:2002	
Ductilidade a 25°C, mín.	cm	40	40	40	40	40	40	40	40	40	6293:2001	

2.1.1.4. Asfalto Diluído

De acordo com Bernucci et al. (2007) [4] o asfalto diluído é composto pelo cimento asfáltico de petróleo (CAP) e diluentes obtidos a partir do próprio petróleo. Os tipos de diluentes desempenham um papel importante na definição do tipo de asfalto diluído modificado (ADP), uma vez que estão diretamente relacionados ao tempo de cura. Para cura de média duração, querosene é utilizado, enquanto para cura rápida, emprega-se gasolina.

A segunda forma de classificação, como estabelecida pela norma DNER - EM (363/97) [18], refere-se ao limite mínimo de viscosidade cinemática. No caso do ADP-CM, o CM-30 possui uma viscosidade mínima de 30 cSt, enquanto o CM-70 possui 70 cSt. Para os ADP-CR, o CR-70 apresenta uma viscosidade mínima de 70 cSt, e o CR-250 tem 250 cSt, conforme definido pela norma DNER-EM (362/97) [19]. A Tabela 5 apresenta os requisitos mínimos estabelecidos para o CM, enquanto a Tabela 6 mostra os requisitos mínimos para o CR.

Tabela 5: Especificação de Material para asfalto diluído tipo cura média [18].

Características	Unidade	Métodos de Ensaio	Tipos de CM	
			CM-30	CM-70
Asfalto diluído				
Viscosidade cinemática, a 60°C	cSt	ME 151/94	30-60	70-140
ou Viscosidade Saybolt-Furol, a		ME 004		
25°C	s		75-150	-
50°C	s		-	60-120
Ponto de fulgor (V. A. Tag), mínimo Destilação até 360°C	°C	NBR-5765	38	38
% volume do total destilado, a: 225°C, máximo		NBR-9619		
250°C			25	20
315°C	%		40-70	20-60
Resíduo a 360°C, por diferença,			75-93	65-90
% volume mínimo Água % volume, máximo	%		50	55
Resíduo de destilação	%	MB 37	0,2	0,2
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1mm	ME 003	80-120	80-120
Betume, % peso, mínimo	%	ME 010	99	99
Ductibilidade a 25°C, mínimo	cm	ME 163	100	100

Tabela 6: Especificação de Material para asfalto diluído tipo cura rápida [19].

Características	Unidades	Métodos de Ensaios	Tipos de CR	
			CR-70	CR-250
Asfalto diluído				
Viscosidade cinemática a 60°C	cSt	[31]	70-140	250-500
Ou				
Viscosidade Saybolt-Furol, a		ME 004		
50°C	s		60-120	-
60°C	s		-	125-250
Ponto de Fulgor (V. A. Tag), mínimo	°C	NBR-5765	-	27
Destilação até 360°C		NBR-9619		
% volume do total destilado, mínimo a:				
190°C			10	-
225°C	%		50	35
260°C			70	60
316°C			85	80
Resíduo a 360°C, por diferença, % volume mínimo	%		55	65
Água % volume, máximo	%	MB 37	0,2	0,2
Resíduo de destilação				
Penetração (100g, 5s, 25 °C)	0,1mm	ME 003	80-120	80-120
Betume, % peso, mínimo	%	ME 010	99	99
Ductibilidade a 25°C, mínimo	cm	ME 163	100	100

2.1.2. Serviços e tipos de revestimentos

O pavimento flexível de uma rodovia é composto por um sistema de camadas de espessuras finitas, que se organizam para formar uma superestrutura apoiada em um semi-espaço teoricamente infinito. Este semi-espaço é representado pelas três camadas que constituem a base sob o pavimento[5]. Portanto, a construção desse sistema de camadas exige a observância de uma sequência de etapas, que varia de acordo com cada projeto para a construção do revestimento asfáltico. Isso inclui a imprimação, a aplicação de uma pintura de ligação, tratamentos superficiais e quaisquer outros procedimentos complementares necessários. Essas camadas são ilustradas na Figura 8.

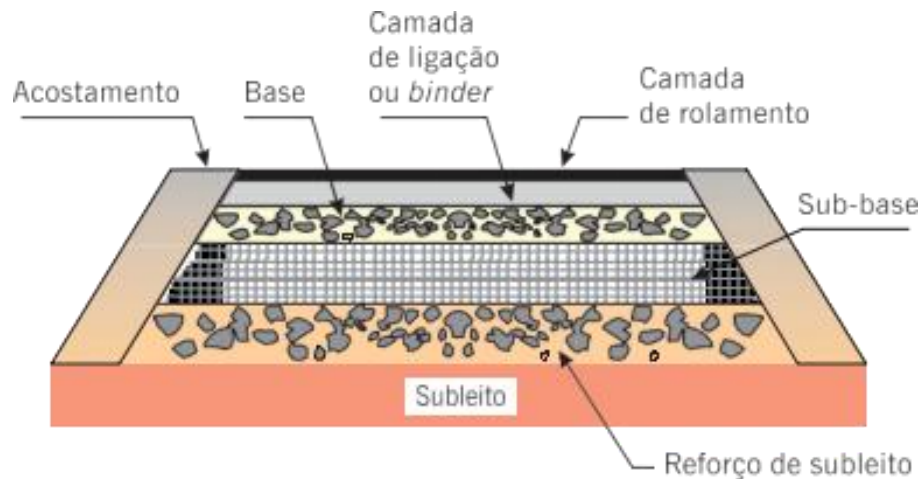


Figura 8: Pavimento flexível visto sob um corte transversal [5].

2.1.2.1. Imprimação

A imprimação envolve a aplicação de um material betuminoso sobre uma base de solo granular compactado. Essa prática tem o propósito de conferir coesão à superfície, torná-la impermeável e permitir uma aderência eficaz entre o solo e o revestimento a ser aplicado. Os materiais betuminosos geralmente utilizados para essa finalidade incluem emulsão asfáltica para imprimação (EAI) e asfalto diluído de petróleo (ADP) [5].

Ceratti *et al.* (2011) [5] ressalta que a base a ser “imprimada” deve estar livre de quaisquer materiais pulverulentos. O procedimento consiste em espalhar o ligante sobre a superfície da base. O material escolhido para essa finalidade deve ser impermeabilizante e atender a duas características fundamentais: baixa viscosidade e um tempo de cura adequado, conforme estabelecido pelas normas brasileiras e/ou internacionais aplicáveis. A Figura 9 ilustra o processo de espalhamento do ligante sobre o solo granular concluído, além de apresentar a aparência final do solo após a conclusão desse procedimento.



Figura 9: Processo de imprimação: Espalhamento do material ligante e o aspecto do solo [5].

2.1.2.2. Pinturas de Ligação

A pintura de ligação é um procedimento que ocorre entre duas camadas de um pavimento flexível com o propósito de estabelecer aderência entre elas. Essa aderência possibilita a distribuição de esforços, sejam eles transversais ou longitudinais, de uma camada para as camadas subjacentes, sem comprometer a integridade do pavimento [5].

Para a execução desse serviço asfáltico, é comum utilizar emulsão asfáltica catiônica, geralmente do tipo RR-1C, de acordo com as especificações do projeto. Esse procedimento pode ser aplicado sobre uma base já imprimada ou em um pavimento a ser restaurado. A pintura de ligação é frequentemente realizada antes da construção de pavimentos flexíveis, bem como, em recapeamentos, rejuvenescimento e em revestimentos asfálticos antigos [5].

O processo de aplicação envolve a diluição da emulsão asfáltica RR-1C dentro do caminhão espargidor, a fim de permitir a aplicação imediata. Isso ocorre devido à instabilidade química das emulsões asfálticas. A aplicação deve ser homogênea e respeitar as taxas recomendadas, uma vez que uma execução adequada nessa etapa é fundamental para evitar defeitos subsequentes, como a exsudação e o escorrimento entre as camadas asfálticas. A Figura 10 ilustra o processo de aplicação, com ênfase no funcionamento da barra espargidora, enquanto a Figura 11 destaca o uso da caneta espargidora [5].



Figura 10: Aplicação da pintura de ligação [5]



Figura 11: Pintura de ligação realizada com a caneta espargidora [5].

2.1.2.3. Tratamentos Superficiais

Os tratamentos superficiais compreendem uma variedade de serviços rodoviários que envolvem a aplicação de ligantes e agregados. Essas intervenções podem ou não representar a última etapa na construção de uma via, geralmente sendo sucedidas por outros serviços complementares, como tratamento de eliminação de poeira, lamas asfálticas, microrrevestimento asfáltico, *cape seal* e outros [5].

De acordo com a norma DNIT - ES (031/2006) [42], que estabelece diretrizes e requisitos mínimos para a aplicação de camadas de pavimento flexível em estradas de rodagem, por meio da produção de misturas asfálticas a quente, o concreto asfáltico usinado à quente (CAUQ) é definido como uma mistura a quente que engloba ligante asfáltico, agregados e material de enchimento (fíler), sendo produzido em uma usina apropriada. O CAUQ é o tratamento superficial mais comumente empregado na construção de vias no Brasil.

A norma DNIT - ES (031/2006) [42] estipula as quantidades de ligante asfáltico, com base na viscosidade do cimento asfáltico de petróleo (CAP) a ser utilizado, bem como as taxas de agregados a serem selecionados com base em ensaios de análise granulométrica. Além

disso, a norma estabelece as etapas dos procedimentos necessários para a realização desse serviço. A Figura 12 ilustra o funcionamento de uma usina de asfalto a quente, enquanto a Figura 13 apresenta o processo de aplicação da mistura a quente por meio de uma vibroacabadora [5].



Figura 12: Usina de Asfalto usinado a quente e o esquema de funcionamento [6].



Figura 13: Aplicação da mistura quente para construção do revestimento asfáltico [6].

Os tratamentos superficiais oferecem a flexibilidade de serem aplicados com misturas asfálticas à temperatura ambiente, eliminando a necessidade de aquecimento do ligante, uma vez que este já apresenta viscosidade adequada. Para viabilizar essa abordagem, são empregadas emulsões asfálticas. Os agregados usados nesse contexto são, em sua maioria, os mesmos utilizados em misturas asfálticas a quente. No entanto, as quantidades de agregados variam de acordo com o tipo de tratamento superficial a ser realizado, seguindo as diretrizes estabelecidas pelas normas brasileiras específicas para cada tipo de intervenção no pavimento, juntamente com as especificações das emulsões a serem utilizadas [5].

Os tratamentos asfálticos a frio podem ser executados por meio de diferentes abordagens, como o Tratamento Superficial por Penetração (TSP), o Tratamento Superficial Simples (TSS), o Tratamento Superficial Duplo (TSD) e o Tratamento Superficial Triplo (TST). No TSP, os agregados são aplicados primeiro, seguidos pela emulsão asfáltica catiônica (geralmente RR-2C ou modificada por polímeros), conforme ilustrado na Figura 14. Nos TSS, TSD e TST, a aplicação segue uma ordem diferente, com a aplicação inicial do ligante betuminoso, seguida pela adição e compactação dos agregados, conforme representado na Figura 15. A diferença entre essas abordagens está relacionada ao número de camadas e às faixas granulométricas dos agregados utilizados em cada uma delas, com TSS, TSD e TST representando uma, duas e três camadas de tratamento superficial, respectivamente [5].

Além disso, deve-se destacar o Pré-Misturado à Frio (PMF), no qual o ligante (geralmente RL) é previamente misturado aos agregados em usinas de produção de PMF. Essas misturas são então aplicadas para servir como *binder* em pavimentos asfálticos ou para fins de conservação de pavimentos em operações de tapa-buracos, bem como na construção de revestimentos asfálticos para vias com baixo tráfego. A Figura 16 apresenta uma usina de PMF, uma usina de PMF móvel e o processo de aplicação desse serviço asfáltico [5].



Figura 14: Equipamento multidistribuidor e aplicação simultânea do TSP [5].



Figura 15: Espargidor aplicando o ligante asfáltico, para posterior aplicação do agregado e compactação do revestimento [5].



Figura 16: Usina de PMF fixa e móvel e a aplicação do mesmo em um pavimento flexível [5].

2.2. INDÚSTRIA DE PAVIMENTOS FLEXÍVEIS: OS IMPACTOS AMBIENTAIS E A BUSCA POR NOVAS ALTERNATIVAS

Em 2010, a Agência Internacional de Energia projetou um aumento significativo na extensão de rodovias até 2050, estimando um acréscimo de pelo menos 60% em relação a 2010. Esse aumento está correlacionado com o aumento da demanda por atividades comerciais relacionadas à exploração de recursos naturais, como minerais, combustíveis fósseis, terras para a agricultura, entre outros. Além disso, essa expansão rodoviária visa promover o desenvolvimento econômico e social global [43].

No entanto, o desenvolvimento de rodovias, em sua maioria compostas por pavimentos flexíveis, também traz consigo impactos ambientais significativos. Rauber *et al.* (2004) [44] realizaram um diagnóstico abrangente sobre os impactos ambientais decorrentes de uma usina de asfalto, desde a produção das misturas asfálticas até a aplicação do pavimento flexível. Esse diagnóstico identificou impactos na qualidade da água, do solo, do ar e nos sistemas de drenagem pluvial, enfatizando a necessidade de implementar programas de gestão ambiental e de riscos no local para mitigar esses impactos.

Indústrias de asfalto liberam gases tóxicos durante a produção de ligantes betuminosos e misturas asfálticas, além de fazerem uso de altas temperaturas para reduzir a viscosidade desses ligantes. Isso resulta na classificação dessas indústrias como poluentes. Esses fatores se aplicam tanto ao pavimento flexível quanto ao pavimento rígido, embora o pavimento de cimento Portland consuma mais energia do que o asfalto convencional [45].

Além das emissões de gases poluentes, como dióxido de carbono, a produção de asfalto gera vapores e fumos durante o aquecimento dos ligantes asfálticos. A composição química desses vapores e fumos depende da origem do petróleo usado na produção do asfalto e do processo de obtenção, além da temperatura de usinagem [46]. Esses vapores são uma preocupação em relação à saúde ocupacional de profissionais que trabalham com asfalto, especialmente devido à presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), que são considerados por muitos autores como substâncias potencialmente cancerígenas [46].

Uma forma de reduzir a poluição ambiental causada pela produção de asfalto é reduzir a temperatura de usinagem e compactação. Estudos demonstraram que a diminuição da temperatura de usinagem resulta em menor emissão de gases poluentes e HPAs, tornando o processo mais ambientalmente amigável [46]. Outra abordagem sustentável envolve o uso de óleos vegetais como aditivos aos ligantes asfálticos. Esses óleos podem melhorar a

suscetibilidade térmica, reduzir a temperatura de compactação e atuar como antioxidantes, prolongando a vida útil do asfalto [47].

Além disso, a incorporação de borracha de pneus descartados como modificador de ligantes asfálticos representa uma alternativa importante. No Brasil, onde são descartados milhões de pneus anualmente, essa abordagem pode ajudar a reutilizar esses resíduos e melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos, embora seja necessário um aumento na temperatura de mistura para obter resultados satisfatórios [48]. Atualmente, existem normas que regulam o uso de borracha de pneus na indústria de pavimentação [49].

Outro aspecto importante refere-se aos Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) liberados pelos asfaltos diluídos de petróleo durante a fase de imprimação, onde a escolha do solvente, que determina o tipo de asfalto diluído de petróleo (ADP), influencia a taxa de evaporação. Diferentes tipos de solventes, como gasolina, querosene, são usados para diferentes tipos de cura, afetando diretamente o tempo necessário para a completa evaporação [7]. A Figura 17 demonstra como o tempo de cura está correlacionado com a volatilidade do diluente, que, por sua vez, depende da composição química do mesmo.

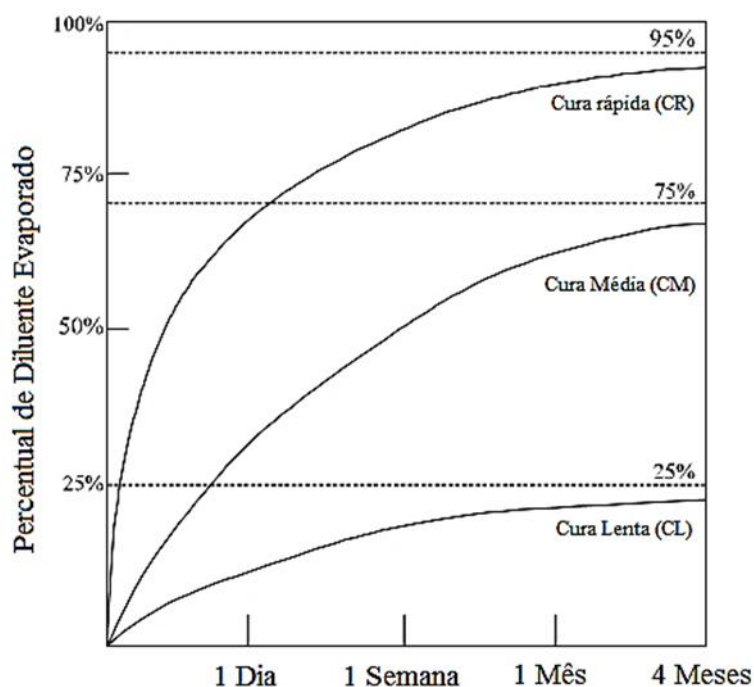


Figura 17: Percentual de diluente evaporado em função do tempo[7]

Godoi (2011) [22] conduziu uma investigação sobre o desempenho dos Agentes de Cura do Pavimento (ADPs) produzidos com a utilização de diluentes alternativos convencionais, notadamente o CM-30, com o intuito de avaliar a emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) e, potencialmente, substituir os diluentes convencionais pelos

alternativos. A caracterização desses ADPs foi realizada por meio de técnicas analíticas, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS), termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises compararam as amostras dos ADPs com diluentes alternativos e uma amostra de ADP-CM-30 (convencional). Os resultados obtidos indicaram a viabilidade da substituição do querosene convencional por diluentes alternativos, desde que sejam adicionadas substâncias capazes de reduzir o tempo de cura.

Outra alternativa para substituir o querosene no ADP-CM-30 é o uso do biodiesel derivado do óleo residual de fritura. Trindade (2017) [26] conduziu uma análise comparativa entre esse biodiesel e outro diluente amplamente empregado na produção de Emulsões Asfálticas de Imprimação (EAI) e CM-30, chamado OleoFlux 31, que é utilizado em situações específicas. As análises envolveram espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho (IV) e cromatografia gasosa. Foram realizados testes de diluição do cimento asfáltico (CAP) para a produção do ADP, empregando diversas proporções de diluentes alternativos. Em seguida, foram realizados ensaios de imprimação em corpos de prova de compactação mini-MCV. Os resultados obtidos demonstraram que as propriedades dos ADPs produzidos com PLODORF e OleoFlux 31 apresentaram padrões similares, e os ensaios de imprimação em dias de baixa umidade mostraram-se satisfatórios.

Valente (2018) [27] avaliou o desempenho do CM-30 com a adição de PLODORF, foram variados os teores desse produto em complemento ao querosene, enquanto o teor de CAP foi mantido a 60%, em conformidade com as normas estabelecidas pelo DNER (atualmente DNIT) para o CM-30. Os CM-30 obtidos foram submetidos a ensaios que abordaram propriedades como viscosidade cinemática, viscosidade Saybolt-Furol, ponto de fulgor e penetração na imprimação asfáltica de solos lateríticos, seguindo as diretrizes estabelecidas pela norma ME-(59/03) [34].

Conforme Valente (2018) [27] os resultados dos ensaios revelaram que os CM-30 produzidos com a adição de PLODORF apresentaram desempenho satisfatório em termos de viscosidade, ponto de fulgor e penetração na imprimação asfáltica. Esses resultados indicaram que a incorporação do PLODORF na produção convencional do ADP-CM-30 pode ser realizada sem comprometer o desempenho do produto, desde que sejam atendidos os parâmetros estabelecidos (variando de 1 a 5%). Isso representa uma contribuição significativa

para a gestão ambiental e a utilização eficiente de resíduos da indústria de alimentos na indústria de materiais asfálticos.

2.3. DILUENTES ASFÁLTICOS

Conforme discutido anteriormente, derivados do petróleo desempenham o papel de diluentes, sendo utilizados para reduzir a viscosidade do cimento asfáltico de petróleo, resultando na criação dos chamados asfaltos diluídos. Entre esses solventes, destacam-se o querosene, a gasolina (também conhecida como nafta) e os biocombustíveis obtidos a partir de triglicerídeos (óleos e gorduras).

2.3.1. Querosene

Abraham Gesner, nascido em 1797 na Nova Escócia, realizou a primeira destilação de querosene a partir de asfaltenos naturais, conhecidos como betume. Essa descoberta desencadeou uma transformação significativa no estilo de vida da época. Gesner conduziu essa operação em um recipiente especialmente projetado para esse fim, resultando na obtenção de um óleo leve que se mostrou altamente eficaz para o uso em lâmpadas de Argand, que eram consideradas tecnologicamente avançadas naquela época, conforme ilustrado na Figura 18. Mais tarde, o querosene passou a ser produzido a partir do petróleo bruto, também por meio do processo de destilação [50].

O refinamento do petróleo envolve uma série de processos preparatórios, com destaque para o processo principal de separação com base nas diferenças de pontos de ebulição, conhecido como destilação. Como mencionado anteriormente, o querosene é obtido na terceira fração da coluna de destilação fracionada. Essa fração consiste em hidrocarbonetos aromáticos, com ou sem ramificações, contendo de 9 a 16 átomos de carbono e com pontos de ebulição situados na faixa de 150 a 275 °C. A Figura 19: Fórmula estrutural plana do naftaleno (a) e do fenantreno (b) [9] . apresenta as fórmulas estruturais do naftaleno e do fenantreno, que são componentes da mistura que compõe o querosene [9].



Figura 18: Lâmpada de Argand abastecida com querosene [8].

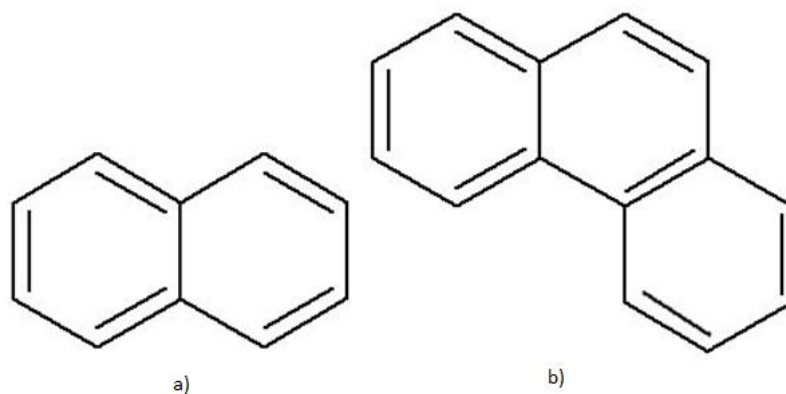


Figura 19: Fórmula estrutural plana do naftaleno (a) e do fenantreno (b) [9].

O querosene é um líquido transparente, insolúvel em água, menos denso que a água e tóxico para organismos vivos. Sua aplicação abrange diversas áreas, incluindo o uso como combustível na aviação, solvente industrial, na fabricação de explosivos, tintas e, como mencionado anteriormente, como diluente asfáltico.

Em meio à crescente preocupação ambiental e a busca por fontes de energia renovável para reduzir as emissões de gases do efeito estufa, surge o conceito de bioquerosene. O bioquerosene é obtido por meio do processo de transesterificação de óleo vegetal. No entanto, em comparação com o biodiesel, que também é produzido por esse método, o bioquerosene requer um processo adicional de purificação para atender a critérios específicos de densidade, poder calorífico e pureza, conforme exigido pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). O padrão da ASTM permite a adição de até 10% de bioquerosene ao Querosene de Aviação (QAV) [51].

2.3.2. Gasolina

A gasolina, também conhecida como nafta, é produzida na segunda fração do processo de destilação do petróleo. Ela é composta por uma mistura de hidrocarbonetos com uma variação no número de carbonos entre 5 e 10, tendo a fórmula molecular C_8H_{18} . A qualidade de uma gasolina é avaliada com base no índice de octanagem, e uma gasolina de alta qualidade contém uma proporção significativa de isooctano. Um índice de octanagem de 80 indica que a composição contém 80% de isooctano e 20% de heptano. A Figura 20: Fórmula estrutural plana dos componentes da Gasolina [10] . exibe as fórmulas estruturais planas desses componentes, e a Tabela 7: Classificação da gasolina em: índice de octanagem e Presença de aditivos [10] . apresenta as classificações normativas referentes ao índice de octanagem e à presença de aditivos na gasolina comercializada no Brasil, conforme estipulado pela Agência Nacional do Petróleo [10].

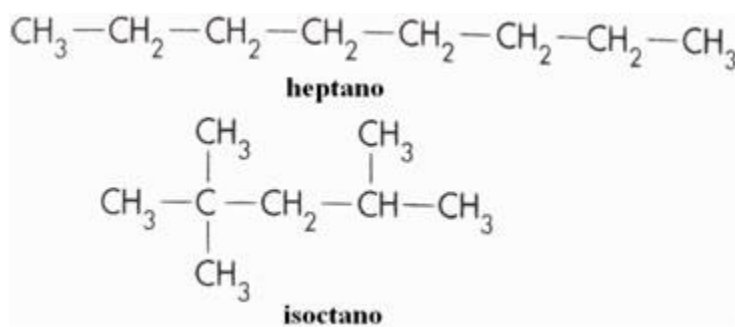


Figura 20: Fórmula estrutural plana dos componentes da Gasolina [10].

Tabela 7: Classificação da gasolina em: índice de octanagem e Presença de aditivos [10].

Classificação da Gasolina	Índice de octanagem	Presença de aditivos
Gasolina Comum	87	Não possui aditivos
Gasolina Aditivada	87	Possui detergentes (Dispersantes com a função de manter o sistema e os bicos injetores limpos)
Gasolina Premium	91	Possui menos detergentes que a Gasolina Aditivada
Gasolina Podium	95	Possui detergentes e baixos teores de enxofre

Cerca de 90% de toda a produção global de gasolina é destinada ao uso como combustível em motores de combustão interna, principalmente em veículos automotores. Além disso, a gasolina encontra aplicação como solvente, por exemplo, no caso de Asfalto Diluído do tipo CR. Também é empregada como agente desengordurante em tinturarias, na extração de gorduras e óleos, e na indústria de processamento de borracha e peles.

2.3.3. Biodiesel obtido através do óleo de fritura (rota alcoólica)

O biodiesel é uma versátil fonte de energia renovável obtida a partir de diversas matérias-primas, muitas das quais são provenientes de fontes renováveis ou subprodutos de outros processos. Pode ser usado tanto puro quanto em mistura com o diesel convencional [52]. O diesel convencional é um subproduto do petróleo, uma fonte de energia finita, limitada e não renovável, como observado por Santos *et al.* (2009) [53].

Como resultado, os investimentos vêm se direcionando cada vez mais para a produção de combustíveis derivados de fontes renováveis e sustentáveis. Nos Estados Unidos, em 2002, foram utilizados 50 milhões de litros de biodiesel, produzido a partir de óleo de soja complementado com óleo de fritura, para complementar o consumo de diesel no país [52]. No Brasil, desde 2008, a legislação exige que as empresas de combustíveis utilizem pelo menos 2% de biodiesel [54], e de acordo com Moratto (2023) [51], o diesel comercializado no Brasil continha, em 2018, pelo menos 10% de biodiesel.

Embora os óleos vegetais de soja sejam amplamente utilizados na produção de biodiesel em todo o mundo, a escolha do óleo a ser utilizado é influenciada por vários fatores, como clima, geografia e economia locais. Esses fatores determinam o interesse em investir no cultivo, colheita e transformação do óleo em biocombustível [55]. Costa Neto *et al.* (2000) [56] definem o óleo vegetal como uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), que contêm ácidos graxos com cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, variando de acordo com a oleaginosa de origem.

O processo mais comum de obtenção de biodiesel envolve a transesterificação, usando álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol ou butanol, juntamente com catalisadores alcalinos. Esse processo não apenas aumenta o rendimento, mas também melhora a seletividade da reação, resultando na produção desejada de biodiesel, juntamente com a glicerina [55]. A Figura 21 ilustra a reação de transesterificação dos triglicerídeos para a formação do biodiesel.

Entre as fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, destacam-se não apenas o óleo de soja, mas também os resíduos provenientes do uso em frituras de alimentos e produtos alimentícios. Além disso, os óleos residuais de fritura em geral são uma importante fonte, muitas vezes negligenciada, que frequentemente não recebe a devida destinação. E, caso lançados sobre o pavimento, podem causar danos, degradando o ligante asfáltico do revestimento e removendo-o ao longo do percurso do efluente [57]. Esse rejeito também pode ser aproveitado na produção de biodiesel por meio do processo de transesterificação.

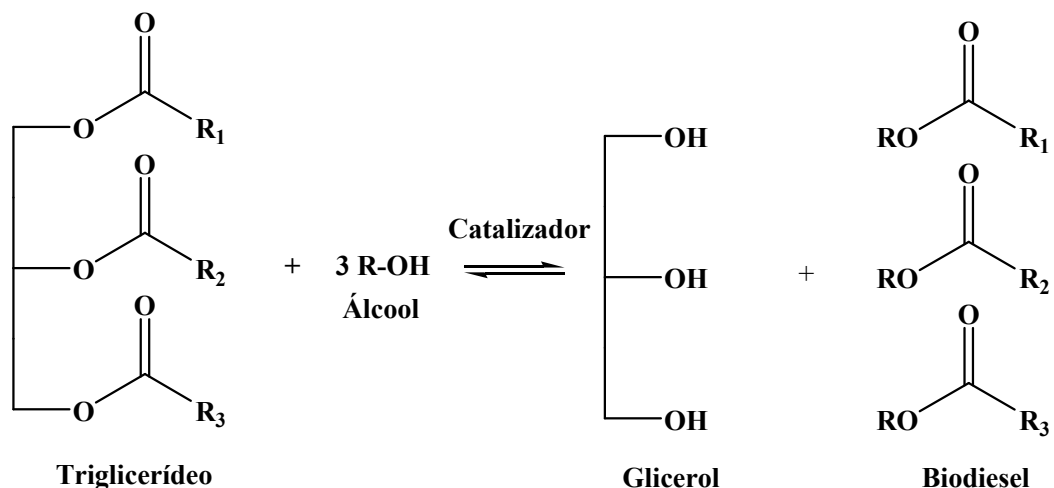


Figura 21: Transesterificação dos triglicerídeos que formam o biodiesel [11].

Em uma comparação realizada por Fernandes *et al.* (2008) [58], a produção desse material orgânico demonstrou semelhanças com o processo convencional de transesterificação para a obtenção de biodiesel, exceto por algumas etapas preliminares específicas para este líquido. Essas etapas incluem a filtração para a remoção de impurezas e a ausência da etapa de destilação. O processo produtivo da produção do biodiesel é ilustrado na Figura 22.

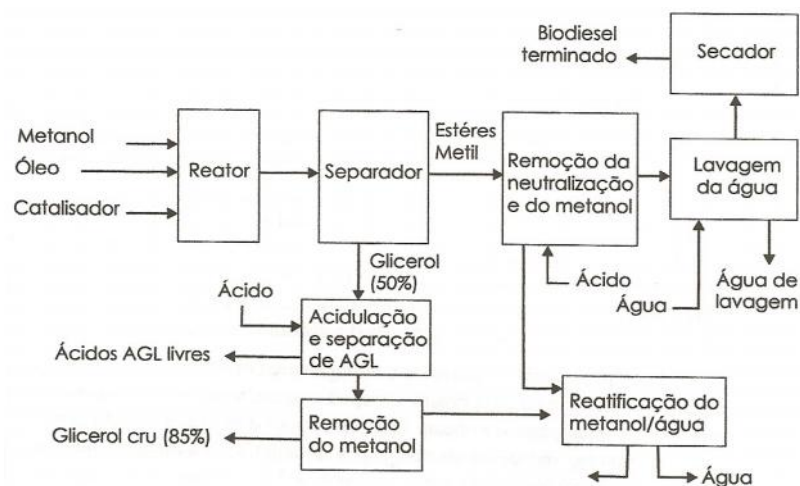


Figura 22: Fluxograma do processo de transesterificação do óleo residual de fritura[11].

2.3.4. Biocombustíveis a partir de triglicerídeos

Os triglicerídeos, devido à sua estrutura molecular que consiste em cadeias longas de hidrocarbonetos ligadas a uma molécula de glicerol, compartilham semelhanças notáveis com o petróleo cru, demonstrando um alto poder calorífico. Por conseguinte, esses compostos se destacam como uma alternativa significativa no contexto dos biocombustíveis renováveis [59].

Fontes como óleos vegetais, gorduras animais e microalgas se revelam ricas em teores de triglicerídeos, tornando-se matérias-primas importantes para a produção de biocombustíveis líquidos [59].

A utilização de óleos e gorduras como combustíveis apresenta diversas vantagens, englobando a portabilidade, disponibilidade, poder calorífico elevado (correspondendo a aproximadamente 90% do poder calorífico do Diesel), reduzidos níveis de enxofre, menor teor de compostos aromáticos e uma notável biodegradabilidade [60]. É importante observar que os óleos vegetais crus já foram empregados diretamente como combustíveis no passado [61], embora sua aplicação direta em motores convencionais acarretasse em inconvenientes, como depósitos de carbono nos bicos injetores, dissolução de gaxetas, aumento da viscosidade de óleos lubrificantes e maior reatividade decorrente das insaturações nas cadeias de hidrocarbonetos dos triglicerídeos [62].

Misturas de óleos vegetais com Diesel têm se mostrado uma alternativa viável, uma vez que podem ser utilizadas em motores a diesel convencionais sem grandes complicações [63]. No entanto, para viabilizar a transformação de óleos vegetais e gorduras animais em substitutos diretos para combustíveis fósseis, principalmente no que se refere à elevada viscosidade característica dessas matérias-primas em comparação com o Diesel, tornam-se necessários processos de conversão físico-químicos. Com o intuito de aprimorar e ajustar as propriedades físico-químicas dos triglicerídeos, de forma a torná-los adequados para uso como combustíveis, uma variedade de procedimentos tem sido convencionalmente empregados. Pesquisas anteriormente realizadas exploraram tanto micro-emulsões quanto misturas diretas de óleo vegetal com diesel, porém, os resultados obtidos têm sido variados [63,64].

A transformação de óleos vegetais e gorduras animais em ésteres metílicos (FAME) ou etílicos de ácidos graxos (FAEE), denominados biodiesel, através dos processos de esterificação e/ou transesterificação, tem se revelado eficaz na redução da viscosidade e no aprimoramento das propriedades de combustão dos triglicerídeos. Este processo representa a infraestrutura principal atualmente estabelecida no cenário mundial para biocombustíveis à base de lipídios [59,60,65,66]. Paralelamente, processos termocatalíticos surgem como alternativas à produção de biodiesel via transesterificação, apresentando vantagens, como maior flexibilidade na escolha da matéria-prima (uma vez que a transesterificação requer óleos com baixos índices de acidez) e a capacidade de obter uma maior diversidade de produtos (incluindo frações de gasolina, querosene e diesel) [62,67–70].

Dentro do contexto de bases lipídicas, esses processos termocatalíticos podem ser subdivididos em pirólise ou craqueamento térmico, craqueamento termocatalítico e hidrocraqueamento.

A ampla diversidade de fontes de matéria-prima surge como uma alternativa atrativa para a obtenção de óleo bruto, que desempenha papel importante na produção de produtos químicos empregados na formulação de combustíveis para transporte e aplicações industriais. Atualmente, os triglicerídeos são utilizados como componentes-chave nos processos de transesterificação, sendo responsáveis pela maior parcela da produção comercial de biodiesel disponível na atualidade [71]. A utilização de triglicerídeos e ácidos graxos residuais como recursos para a fabricação de biodiesel, empregando reações de esterificação/transesterificação, tem sido objeto de extensos estudos. Entretanto, a adoção generalizada dessa tecnologia é dificultada por uma série de fatores, sobretudo quando as matérias-primas em questão são resíduos de biomassa ricos em triglicerídeos. Os principais obstáculos incluem variações no índice de acidez, presença de impurezas sólidas, necessidade de equipamentos robustos para produções em larga escala, excesso de álcool e sua subsequente recuperação, além, em alguns casos, da purificação do biodiesel [72].

Estudos anteriores sugerem que o craqueamento térmico, resultante da quebra das ligações carbono-carbono presentes nos triglicerídeos, pode originar compostos orgânicos com menor massa molecular, os quais podem ser mais vantajosos em formulações de combustíveis e produtos químicos em comparação com as atuais reações de transesterificação usadas para transformar lipídios em biodiesel [73]. A decomposição térmica, conhecida como craqueamento, representa um método empregado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos, por meio da conversão de moléculas de cadeias carbonadas mais longas e complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos componentes voláteis presentes no petróleo [74].

O processo de craqueamento é definido como a aplicação de calor a um material específico, visando romper as ligações químicas nas estruturas presentes no ambiente reacional, resultando na formação de novos produtos [66]. Durante o craqueamento de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de hidrocarbonetos, semelhante àquela encontrada no petróleo, juntamente com compostos oxigenados. Este processo ocorre a temperaturas superiores a 350 °C, podendo ser conduzido tanto na presença como na ausência de um catalisador [75]. Nesse contexto, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, incluindo alcanos, alcenos, cetonas,

ácidos carboxílicos e aldeídos, bem como monóxido e dióxido de carbono e água. A fragmentação dos triglicerídeos é alcançada mediante o fornecimento adequado de calor, sendo importante destacar que esse tratamento pode ser puramente térmico ou catalítico, ou seja, a reação ocorre não apenas devido ao aquecimento, o que requer uma quantidade menor de energia térmica para quebrar as ligações, reduzir o tempo total da reação, induzir a formação de frações mais substanciais de certos produtos e aumentar o rendimento global da reação em comparação com o processo realizado na ausência de catalisador [76].

Os triglicerídeos passam por uma decomposição primária, que resulta na formação de ácidos graxos, cetonas e acroleína, resultantes da quebra da ligação C-O na porção glicerídica e na cadeia restante do óleo ou gordura, como ilustrado na reação (i) da Figura 23. As cetonas e a acroleína, por sua vez, reagem para formar ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, caracterizando a etapa conhecida como craqueamento primário. Os ácidos carboxílicos sofrem então um processo de desoxigenação, resultando na formação de hidrocarbonetos, água, monóxido ou dióxido de carbono, como evidenciado nas reações (ii), referentes ao processo de descarbonilação, e (iii), relacionadas ao processo de descarboxilação. Essas etapas são comumente denominadas craqueamento secundário [12].

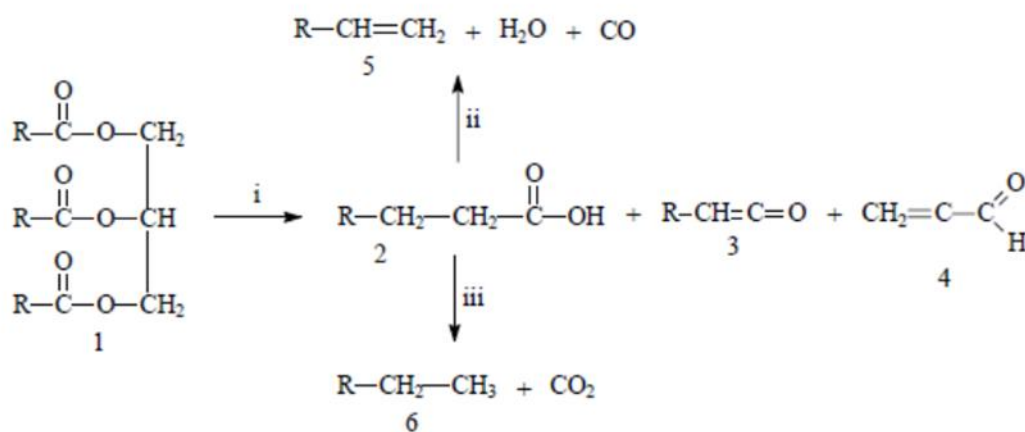


Figura 23: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetonas (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais [12].

Em fases posteriores, ocorrem outras reações, tais como a condensação de cetonas (conforme ilustrado na Figura 24) e a decomposição da acroleína em monóxido de carbono (CO) e eteno (C₂H₄). Além disso, mais de 15 reações adicionais se desdobram, abrangendo processos como a decomposição em elementos, desidrogenação, decomposição de parafinas, isomerização, polimerização de olefinas, e outras [13].

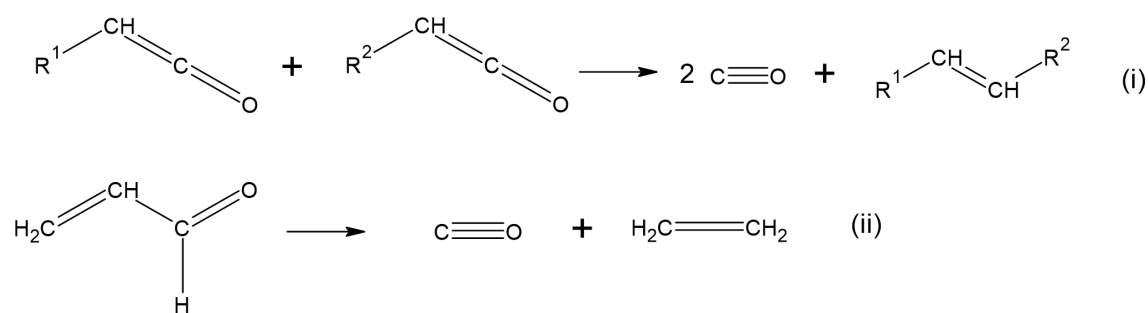


Figura 24: Reação de condensação de cetenos na pirólise de triglicerídeos saturados (i) e decomposição de acroleína (ii). [13].

O craqueamento térmico dos triglicerídeos consiste na pirólise dos óleos e gorduras na ausência de catalisadores. Nesse processo, a quebra das cadeias carbônicas dos triésteres ocorre devido unicamente ao efeito térmico, resultando em uma mistura composta predominantemente por hidrocarbonetos, com uma proporção menor de compostos oxigenados [77].

Durante o craqueamento, à medida que a temperatura aumenta, a agitação das partículas do sistema e a vibração das diversas ligações químicas presentes se intensificam. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química ultrapassa a energia potencial que os mantém unidos, inicia-se o processo de degradação térmica conhecido como craqueamento de triglicerídeos [76]. Em torno de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais começa a se decompor, marcada pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em uso [12,69].

A pirólise representa uma alternativa à gaseificação e tem se tornado uma opção cada vez mais popular para a conversão de biomassa em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. As vantagens da pirólise incluem sua simplicidade e custo acessível de construção [78]. O processo de aplicação de calor à biomassa gera produtos líquidos com frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo as proporções fortemente dependentes das condições de pirólise.

Atualmente, a maioria das pesquisas se concentra na maximização do rendimento do produto líquido. O produto líquido orgânico pode ser armazenado e transportado facilmente, refinado com facilidade para a produção de combustíveis de alta qualidade e pode conter produtos químicos em quantidades economicamente recuperáveis. Esse método é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500 °C no reator, um curto tempo de residência e uma alta taxa de aquecimento [72].

A unidade piloto de craqueamento térmico e termocatalítico é descrita em detalhes por Dos Santos (2020) [79], conforme os trabalhos de Lhamas (2013) [80] e Mota (2012) [81]. Inicialmente projetada para operar com matéria-prima líquida, a unidade é composta por nove sistemas, incluindo resfriamento, alimentação, pré-aquecimento, queima, transformação termoquímica, agitação, condensação, coleta de produto craqueado e controle. A Figura 25 representa a planta. Destacam-se sistemas como o de resfriamento com tanques de polietileno, o de pré-aquecimento com trocador de calor, o de queima com dois estágios e o de transformação termoquímica com reatores de leito agitado e fixo. O controle é feito por um CLP N1100, monitorando temperatura por sensores. Comandos, como agitação e bombas, são realizados por inversores de frequência CFW08.

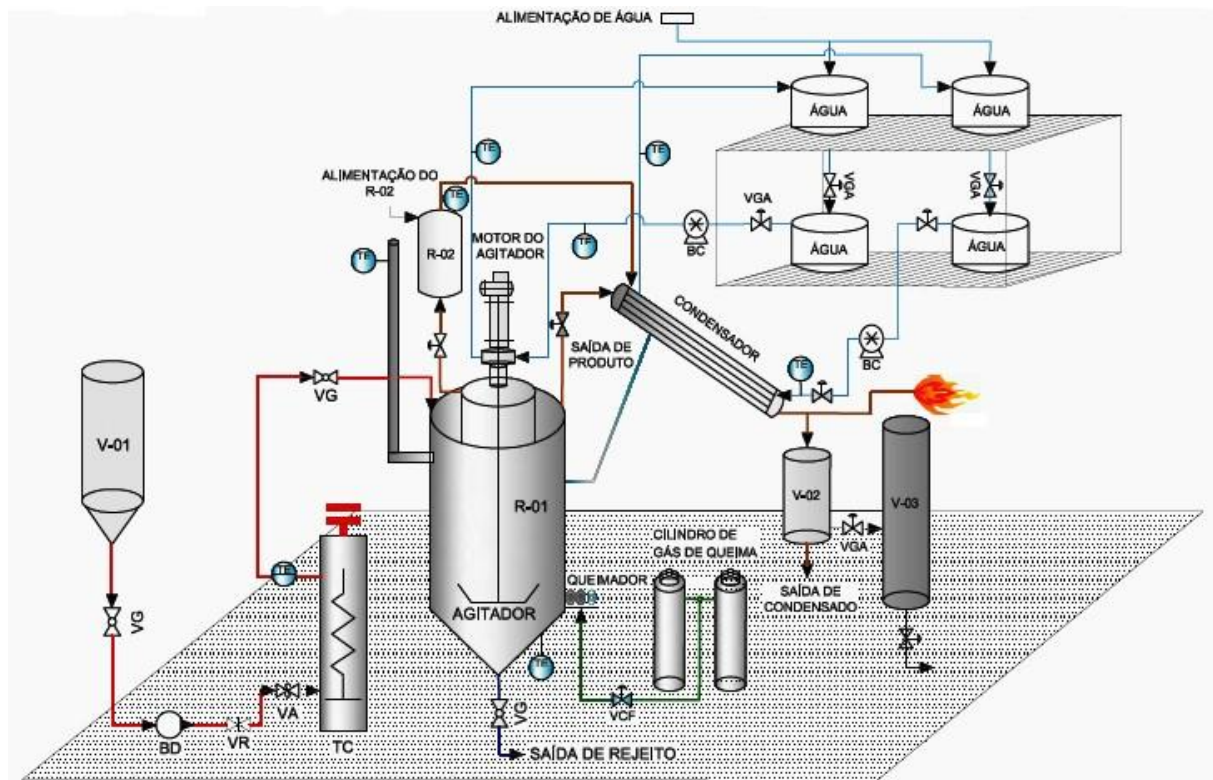


Figura 25: Descrição da planta piloto [82]

Os trabalhos conduzidos na Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/UFPA, que resultam na obtenção de biocombustíveis denominados "Produto Craqueado Líquido" (PCL) ou "Produto Líquido Orgânico" (PLO) e seus derivados.

Lhamas (2013) [80] investigou o craqueamento termocatalítico do óleo de palma para produção de biocombustíveis, utilizando carbonato de cálcio (CaCO_3) como catalisador.

O aumento da temperatura de operação e da porcentagem do catalisador básico resultou em maiores rendimentos de produtos líquidos. Parte dos produtos foi destilada para obter frações correspondentes à gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado, confirmadas por análises cromatográficas.

Mota (2013) [81] realizou o craqueamento em escala piloto com óleo de palma e Na_2CO_3 como catalisador, seguido de destilação. Os resultados confirmaram a obtenção de hidrocarbonetos nas faixas da gasolina, querosene e diesel, com composições variadas.

Santos (2013) [83] explorou o craqueamento do óleo de fritura residual, variando o percentual de carbonato de sódio e a temperatura. O catalisador influenciou significativamente as propriedades físico-químicas e a composição, com destaque para a formação de hidrocarbonetos ricos na fração do diesel.

Santos (2015) [84] investigou o craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma, observando aumento no rendimento de PLO com maior porcentagem de catalisador. Mancio (2014) [85] abordou as etapas de produção, fracionamento e tratamento dos biocombustíveis, destacando o aumento do rendimento em PLO com maior porcentagem de catalisador. Almeida (2015) [86] explorou o craqueamento de gordura residual das caixas de gordura, utilizando carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente como catalisadores, obtendo biocombustíveis. Pereira (2017) [87] estudou o craqueamento térmico catalítico do sebo bovino, evidenciando a influência do catalisador na obtenção de frações de gasolina, querosene e diesel.

Os estudos conduzidos por Almeida (2015) [86] e Pereira (2017) [87] destacam a aplicação da técnica de saponificação antes do craqueamento, evidenciando uma redução significativa no rendimento do produto líquido, porém, com uma melhoria na qualidade, indicada pela diminuição no índice de acidez. Os produtos líquidos obtidos em escala piloto foram caracterizados através de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (CG-MS). Os resultados dos cromatogramas revelam a presença de hidrocarbonetos (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e compostos oxigenados (álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres) no processo de Craqueamento Termocatalítico.

Mancio (2014) [85] destaca o maior percentual de hidrocarbonetos (92,84%) e menor de oxigenados (7,16%) em seu estudo sobre o craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 15% de Carbonato de Sódio a 450 °C e 1 atm. Por outro lado, Almeida (2015) obteve o menor percentual de hidrocarbonetos (37,47%) e o maior de oxigenados (62,51%) ao aplicar o

craqueamento termocatalítico dos resíduos sólidos de caixa de gordura com 5% de lama vermelha como catalisador a 450 °C e 1 atm.

A influência do teor de catalisador nos resultados é destacada, observando-se que o aumento favorece a formação de olefinas, conforme evidenciado nos estudos com carbonato de sódio. Lhamas (2013) [80] ressalta que o craqueamento secundário foi mais eficiente com 10% de CaCO_3 , resultando em uma maior decomposição de espécies ácidas, especialmente ácidos carboxílicos. Santos (2015) [84] também destaca que o uso de concentrações mais altas (10% de Na_2CO_3) e a saponificação da matéria-prima favorecem a desoxigenação dos produtos craqueados.

A distribuição de hidrocarbonetos e oxigenados no produto líquido orgânico (PLO) é influenciada pelo teor de catalisador. A quantidade de hidrocarbonetos aumenta com o aumento do teor de Carbonato de Sódio, enquanto a quantidade de oxigenados diminui. Observa-se uma mudança significativa na distribuição das classes químicas de hidrocarbonetos no PLO, destacando a formação de parafinas normais com 10% de Na_2CO_3 e a otimização de olefinas com 15 e 20% de Na_2CO_3 .

Os resultados também indicam que a presença de olefinas pode impactar negativamente na estabilidade à oxidação do PLO. A redução dos picos de ácidos graxos de cadeia longa, principalmente ácido palmítico, destaca a eficiência do craqueamento secundário. A destilação fracionada revela a influência da matéria-prima, teor de catalisador e temperatura de craqueamento nas propriedades físico-químicas das frações, afetando os rendimentos e índices de acidez nas faixas de gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado.

Em resumo, os estudos abordam aspectos essenciais do processo de craqueamento termocatalítico, como a influência do teor de catalisador, saponificação, e a caracterização dos produtos obtidos, destacando a viabilidade de converter matérias-primas diversas em biocombustíveis com propriedades semelhantes aos combustíveis fósseis.

2.3.4.1. Craqueamento térmico de óleos vegetais

Numerosos estudos de craqueamento térmico foram conduzidos utilizando uma variedade de óleos vegetais como matérias-primas, incluindo óleo de tungue [13], óleo de pequi e babaçu [88], óleo de girassol e soja [89], óleo de canola [90], óleo da fruta de macaúba [91], óleo de mamona e palma [92], e óleo de canola [93].

Sadrameli *et al.* (2007) [93] investigaram o craqueamento térmico do óleo de canola visando à produção de olefinas, que são substâncias químicas orgânicas de importância. O

processo foi realizado em uma faixa de temperatura de 200 a 800 °C, resultando na formação de coque sólido, óleo líquido orgânico e gases ricos em hidrocarbonetos leves.

Wiggers *et al.* (2009) [94] conduziram experimentos de craqueamento térmico com óleo de soja degomado e óleo de fritura, com foco na produção de biocombustíveis. Os testes realizados a 525°C produziram produtos similares à gasolina e frações de óleo diesel de petróleo. As amostras do produto líquido orgânico foram analisadas por meio de técnicas como cromatografia gasosa e espectroscopia infravermelha, revelando diferentes pontos de ebulição para cada tipo de combustível em uma determinada faixa de temperatura.

Prado *et al.* (2009) [77] investigaram o craqueamento térmico do óleo de soja e identificaram a presença de compostos de hidrocarbonetos, incluindo alcanos, alcenos e compostos aromáticos, bem como alguns compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois, no perfil cromatográfico dos biocombustíveis resultantes.

Biswas *et al.* (2014) [95] estudaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso utilizando análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min), sob atmosfera de nitrogênio, abrangendo uma faixa de temperatura de ambiente até 800 °C. Além disso, realizaram o craqueamento do óleo de pinhão manso em um reator descontínuo a temperaturas de 300, 350 e 375 °C, observando uma conversão completa do óleo de pinhão manso em ambos os métodos.

2.3.4.2. Craqueamento Térmico de gorduras animais e gorduras residuais

O craqueamento térmico de gorduras animais se distingue devido às diferenças nos níveis de saturação presentes. As gorduras animais tendem a possuir uma maior saturação nos triglicerídeos, o que influencia propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, pontos de ebulição e fusão, temperaturas e produtos resultantes da pirólise [72,96]. Estudos indicaram que os produtos gerados durante o craqueamento dependem do grau de saturação nos triglicerídeos, com um aumento na produção de olefinas e compostos aromáticos [95].

A conversão de gorduras animais em biocombustíveis por meio do craqueamento térmico foi investigada usando diversas matérias-primas, incluindo ácido esteárico, sebo bovino, gordura suína, óleo de peixe, resíduo de peixe, resíduo emulsificado de gordura animal, resíduos de açougues e resíduos de caixas de gordura (brown grease) [66,97–104].

Maher *et al.* (2008) [100] examinaram o craqueamento térmico do ácido esteárico, um modelo de triglicerídeo saturado obtido a partir da hidrólise do sebo bovino. As reações de pirólise foram conduzidas em batelada em um microreator de aço inoxidável (15 mL) sob pressão com purga de oxigênio antes do início do processo. As reações foram realizadas em

uma faixa de temperatura de 350 a 500 °C e pressões entre 1,0 e 3,1 MPa, com tempos de reação variando de 0,5 a 8 horas. A 350 °C, o principal produto de reação é o n-heptadecano. Com o aumento da temperatura e tempo de reação, mais alcanos e olefinas foram formados. A 450 °C e 1 hora, foi possível obter alcanos e olefinas de menor tamanho molecular, com apenas 5% da massa de ácido esteárico restante no reator. Em temperaturas mais elevadas, foram formados compostos aromáticos, como benzeno, tolueno e etilbenzeno, confirmando o mecanismo proposto por Chang *et al.* (1947) [13]. A 500 °C, a maioria dos produtos gerados eram aromáticos. Esse estudo demonstrou que a desoxigenação do ácido esteárico é a primeira etapa da reação, resultando na formação de n-heptadecano, e que o aumento da temperatura, pressão e tempo de reação produz hidrocarbonetos de menor tamanho molecular. Em condições mais severas, reações de condensação se tornaram proeminentes, levando à formação de compostos aromáticos e sólidos (carvão). As condições ótimas para a produção de hidrocarbonetos alifáticos foram uma temperatura de 430 °C e um tempo de reação inferior a 1 hora.

Ikura *et al.* (2007) [99] realizaram um estudo comparativo em laboratório sobre a pirólise em leito fixo de gordura animal beneficiada e resíduos de caixas de gordura. Testes preliminares indicaram que a gordura animal começou a se decompor a 350°C, com a maior geração de gases ocorrendo a 420°C. A reação foi concluída em cerca de 60 minutos. A pirólise de gordura animal em modo contínuo foi realizada a 410°C, sob pressão atmosférica com purga de nitrogênio. De maneira semelhante, o resíduo de caixas de gordura começou a se decompor a 395°C, com a maior geração de gases a 410°C, e a reação continuou a 420°C, mas em um ritmo mais lento em comparação à pirólise de gordura animal. A pirólise ocorreu em uma atmosfera pressurizada com N₂ (300 KPa). Para ambas as matérias-primas, o tempo de craqueamento foi de 40 minutos. A análise dos gases gerados revelou a presença de H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos (alcanos e alcenos) contendo de 1 a 5 carbonos. O CO₂ foi o gás mais abundante (70% mol), indicando a conversão de triglicerídeos em ácidos graxos, seguida pela descarboxilação para alcanos e alcenos. É relevante destacar que não foram detectados gases sulfurosos (como H₂S) devido à baixa presença de enxofre na gordura animal e no resíduo. A pirólise resultou em um rendimento de destilado médio (com ponto de ebulição entre 165 e 345 °C) de 67,1% para a gordura animal e 63,0% para o resíduo de caixas de gordura, com uma maior formação de água neste último caso. A água produzida apresentou características ácidas devido à presença de compostos oxigenados, como propanal, acroleína e ácidos

carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, ácido propanoico, ácido pentanoico e ácido hexanoico).

Santos *et al.* (2010) [101] estudaram a pirólise da gordura animal beneficiada e resíduos de granjas compostos por vísceras, penas e partes não comestíveis de aves. Utilizaram um reator de aço inoxidável de 5 litros, conduzindo as reações sem catalisador em modo semi-contínuo em temperaturas variando de 350 a 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 4 °C/min. Os vapores começaram a ser formados em torno de 350 °C, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos. O produto líquido era composto por uma fase aquosa e outra orgânica, que foi destilada para obter frações correspondentes às obtidas no refino de petróleo. Tanto a gordura animal quanto o resíduo de granjas resultaram em um líquido de alta viscosidade semelhante a piche que permaneceu no reator após o término da reação.

Os pesquisadores também examinaram as características físico-químicas do biodiesel obtido por destilação (fração >200 °C). É evidente que os biocombustíveis produzidos exibem índices de cetano elevados e alto poder calorífico. No entanto, é importante notar que eles também apresentam valores consideravelmente altos de Índice de Acidez (IA), tornando inviável a utilização desses combustíveis sem algum tipo de purificação ou processo de refino (upgrading).

Bernar *et al.* (2022) [29] investigou a influência do tempo de reação e da proporção catalisador/gordura residual no processo de aprimoramento catalítico dos vapores de pirólise da gordura residual a 400 °C e 1,0 atmosfera. O estudo avaliou os rendimentos dos produtos de reação, as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez) e a composição química dos biocombustíveis líquidos, em um reator de leito fixo de catalisador de carvão ativado impregnado com 10,0 M de NaOH, em escala semi-piloto.

Os experimentos foram realizados a 400 °C e 1,0 atmosfera, utilizando um esquema de processo que consistia em um reator de craqueamento térmico de 2,0 litros acoplado a um reator de leito fixo de catalisador de 53 mL, sem catalisador e com o uso de 5,0, 7,5 e 10,0% (em peso) de pellets de carvão ativado impregnado com 10,0 M de NaOH, no modo de batelada.

Os resultados demonstraram que os rendimentos de biocombustíveis líquidos diminuem com o aumento da proporção catalisador/gordura residual. A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) dos produtos líquidos de reação identificou a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcanos contendo anéis,

alcenos contendo anéis e compostos aromáticos) e oxigenados (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, álcoois e aldeídos).

Para todos os experimentos de pirólise e craqueamento catalítico, a seletividade de hidrocarbonetos nos biocombustíveis líquidos aumentou com o tempo de reação, enquanto a de oxigenados diminuiu, atingindo concentrações de hidrocarbonetos de até 95,35% (área).

2.3.4.3. Influência da temperatura e do tempo de residência no craqueamento

O estudo da influência da temperatura [96,98,105–108], da taxa de aquecimento [98] e do tempo de residência [96,109] no processo de craqueamento, além de outros parâmetros, durante a pirólise é fundamental para que se compreenda e se otimize a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos fracionados. Como mencionado nos tópicos 2.3.4.1 e 2.3.4.2 vários estudos têm demonstrado que a temperatura e o tempo de reação são parâmetros essenciais que afetam a composição e o rendimento dos produtos obtidos no processo de pirólise, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8: Diferentes estudos sobre o efeito dos parâmetros do processo na pirólise de óleo de cozinha residual.

Matéria-prima	Tipo de Reator	Modo de Operação	Investigação	Resultados	Referência
Óleo de fritura usado (palma)	Reator de vidro borossilicato (500 mL)	Semi-batelada	Influência da temperatura (350-450 °C) nos rendimentos dos produtos	A elevação da temperatura aumenta a produção de bio-óleo, aumentando a produção de diesel e reduzindo querosene e gasolina. Bio-óleo apresentou 0,91 g/cm ³ , 8,03 mm ² /s e 128 mg KOH/g, contendo mais de 50% em peso de ácidos graxos.	[106]
Resíduo gorduroso de cordeiro	Reator de leito fixo de aço inoxidável (200 g)	Semi-batelada	Influência da temperatura (400-550 °C) e taxa de aquecimento (5-15 °C/min) nos produtos	O rendimento de bio-óleo tende a aumentar até um valor máximo e tende a reduzir com o aumento da taxa de aquecimento; Bio-óleo apresentou valores ácidos de 120 mg KOH/g com 0,89 g/cm ³ e 5,2 mm ² /s.	[98]
Óleo de fritura usado (animal e vegetal)	Reator de leito fixo de aço inoxidável (500 mL)	Semi-batelada	Influência da temperatura (300-700 °C) nos rendimentos dos produtos	Os rendimentos de bio-óleo tendem a aumentar com a temperatura e o óleo de pirólise térmica continha mais de 33% em área de ácidos graxos.	[110]
Óleo vegetal usado	Evaporador de aço inoxidável seguido de reator de leito fixo (39 g/h)	Contínua	Influência da temperatura (450-500 °C) e tempo de residência ao usar CaO como catalisador em pellet	Os rendimentos de bio-óleo tendem a diminuir com o aumento da temperatura e tendem a aumentar com a redução do tempo de residência. Bio-óleo apresentou valor ácido de 0, densidade de 0,82 g/cm ³ e 1,97 mm ² /s.	[109]
Óleo de cozinha usado	Reator de pressão agitado (30 g)	Batelada	Efeito da temperatura (360-420 °C) e tempo (0-120 min) nos produtos da reação	A temperatura aumentou a quantidade de ácidos graxos formados considerando 0 minutos de tempo de reação. O aumento do tempo de reação aumentou o rendimento de hidrocarbonetos e gases orgânicos, diminuindo FFA. A temperatura aumentou o rendimento de bio-óleo até o máximo a 550 °C e temperaturas mais altas favoreceram maior concentração de hidrocarbonetos e menor FFA. Temperatura aumentou compostos de baixo ponto de ebulição e diminuiu compostos de alto ponto de ebulição; Bio-óleo apresentou 0,89 g/cm ³ , 6,36 mm ² /s e 13 mg KOH/g.	[96]
Óleo de branqueamento residual	Reator de leito fixo de aço inoxidável	Semi-batelada	Influência da temperatura (450-600 °C) nos produtos da reação	O rendimento de bio-óleo aumenta até 450 °C; O rendimento de gás reduziu com o aumento da temperatura; Bio-óleo apresentou 0,85 g/cm ³ e 3,19 mm ² /s;	[108]
Óleo de cozinha usado	Reator de leito fixo de aço inoxidável (10L)	Semi-batelada	Influência da temperatura (350-550 °C)	O rendimento de bio-óleo aumenta até 450 °C; O rendimento de gás reduziu com o aumento da temperatura; Bio-óleo apresentou 0,85 g/cm ³ e 3,19 mm ² /s;	[107]
Óleo de soja	Reator tubular de leito fixo de aço inoxidável (10 Kg)	Contínua	Influência da temperatura (450-600 °C)	O rendimento de bio-óleo diminuiu com o aumento da temperatura;	[94]

A temperatura tem uma influência significativa na alteração do rendimento dos produtos e na composição química do óleo de pirólise de triglicerídeos, mas é importante considerar cuidadosamente o uso de diferentes temperaturas de conversão, dependendo do modo de operação do reator. Em processos semi-batelada, os vapores formados estão constantemente saindo da zona de reação aquecida e entrando no condensador, praticamente interrompendo qualquer craqueamento adicional das moléculas. Isso geralmente significa que a reação foi realizada em modo de destilação e sob pressão atmosférica ou vácuo, o que implica que, dependendo do modo de transferência de calor e da taxa de aquecimento, a temperatura do reator está conectada ao ponto de ebulição da mistura de vapores formada durante a pirólise. Se um reator não for capaz de fornecer calor excessivo, a temperatura tende a permanecer em torno do ponto de ebulição da mistura de compostos formados [111], e a temperatura deve ser observada como controladora da extensão da reação, ou seja, o tempo necessário para converter todo o material disponível na câmara do reator [112]. Isso é válido apenas para processos semi-batelada, onde a o reator é alimentado antes de qualquer aquecimento, e o processo muda dinamicamente. Um caso diferente é observado quando a alimentação é lentamente bombeada para uma zona aquecida, como na maioria dos processos contínuos [105,113], ou quando os vapores são craqueados adicionalmente em uma zona aquecida secundária, definida como craqueamento em fase de vapor. A complexidade da análise de processos de pirólise semi-batelada é a causa dos aparentes efeitos contrários da temperatura nos rendimentos da reação ou na composição dos produtos exibidos na Tabela 8 para processos semi-batelada e contínuos.

Nos reatores semi-batelada, a taxa de fluxo dos vapores formados está conectada ao calor disponível ou à capacidade de transferência de calor e potência aplicada no reator. Uma alta taxa de aquecimento significa um maior fluxo de vapores para fora do reator e menor tempo de residência, o que implica que a taxa de aquecimento deve afetar negativamente o craqueamento das moléculas. Hassen *et al.* [98] relataram que o aumento da taxa de aquecimento reduziu o rendimento de bio-óleo e aumentou os rendimentos de gás de síntese, mostrando que há um efeito intrínseco da taxa de aquecimento sobre os produtos da reação, mesmo que o tempo de residência seja reduzido, corroborado pelo leve aumento de bio-carvão nos experimentos. O controle eficaz e a aferição do tempo de residência são difíceis de alcançar devido a inúmeros parâmetros que o afetam, como fluxo de óleo e vapor, zona aquecida, mudanças de fase, presença de gás inerte, geometria do reator e modo de aquecimento. Chang *et al.* [113] realizaram pirólise de óleo de cozinha residual em modo

contínuo bombeando o óleo para um evaporador seguido por um tubo aquecido contendo catalisador de CaO e relataram que tempos de residência mais baixos tendem a aumentar os rendimentos de bio-óleo devido ao craqueamento incompleto. Ito *et al.* [96] controlaram efetivamente o tempo de residência dos produtos da pirólise conduzindo pirólise em modo batelada em uma autoclave pressurizada e mostraram que tempos de reação mais altos (tempo de residência) aumentaram os rendimentos de hidrocarbonetos e reduziram o conteúdo de ácidos graxos, mas não especificaram se os produtos formados fazem parte do bio-óleo líquido ou dos gases não condensáveis.

À medida que a temperatura aumenta em um reator semi-batelada, a alimentação começa a reagir e vaporizar, e a composição da alimentação, bem como os vapores formados, mudam a qualquer momento da reação, o que significa que para analisar o efeito de um determinado parâmetro, como a temperatura nos produtos da reação, é necessário considerar também o efeito do tempo de reação. Isso pode ser alcançado fracionando o bio-óleo coletado durante os experimentos de pirólise de acordo com o tempo de reação.

2.4. SOLO LATERÍTICO

Conforme Amaral (2004) [114] os solos lateríticos são ocorrências comuns em regiões de clima tropical, sendo especialmente predominantes no território brasileiro. Eles possuem características distintas devido a uma série de transformações físico-químicas que ocorrem ao longo de sua evolução pedogênica. Esse processo, conhecido como laterização, é causado pela lixiviação, que ocorre quando as chuvas lavam a superfície do solo, deixando para trás concentrações de óxidos de ferro e alumina. Isso, por sua vez, torna esses solos inférteis, mas abre oportunidades para seu uso na construção civil e na pavimentação asfáltica, materiais estes que se encontram em abundância aos arredores da região metropolitana de Belém.

A caracterização dos solos lateríticos para sua aplicação em pavimentos de baixo custo tem sido um desafio, uma vez que eles não se encaixam nas categorias tradicionais de classificação de solos. Por isso, os pesquisadores Araujo *et al.* (2014) [115] desenvolveram uma metodologia específica, conhecida como MCT (Miniatura, Compactado, Tropical), para avaliar esses solos. Essa abordagem envolve uma série de ensaios detalhados.

Os resultados obtidos a partir dessa metodologia indicaram que os solos lateríticos, provenientes de uma jazida localizada em Canindé, no Ceará, podem ser utilizados com eficácia como reforço de subleito ou como camada de sub-base em pavimentos de baixo custo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. METODOLOGIA

A metodologia aplicada para preparar e obter asfalto de petróleo diluído (ADP) utilizando frações destiladas do óleo da pirólise de resíduos de gordura animal é descrita na Figura 26. Os resíduos de carne foram obtidos de açougues locais e triturados em pequenos pedaços para serem submetidos ao processo de renderização, a fim de extrair seu teor lipídico. A carne foi aquecida em um meio gorduroso composto de gordura de porco para evitar carbonização dos resíduos, sendo renderizada até completa redução de volume, e filtrada para separar a carne extraída (farinha de carne) e o resíduo de gordura animal (RGA) utilizada para produzir bio-óleo por meio de pirólise em um reator de leito fixo (2L) realizada em diferentes temperaturas (400, 450 e 500°C).

Posteriormente, o bio-óleo foi destilado em uma coluna de destilação fracionada em lote equipada com um condensador de refluxo de vidro para obter frações destiladas nos pontos de ebulição (PE) correspondentes a gasolina ($PE < 175^{\circ}\text{C}$), querosene ($175 < PE < 235^{\circ}\text{C}$) e diesel ($PE > 235^{\circ}\text{C}$). As frações destiladas foram utilizadas para preparar o asfalto de petróleo diluído (ADP), e os produtos resultantes foram caracterizados de acordo com os procedimentos padrão de avaliação de ADP, como viscosidade Saybolt-Furol, ponto de fulgor e ensaio de imprimação. Além disso, foi avaliada a viscosidade dinâmica das misturas.

RGA, bio-óleo e frações destiladas foram caracterizadas quanto ao valor de acidez e viscosidade cinemática. Adicionalmente, o bio-óleo e as frações destiladas foram caracterizados por análise de CG/MS para avaliar sua composição química.

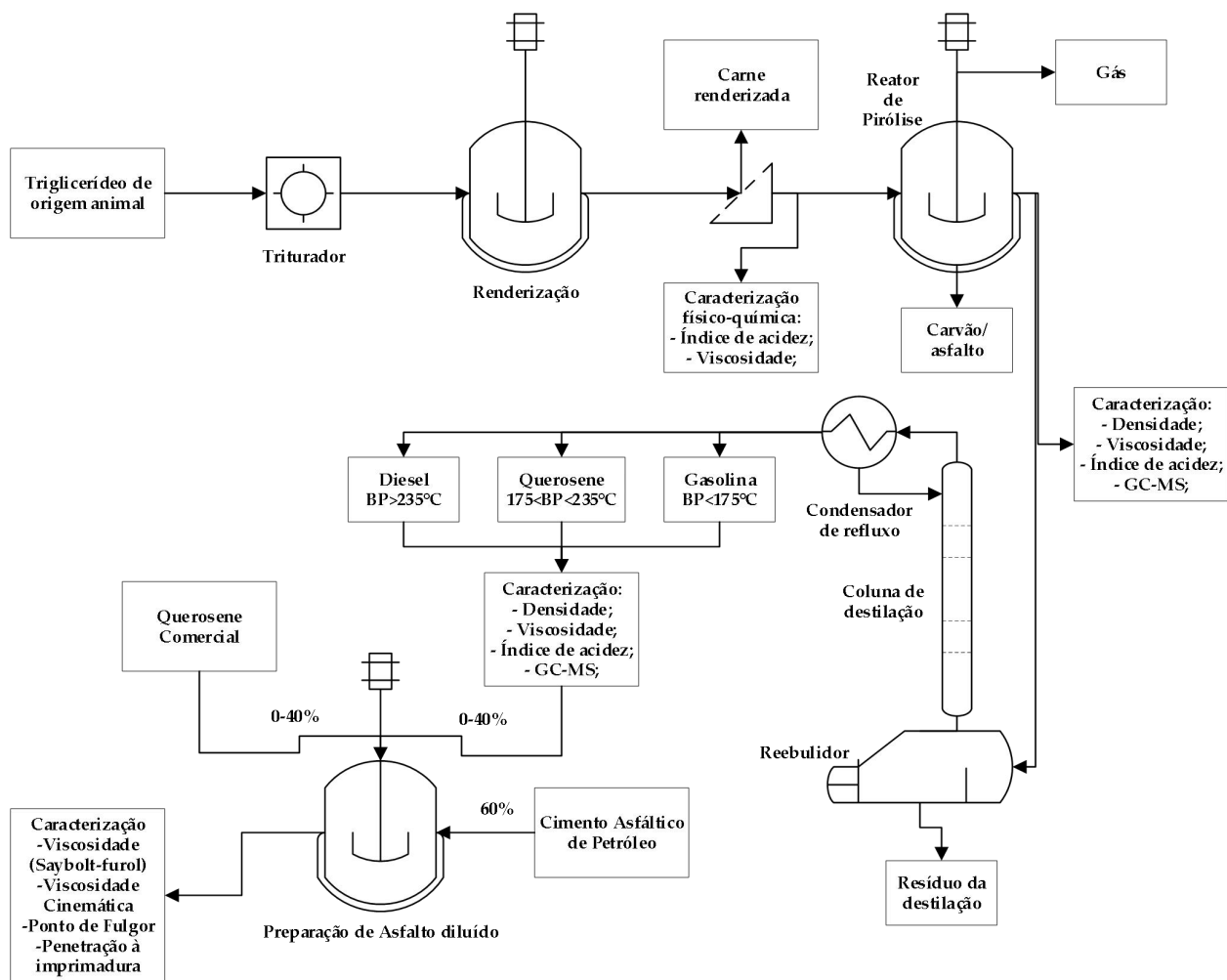


Figura 26: Metodologia (Próprio Autor).

3.2. AQUISIÇÃO, PRÉ-TRATAMENTO E PROCESSO DE RENDERIZAÇÃO

Resíduos de carne foram coletados nos pontos comerciais localizados no bairro do Guamá em Belém, PA, Brasil. Os resíduos de carne coletados foram aparados para conter principalmente tecido adiposo antes de serem cortados em pequenos pedaços para serem alimentados a um reator agitado aquecido a gás de petróleo liquefeito (GLP) (60 L). Inicialmente, 1 kg de gordura de porco foi adicionado para criar um meio de aquecimento e evitar carbonização. A carne teve sua gordura extraída por várias horas antes de ser filtrada e separada por um filtro de malha. O produto resultante foi o RGA (resíduo de gordura animal). A Figura 27 mostra o reator agitado a GLP e a separação da gordura.



a)

b)

Figura 27: Reator agitado a GLP (a) e separação da gordura por filtração (b). (Próprio Autor)

3.3. PIRÓLISE

A pirólise do RGA foi conduzida em um reator de leito fixo de aço inoxidável (2L), conforme detalhadamente descrito em outros lugares [29,112]. Resumidamente, 800 g de RGA foram introduzidos manualmente no reator antes de ser fechado. O reator foi aquecido a 200 °C e mantido nessa temperatura por 30 minutos para permitir a completa distribuição de calor e temperatura no sistema antes de ser aquecido a 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Não houve purga do sistema com gases inertes, e a pirólise foi conduzida em pressão atmosférica. A pirólise de triglicerídeos geralmente forma 4 produtos: carvão no reator, bio-óleo orgânico, fase aquosa e gases não condensáveis (GNC). Os vapores formados (bio-óleo, fase aquosa e GNC) no reator são condensados em um condensador de tubo e separados dos GNC em um tambor de aço inoxidável. O bio-óleo e a fase aquosa são coletados e separados usando um funil de separação de vidro. À medida que os vapores começam a se formar no reator, o tempo de reação é contado e este momento é marcado como 0 minutos de reação. A cada 10 minutos, uma amostra é coletada, pesada e transferida para um funil separador de vidro para separação da fase aquosa. Um total de 3 ou 4 amostras é obtido para cada experimento de pirólise, conforme descrito na Figura 28.

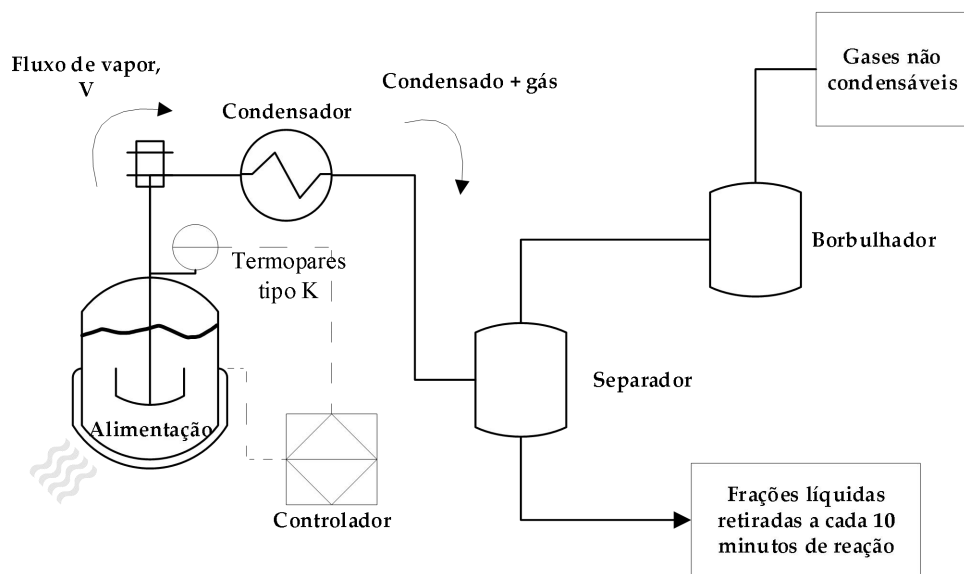


Figura 28: Fluxograma do processo de pirólise em reatores semi-batelada (Próprio Autor).

Um balanço de massa foi realizado para obter os rendimentos dos produtos da pirólise, ou seja, carvão, bio-óleo e gases não condensáveis. O peso inicial da alimentação é registrado e, após o experimento, a quantidade de bio-óleo e de carvão removido do reator é pesada. A quantidade de gases não condensáveis é obtida por diferença, conforme o balanço de massa da equação (1). É importante lembrar que quaisquer erros ou perdas envolvidas no processo serão observados no rendimento dos gases não condensáveis. Os rendimentos foram calculados em relação ao peso inicial da alimentação.

$$m_{\text{gases}} = m_{\text{alimentação}} - m_{\text{bio-óleo}} - m_{\text{carvão}} \quad (1)$$

3.4. DESTILAÇÃO FRACIONADA

A destilação fracionada do bio-óleo obtido a 400 °C e 10 minutos de tempo de reação foi conduzida em modo batelada em um aparato de destilação de vidro borossilicato composto por uma manta de aquecimento, um balão de fundo redondo de 500 mL com duas saídas, uma coluna de Vigreux de 11 estágios, um condensador de refluxo e um funil separador. Termopares tipo K são usados para medir a temperatura no topo e na base da destilação, no condensador de refluxo e no balão de fundo redondo, respectivamente. O balão e a coluna de destilação foram envolvidos com papel alumínio para isolar termicamente o sistema. A Figura 29 mostra o aparato de destilação fracionada utilizado. Cerca de 250 mL de bio-óleo são carregados no balão e aquecidos com a válvula de refluxo completamente fechada até que a destilação comece. A válvula de refluxo é mantida fechada por 20 minutos para permitir uma

distribuição homogênea da temperatura ao longo da coluna de destilação antes de ser parcialmente aberta para coletar os destilados. As frações destiladas foram separadas com base na temperatura de destilação no topo em três frações: gasolina (PE < 175 °C), querosene (175 < PE < 235 °C) e diesel (PE > 235 °C). A destilação foi interrompida quando houve sinais visuais de decomposição térmica e baixo fluxo de destilados para o funil separador.



Figura 29: Aparato de destilação fracionada (Próprio Autor).

Um balanço de material do processo de destilação foi realizado para observar a separação e os rendimentos do processo de destilação. Como o bio-óleo foi fracionado em três frações destiladas, uma fase pesada permanece no balão de ebulição ao final da destilação e há formação de gases não condensáveis e/ou perdas de gás através do adaptador de vácuo da destilação. O balanço de material é descrito pela equação (2). Como a alimentação inicial, gasolina, querosene, diesel e fração pesada foram pesadas, a perda de gás é obtida por diferença no balanço de material.

$$m_{\text{alimentação}} = m_{\text{gasolina}} + m_{\text{querosene}} + m_{\text{diesel}} + m_{\text{gás}} \quad (2)$$

3.5. PREPARO DO ASFALTO DE PETRÓLEO DILUÍDO (ADP)

As frações destiladas foram utilizadas para preparar misturas de ADP compostas por 60% em peso de cimento asfáltico de petróleo (CAP) 50/70 e 40% em peso de destilados. O CAP (Figura 30a) foi gentilmente doado pela Companhia Brasileira de Asfaltos da Amazônia (CBAA), e sua caracterização físico-química está apresentada na Tabela 10. O diluente padrão utilizado na preparação do ADP é querosene comercial (Figura 30b), com suas propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 9. Foram preparadas 12 misturas variando o conteúdo de destilados no ADP, conforme a Tabela 11. As misturas de ADP foram preparadas aquecendo o CAP em uma chapa quente a 120–140 °C para reduzir sua viscosidade, e misturando com o peso calculado de destilado até a completa dissolução do CAP no solvente.

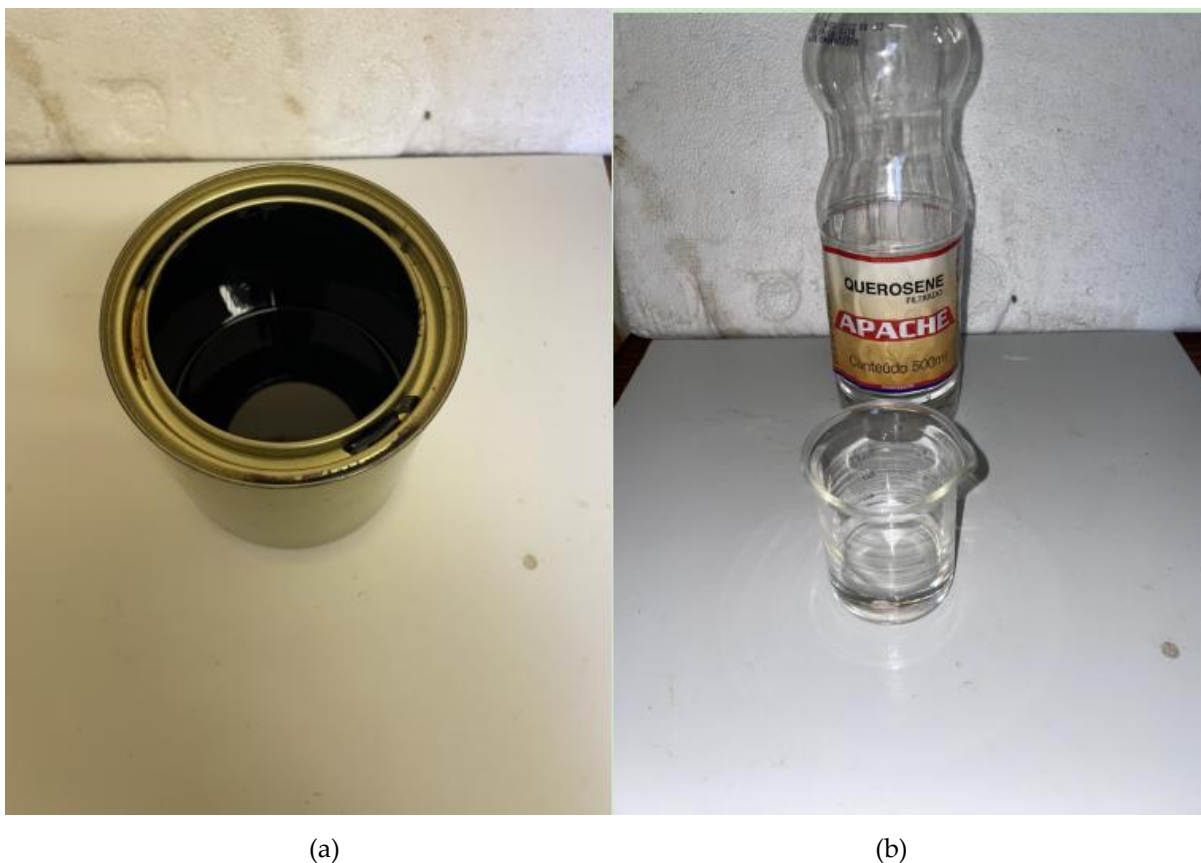


Figura 30: Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) (a) e Querosene comercial "Apache"(b) (Próprio Autor)

Tabela 9: Propriedades físico-químicas do Querosene comercial "Apache" [20]

Produto	"Querosene Apache"
Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
Aspecto	Límpido e translúcido
Odor	Característico de solvente
Faixa de Destilação	150 a 300°C (760 mmHg)
Ponto de Fulgor, °C (Vaso Fechado)	40°C
Ponto de Fulgor, °C (NBR-DNER)	60°C
Pressão de Vapor	1,4 kPa (38°C)
Densidade de Vapor	4,5 (a=1)
Densidade à 20°C (g/mL)	0,786
Solubilidade	Água e solventes orgânicos
Temperatura de auto-ignição	238°C
Limite de Explosividade inferior	0,7%
Limite de Explosividade superior	5,0%

Tabela 10: Propriedades físico químicas do CAP 50/70 [21].

Produto: Cimento Asfáltico de Petróleo 50/70	Número: 0985-23G	Data de Amostragem	21/05/2023	
Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
PENETRAÇÃO	D 5	50 a 70	55	0,1 mm
PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	46 min	49	grau C
VISCOSIDADE BROOKFIELD 135 GC-SP21 20 RPM	D 4402	274 min	322	cp
VISCOSIDADE BROOKFIELD 150 GC-SP21	D 4402	112 min	160	cp
VISCOSIDADE BROOKFIELD 177 GC SP21	D 4403	57 a 285	61	cp
RTFOT PENETRAÇÃO RETIDA	D 5	55 min	65	%
RTFOT-AUMENTO DO PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	8 máx	4	grau C
RTFOT - DUCTILIDADE A 25GC	D 113	20 min	>150	cm
SOLUBILIDADE NO TRICLOROETILENO	D 2042	99,5 min	100	% massa
PONTO DE FULGOR	D 92	235 min	312	grau C
ÍNDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA	X 018	-1,5 a 0,7	-1,2	N/A
DENSIDADE RELATIVA A 20/4 GRAUS CELSIUS	D 70	anotar (1)	1,009	N/A
AQUECIMENTO A 177 GC	X 215	não espuma	não espuma	N/A

Tabela 11: Proporções das amostras de ADP preparadas (Próprio Autor).

AMOSTRAS	Misturas de Asfalto diluído (ADP-CM-30)				Querosene Comercial - QC
	CAP 50/70	Destilados da pirólise de triglicerídeos de origem animal - DPTOA			
		GASOLINA	QUEROSENE	DIESEL	
Amostra 0 - QC 40%	60%	0%	0%	0%	40%
Amostra 1 - G10%	60%	10%	0%	0%	30%
Amostra 2 - G20%	60%	20%	0%	0%	20%
Amostra 3 - G30%	60%	30%	0%	0%	10%
Amostra 4 - G40%	60%	40%	0%	0%	0%
Amostra 5 - Q10%	60%	0%	10%	0%	30%
Amostra 6 - Q20%	60%	0%	20%	0%	20%
Amostra 7 - Q30%	60%	0%	30%	0%	10%
Amostra 8 - Q40%	60%	0%	40%	0%	0%
Amostra 9 - D10%	60%	0%	0%	10%	30%
Amostra 10 - D20%	60%	0%	0%	20%	20%
Amostra 11 - D30%	60%	0%	0%	30%	10%
Amostra 12 - D40%	60%	0%	0%	40%	0%

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

RGA, bio-óleo de pirólise e frações destiladas foram caracterizados por meio de uma adaptação do método oficial para valor de acidez (AOCS Cd3d-63). Resumidamente, 0,2 g (1,0 g no caso do RGA) foi dissolvido em 50 mL de uma mistura de solventes de tolueno e isopropanol na proporção de 1:1 e titulado com uma solução padrão de KOH 0,1 N preparada em isopropanol, utilizando fenolftaleína como indicador. Uma titulação em branco foi realizada apenas com 50 mL de solvente. O valor de acidez foi então calculado por meio da equação (3).

$$\text{Índice de acidez} \left(mg \frac{KOH}{g} \right) = \frac{56,1 \cdot C_{KOH} \cdot f_c \cdot (V_g - V_b)}{m_s} \quad (3) [29]$$

Onde C_{KOH} é a concentração da solução de hidróxido de potássio utilizada em mol/L, f_c é o fator de correção da solução, V_g é o volume da solução titulante dispensada, V_b é o volume do branco e m_s é o peso da amostra. A viscosidade cinemática do RGA, bio-óleo de pirólise e frações destiladas foi aferida usando um viscosímetro de vidro Cannon-Fenske (n° 300) em um banho termostático a 40 °C. As leituras foram feitas manualmente utilizando uma bomba manual e cronômetro. As leituras foram realizadas duas vezes para obter uma melhor precisão dos resultados. A densidade das amostras foi medida para bio-óleo e frações destiladas usando um picnômetro de 5 mL calibrado com água destilada. O bio-óleo e as frações destiladas foram posteriormente caracterizados quanto à sua composição química por GC-MS, conforme descrito em outro lugar [116]. Resumidamente, 1 μ L da amostra foi

diluído em 1 mL de acetona e injetado em modo de proporção (1:50) em um equipamento de cromatografia gasosa (Agilent Technologies, Modelo CG-7890B) acoplado a um espectrômetro de massa (MS-5977A) em uma coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm). Os espectros obtidos foram comparados com o banco de dados do NIST, e nenhum padrão interno foi utilizado; a composição química é relatada em área percentual dos cromatogramas.

As misturas de ADP foram caracterizadas para verificar os parâmetros-chave em sua aplicação, definidos nas Normas do DNER [18,31,32,117,118], estabelecendo os requisitos mínimos para ADPs de cura média, incluindo critérios para aprovação ou rejeição da mistura. Os métodos estão listados na Tabela 12: Métodos normativos e especificações para ADP, assim como seus limites definidos. A viscosidade dinâmica foi determinada em um viscosímetro rotacional (HAAKE Viscotester, modelo VT550) e convertida em viscosidade cinemática considerando a densidade média ponderada dos ADPs calculada a partir das densidades dos componentes puros e suas respectivas frações de massa. Foi utilizada a configuração de cilindro coaxial para o copo e o pino. As amostras foram carregadas no copo e inseridas em um banho termostático (precisão de 0,1 °C) acoplado ao equipamento, e a temperatura foi ajustada para 60 °C. A taxa de cisalhamento variou entre 0-600 s⁻¹ e o tempo de análise foi de 180 s. Os resultados foram obtidos por meio do software do equipamento (Thermo Scientific HAAKE RheoWin Measuring and Evaluation Software).

A viscosidade Saybolt-Furol foi determinada em um equipamento apropriado (Petrodidatica) e, basicamente, a amostra é carregada em um recipiente imerso em um banho termostático. A amostra é deixada por 10 minutos para obter uma distribuição homogênea de temperatura, e uma pequena rolha é removida do fundo do recipiente, iniciando um cronômetro e permitindo que a amostra flua para um recipiente de 60 mL. O tempo é interrompido quando a marca é atingida, e as determinações foram realizadas duas vezes para obter uma melhor precisão. O ponto de fulgor foi determinado aquecendo a amostra em um pequeno recipiente de cobre sobre uma placa quente. Um termopar do tipo K foi usado para verificar a temperatura do sistema ADP+recipiente. Uma pequena chama de GLP foi passada acima da superfície da amostra periodicamente, e quando a primeira chama foi visualizada, a leitura de temperatura foi registrada como o Ponto de Fulgor.

Tabela 12: Métodos normativos e especificações para ADP (Próprio Autor).

Características	Unid.	Métodos de Ensaios	Limites permitidos
Viscosidade cinemática, a 60°C	cSt	ME 151/94 [31]	30-60
ou Viscosidade Saybolt-Furol, a 25 °C	s	ME 004 [32]	75-150
Ponto de fulgor (V. A. Tag)	°C	NBR-5765 [33]	38

Os ensaios de imprimação foram realizados apenas com ADP preparado com uma única fração destilada (querosene comercial, gasolina, querosene e diesel da destilação do bio-óleo), compreendendo as amostras 0, 4, 8 e 12. A fim de avaliar a penetração do ADP no solo, é essencial utilizar amostras com composição adequada, representativa do tipo de solo utilizado no pavimento de estradas. Estas amostras foram empregadas na confecção de corpos de prova que serão revestidos com os ADPs preparados. Foi utilizado o solo laterítico doado pela empresa de pavimentação de estradas RODO-VIÁRIO VILAÇA LTDA, apresentando um teor de umidade ótimo de 9,9% em peso e uma densidade específica seca de 1,732 g/cm³. O solo é inicialmente completamente seco a 60 °C por 24 horas e depois peneirado (abertura de 2,0 mm) para remover grandes pedaços de solo e pedras, sendo em seguida misturado para obter uma distribuição homogênea de umidade. As amostras de solo são divididas em quantidades de 500 g, e a quantidade necessária de água destilada é adicionada para obter valores de umidade próximos ao valor de umidade ótimo da amostra, neste caso: 5,9% (H₀-4%), 7,9% (H₀-2%), 9,9% (H₀), 11,9% (H₀+2%) e 13,9% (H₀+4%). As amostras umedecidas são misturadas e passadas em uma peneira de abertura de 4,76 mm para obter uma distribuição correta de umidade nas amostras. Em seguida, as amostras de solo são armazenadas em sacos plásticos selados para evitar perda de umidade e condicionadas por 12 horas. As amostras de solo são misturadas novamente antes de serem utilizadas para incorporar qualquer água condensada de volta ao solo.

As amostras de solo foram preparadas de acordo com a norma ME (59/03) [34] da Secretaria de Serviços Públicos da Prefeitura do Recife em um equipamento em miniatura (MiniProctor), que essencialmente é uma versão em miniatura de um bate-estacas utilizado na construção (Figura 31a). O procedimento para preparar um corpo de prova segue a seguinte sequência: uma folha circular de plástico (Figura 31b-4) e, em seguida, um anel metálico (Figura 31b-3) são inseridos na cápsula (Figura 31b-1), e 120 g de solo com umidade ajustada são carregados na câmara do MiniProctor, lubrificado com óleo mineral. O solo carregado é então compactado levemente usando um pequeno pistão, como mostrado na Figura 31c. Após

a inserção de outro anel metálico, um molde de plástico (Figura 31b) é posicionado acima do solo para criar uma depressão para a aplicação do ADP, e outra folha de plástico é inserida para evitar a aderência do solo nas peças do MiniProctor. Doze golpes são dados com o pistão, e os corpos de prova são extraídos com o auxílio de uma alavanca montada e, em seguida, revestidos com parafina nas laterais e na parte inferior. Os corpos de prova preparados (Figura 31d) são armazenados por 60 horas antes do uso. Posteriormente, a porção superior dos corpos de prova é revestida com água destilada na proporção de 0,5 L/m² com o auxílio de uma pequena pipeta e deixada por 15 minutos para homogeneizar a água aplicada. Os ADPs são aplicados na superfície superior na proporção de 1,2 L/m² e deixados por 72 horas para cura antes de verificar a penetração das misturas. Os corpos de prova são fissurados verticalmente em sua superfície imprimada, e o grau de penetração dos ADPs no solo é medido em milímetros usando um paquímetro em seis pontos diferentes para cada amostra.

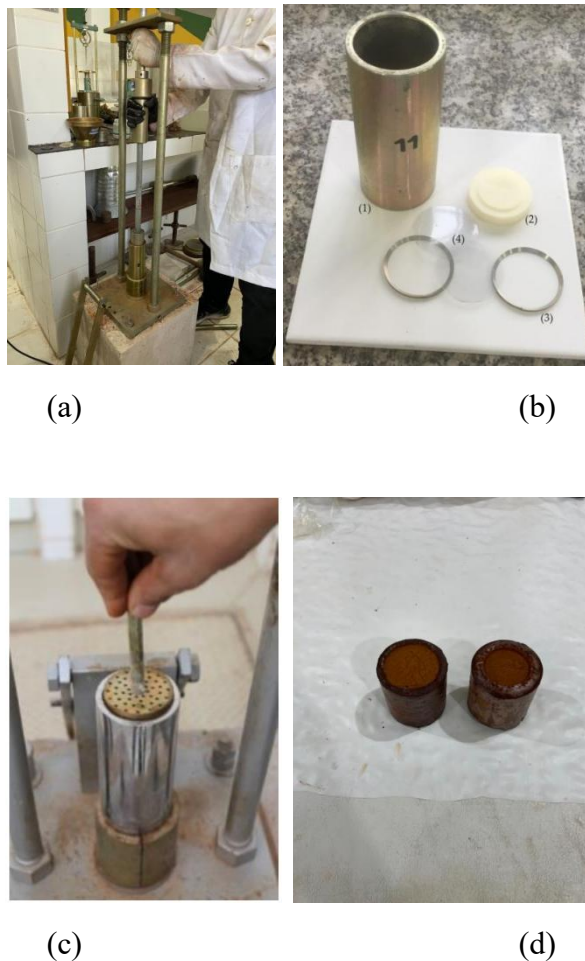


Figura 31: MiniProctor (a); Partes do MiniProctor (b): recipiente (1), molde de plástico (2), anéis metálicos (3) e folhas de plástico (4); Pistão usado na compactação do solo (c); Corpos de prova compactados (d) (Próprio Autor).

4. RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta Tese, as discussões e principais conclusões são apresentados a seguir na forma do artigo intitulado “Process analysis of waste animal fat pyrolysis and fractional distillation in semi-batch reactors: Influence of temperature and reaction time”, submetido, aceito e revisado por pares na *energies*, revista Quali Capes A2, em 22 de julho de 2024.

Devido à grande abrangência do assunto abordado neste estudo, são apresentadas, a seguir, algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros:

- **Otimização dos processos de pirólise e destilação fracionada:** realizar estudos para aprimorar os processos de pirólise a destilação fracionada para reduzir a concentração de ácidos graxos nos destilados, visando obter frações mais puras que possam ser utilizadas como diluentes asfálticos ou em emulsões de imprimação.
- **Estudo de Compatibilidade:** investigar a compatibilidade dos destilados obtidos com emulsões asfálticas, mesmo com índice de acidez elevado, especialmente em relação à estabilidade da emulsão e ao desempenho na imprimação de pavimentos.
- **Avaliação de Desempenho:** Aferir o desempenho dos destilados in loco, comparando a eficiência de imprimação, tempo de cura e resistência da emulsão a partir de destilados da pirólise em comparação com emulsões à base de solventes de petróleo e ADPs tipo CM-30.
- **Análise Ambiental:** Avaliar o impacto ambiental do uso dos destilados em emulsões, com foco na redução da emissão de VOCs (compostos orgânicos voláteis) e na sustentabilidade em comparação com os solventes convencionais.
- **Desenvolvimento de Novos Catalisadores:** Desenvolver catalisadores que possam aumentar a seletividade para hidrocarbonetos desejáveis durante a pirólise, facilitando a obtenção de destilados com menor concentração de compostos oxigenados e maior pureza para uso em emulsões.
- **Estudo de Refluxo na Destilação:** Investigar o uso de refluxo parcial durante a destilação para melhorar a separação de compostos e reduzir ainda mais os índices de acidez nas frações de querosene e diesel.

Esses estudos podem ampliar a aplicabilidade dos destilados do produto líquido orgânico da pirólise de gordura animal ou diversos outros tipos de triglicerídeos em emulsões para imprimação, contribuindo para alternativas mais sustentáveis na pavimentação rodoviária.

Article

Process Analysis of Waste Animal Fat Pyrolysis and Fractional Distillation in Semi-Batch Reactors: Influence of Temperature and Reaction Time

Alex Lopes Valente ¹, Marcelo Figueiredo Massulo Aguiar ², Ana Claudia Fonseca Baia ¹, Lauro Henrique Hamoy Guerreiro ³, Renan Marcelo Pereira Silva ⁴, Lucas Sabino do Vale Scaff ⁴, Dilson Nazareno Pereira Cardoso ⁵, Hugo Fernando Meiguins da Silva ⁵, Davi do Socorro Barros Brasil ⁵, Neyson Martins Mendonça ⁴, Sergio Duvoisin Junior ⁶, Douglas Alberto Rocha de Castro ⁷, Luiz Eduardo Pizarro Borges ^{7,8}, Nélio Teixeira Machado ⁵ and Lucas Pinto Bernar ^{9,*}

- ¹ Graduate Program of Natural Resources Engineering of Amazon, Campus Profissional-UFFPA, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa No. 1, Belém 66075-110, Brazil; alexvalt12@gmail.com (A.L.V.); anaclaudia.fonsecabaia@yahoo.com (A.C.F.B.)
 - ² Faculty of Civil Engineering, Campus Profissional-UFFPA, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa No. 1, Belém 66075-110, Brazil; mmassulo@ufpa.br
 - ³ Graduate Program of Civil Engineering, Campus Profissional-UFFPA, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa No. 1, Belém 66075-110, Brazil; lauro.guerreiro@itec.ufpa.br
 - ⁴ Faculty of Sanitary and Environmental Engineering, Campus Profissional-UFFPA, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa No. 1, Belém 66075-110, Brazil; renanmarcelo0303@gmail.com (R.M.P.S.); scafflucas@gmail.com (L.S.d.V.S.); neysonmm@ufpa.br (N.M.M.)
 - ⁵ Faculty of Chemical Engineering, Campus Profissional-UFFPA, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa No. 1, Belém 66075-110, Brazil; dcardoso.ufpa@gmail.com (D.N.P.C.); hugomeiguins220@gmail.com (H.F.M.d.S.); davibb@ufpa.br (D.d.S.B.B.); machado@ufpa.br (N.T.M.)
 - ⁶ Faculty of Chemical Engineering, Universidade do Estado do Amazonas-UEA, Avenida Darcy Vargas No. 1200, Manaus 69050-020, Brazil; sjunior@uea.edu.br (S.D.J.)
 - ⁷ Centro Universitário Luterano de Manaus—CEULM, Universidade Luterana do Brasil—ULBRA, Avenida Carlos Drummond de Andrade No. 1460, Manaus 69077-730, Brazil; douglascastro87@hotmail.com (D.A.R.d.C.); luiz@ime.eb.br (L.E.P.B.)
 - ⁸ Laboratory of Catalyst Preparation and Catalytic Cracking, Section of Chemical Engineering, Instituto Militar de Engenharia-IME, Praça General Tibúrcio No. 80, Rio de Janeiro 22290-270, Brazil
 - ⁹ National Council of Scientific and Technological Development (CNPQ), SHIS Quadra 01, Conjunto B, Bloco B, 1° Andar, Edifício Santos Dumont, Brasília 71605-001, Brazil
- * Correspondence: lucas.bernar7@gmail.com

Citation: Valente, A.L.; Massulo Aguiar, M.F.; Baia, A.C.F.; Hamoy Guerreiro, L.H.; Silva, R.M.P.; do Vale Scaff, L.S.; Pereira Cardoso, D.N.; Meiguins da Silva, H.F.; Brasil, D.D.S.; Mendonça, N.M.; et al. Process Analysis of Waste Animal Fat Pyrolysis and Fractional Distillation in Semi-Batch Reactors: Influence of Temperature and Reaction Time. *Energies* **2024**, *17*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor: Franco Berruti

Received: 17 June 2024

Revised: 5 July 2024

Accepted: 22 July 2024

Published: date



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Waste animal fat (WAF) can be converted to distillate fractions similar to petroleum solvents and used as solvents via pyrolysis and fractional distillation. Pyrolysis oil from triglyceride materials presents adequate viscosity and volatility, compared to petroleum fuels, but shows acid values between 60–140 mg KOH/g, impeding its direct use as biofuels without considerable purification of its distillates. Fractional distillation can be applied for the purification of bio-oil, but only a few studies accurately describe the process. The purpose of this study was to evaluate the effect of temperature in the conversion of waste animal fat into fuel-like fractions by pyrolysis and fractional distillation in a semi-batch stirred bed reactor (2 L) according to reaction time. Waste animal fat was extracted (rendering) from disposed meat cuts obtained from butcher shops and pyrolyzed in a stainless-steel stirred bed reactor operating in semi-batch mode at 400–500 °C. The obtained liquid fraction was separated according to reaction time. The pyrolysis bio-oil at 400 °C was separated into four distinct fractions (gasoline, kerosene, diesel, and heavy phase) by fractional distillation with reflux. The bio-oil and distillate fractions were analyzed by density, kinematic viscosity, acid value, and chemical composition by gas chromatography coupled to mass spectra (GC-MS). The results show that, for semi-batch reactors with no inert gas flow, higher temperature is associated with low residence time, reducing the conversion of fatty acids to hydrocarbons. The distillate fractions were tested in a common application not sensible to the fatty acid concentration as a diluent in the preparation of diluted asphalt cutback for the priming of base pavements in road

construction. Kerosene and diesel fractions can be successfully applied in the preparation of asphalt cutbacks, even with a high acid value.

Keywords: lipids; triglycerides; cracking; fractional distillation; penetration depth; fatty acids; semi-batch reactors; reaction time

1. Introduction

The use of petroleum-based fuels and solvents is detrimental to the environment due to the disruption of the natural balance of CO₂ in the atmosphere, since combustion and emissions of volatile organic compounds (VOC) generate greenhouse gases (GHG) that were stored in the molecular structure of fuels and solvents far underground in oilfields. In the case of biofuels and solvents, there is no net generation of GHG because they are produced from available biomass in the atmosphere [1,2]. There are varied ways to produce biofuels and solvents, including transesterification, pyrolysis, hydrocracking, hydrothermal carbonization/liquefaction, and others [3], that demand different equipment and technical expertise and have different production costs. Pyrolysis is a simple method that can be applied to upgrade combustible matter (organic matter) into better, more efficient fuels [4,5]. It consists of heating the feedstock in an oxygen-deficient atmosphere, achieving more thermal decomposition than combustion of the sample and generating a solid (char), a liquid (bio-oil), and gases (CO, CO₂, H₂, and light hydrocarbons), and this can be achieved in simple stainless steel semi-batch reactors. Due to its robustness, it can be applied to different types of feedstock, and the construction of the reactor system is relatively simple, lowering investment costs and making it ideal for local small-scale waste treatment that is capable of upgrading wastes, such as lignocellulosic biomass [6], fatty wastes [7,8], municipal solid waste [9], and plastics [10].

Fatty wastes are promising for the production of biofuels and bio-solvents by pyrolysis due to the similar molecular structure of triglycerides and fatty acids to linear hydrocarbons and their wide availability. It generates a considerable quantity per year of fatty wastes as used frying oil in deep frying, grease traps, abattoirs, and meat shops, animal food production, and the vegetable oil industry as its effluents and wastes, such as palm-oil mill effluent (POME) and palm fatty acid distillate (PFAD) [11,12]. One of the established biofuel industries is the biodiesel industry, where lipid-based material is transformed into fuel by the transesterification of animal fats and vegetable oils, with 23% of the demand met by using fatty wastes as feedstock [13].

The pyrolysis of fatty wastes can be conducted in simple semi-batch reactors operating at atmospheric pressure with or even without inert gas flow, but the process does not lead to the complete conversion of triglycerides to hydrocarbons, increasing acidity of the formed bio-oil due to the formation of fatty acids, which are reaction intermediates in the mechanism of lipid pyrolysis [14]. A high acid value in fuels is detrimental to compression-ignition (CI) engines and is related to coke deposits in the engine, corrosion, and leaks [15]. The optimization of process parameters can be conducted to improve the hydrocarbon composition of the reaction products, such as temperature [16–23], heating rate [17], and residence time [19,20]. The main papers concerning the transformation of waste animal fats and vegetable oils by pyrolysis are presented in Table 1, along with their main investigations and results.

Table 1. Different studies concerning the effect of process parameters in pyrolysis of waste cooking oil.

Feedstock	Reactor	Operation Mode	Investigation	Results	Reference
Waste frying oil (palm)	Borossilicate glass reactor (500 mL)	Semi-batch	Temperature influence (350–450 °C) on product yields	Temperature elevation gives higher bio-oil production, increasing diesel production and reducing kerosene and gasoline. Bio-oil presented 0.91 g/cm ³ , 8.03 mm ² /s, and 128 mg KOH/g, containing over 50 wt.% of fatty acids.	[16]
Lamb fatty waste	Stainless-steel fixed bed reactor (200 g)	Semi-batch	Temperature (400–550 °C) and heating rate (5–15 °C/min) influence on products	Bio-oil yield tends to increase until a maximum value is reached and tends to reduce with increasing heating rate; Bio-oil presented acid values of 120 mg KOH/g with 0.89 g/cm ³ and 5.2 mm ² /s.	[17]
Waste frying oil (animal and vegetable)	Stainless-steel fixed bed reactor (500 mL)	Semi-batch	Temperature influence (300–700 °C) on product yields	Bio-oil yields tend to increase with temperature, and thermal pyrolysis oil contained over 33 area.% of fatty acids.	[18]
Waste vegetable oil	Stainless-steel evaporator followed by fixed bed reactor (39 g/h)	continuous	Temperature (450–500 °C) and residence time influence when using CaO as catalyst pellet	Bio-oil yields tend to decrease with increasing temperature and tend to increase with reduced residence time. Bio-oil presented 0 acid value, density of 0.82 g/cm ³ and 1.97 mm ² /s.	[19]
Waste cooking oil	Stirred pressure reactor (30 g)	batch	Temperature (360–420 °C) and time (0–120 min) effect reaction products	Temperature increased the quantity of fatty acids formed when considering 0 min of reaction time. Increasing reaction time increased hydrocarbon yield and organic gases, lowering FFA.	[20]
Waste bleaching earth oil	Fixed bed stainless-steel reactor	Semi-batch	Temperature (450–600 °C) influence on reaction products	Temperature increased bio-oil yield until maximum at 550 °C, and higher temperature favored higher concentration of hydrocarbons and lower FFA. Temperature increased lower BP compounds and decreased higher BP compounds; bio had 0.89 g/cm ³ , 6.36 mm ² /s, and 13 mg KOH/g.	[21]
Waste cooking oil	Stainless-steel fixed bed reactor (10 L)	Semi-batch	Temperature influence (350–550 °C)	Bio-oil yield increases until 450 °C; Gas yield reduced with increase in temperature; Bio-oil had 0.85 g/cm ³ and 3.19 mm ² /s;	[22]
Soybean oil	Stainless-steel fixed bed tubular reactor (10 kg)	continuous	Temperature influence (450–600 °C)	Bio-oil yield decreased with increasing temperature;	[23]

Temperature possesses a remarkable influence on changing product yield and affecting the chemical composition of triglyceride pyrolysis oil, but one needs to consider carefully what it means to use different temperatures of conversion depending on the mode of operation of the reaction. For semi-batch processes, the vapors formed are constantly flowing out of the heated reaction zone and entering the condenser, virtually stopping any further cracking of the molecules. This usually means that the reaction is conducted in distillation mode and atmospheric pressure or a vacuum, meaning that, depending on the heat-transfer mode and heating rate, the reactor temperature is connected to the boiling point of the mixture of vapors formed during pyrolysis. If a reactor is not capable of supplying excess heat, the temperature tends to remain around the boiling point of the mixture of compounds formed [24], and one should observe temperature as controlling the extent of the reaction, i.e., the time needed to convert all the available material in the reactor chamber [5]. This is valid only for semi-batch processes where the feed is charged in the reactor before any heating, and the process changes dynamically. A different case is observed when the feed is slowly pumped into a heated zone, like most continuous processes [19,23], or when the vapors are further cracked in a secondary heated zone defined as vapor-phase cracking. Further complexity is observed when a semi-batch process is coupled to vapor-phase cracking due to a change in the vapor composition, depending upon reaction time [4,5]. The complexity of the process analysis of semi-batch pyrolysis reactions is the cause of the apparent contrary effects of temperature in reaction yields or product composition, which are displayed in Table 1 for semi-batch and continuous processes.

In semi-batch reactors, the flow rate of the vapors formed is connected to the available heat or the heat-transfer capacity and power applied in the reactor. A high heating rate means a higher flow of vapors out of the reactor and less residence time, meaning that the heating rate should negatively affect the cracking of molecules. Hassen et al. reported that increasing the heating rate reduced bio-oil yield and increased syngas yields, showing that there is an intrinsic effect of heating rate over the products of the reaction, even though residence time is reduced, and this is corroborated by the slight increase of bio-char for the experiments of Hassen et al. [17]. The effective control and measurement of residence time is hard to achieve due to innumerable parameters affecting it, such as oil and vapor flow, heated zone, phase changes, presence of inert gas, geometry of the reactor, and heating mode. Only a few studies tried to evaluate the effect of residence time in reaction products [19,20]. Chang et al. conducted pyrolysis of waste cooking oil in continuous mode by pumping the oil to an evaporator followed by a heated tube containing CaO catalyst and reported that a lower residence time tends to increase bio-oil yields due to incomplete cracking [19]. Ito et al. effectively controlled the residence time of pyrolysis products by conducting pyrolysis in batch mode in a pressurized autoclave and showed that higher reaction time (residence time) increased hydrocarbon yields and reduced fatty acid content, but it is not specified if the formed products are part of the liquid bio-oil or non-condensable gases [20].

As temperature rises in a semi-batch reactor, the feed starts to react and vaporize and the composition of the feed, as well as the vapors formed, changes at any given moment of the reaction, meaning that to analyze the effect of a given parameter such as temperature in reaction products, one needs to consider the effect of reaction time as well. This can be achieved by fractionating the collected bio-oil during pyrolysis experiments according to reaction time. In previous works, we evaluated the effect of reaction time on product yields and the chemical composition of the catalytic pyrolysis of waste animal fat using activated carbon [4] and red-mud pellets [5] for catalytic upgrading second-stage vapor-phase cracking. But due to the complexity of analyzing a semi-batch two-stage vapor-phase catalytic cracking, we now present the process analysis considering one-stage thermal cracking in order to better explain the methodology and how it can be applied for chemical process improvement and design.

Fractional distillation can also be used to improve the quality of the obtained pyrolysis bio-oil of many feedstocks, such as lipids [25–28], algae [29,30], lignocellulosic biomass [31–35], polyolefins (plastic) [36,37], tires [38,39], municipal solid waste [40]. This is conducted by separating it into cuts better suited to conventional fuels, such as gasoline, kerosene, and diesel, but only a few studies accurately describe the process of fractional distillation of animal fats and/or vegetable oils pyrolysis oils in batch mode [25,27,28]. As in the case of pyrolysis, there is a variation in the feed composition as it is distilled, making it harder to establish standard parameters for the production of adequate fractions. In addition, pyrolysis bio-oil is a complex mixture of compounds, and its composition is related to feed composition and, also, processing parameters, increasing even more the complexity of analysis. In this work, a concise description is provided of fractional distillation of WAF pyrolysis bio-oil in order to improve knowledge of distillation in lab-scale and batch mode.

High acid value fuels are deleterious to compression–ignition engines [41], and the thermal pyrolysis of animal fats and vegetable oil produces free fatty acids that are encountered in liquid bio-oil [14]. Due to the complexity of the mixture, including the formation of azeotropes and close boiling-point compounds, most of the time, it is not possible to separate all the fatty acids present from liquid distillates, and they still possess acidity over the specified limit of 0.5 mg KOH/g [27]. Then, we applied the obtained distillate fractions in a conventional application in Brazil where acidity is thought to have only a minor or even good effect: as asphalt cutback, for priming base layers of pavement during road construction [42]. In this application, volatility and viscosity are the keys to producing a penetrating and rapid-curing impermeable layer where the asphalt cement is applied. A perfectly applied priming layer provides a hydrophobic surface and increases cohesion between the base layer and the asphalt cement, reducing slippage and wear on the road [43]. The results are thought to be enlightening about the use of pyrolysis bio-oil in non-fuel applications.

In this work, we aim to improve the process analysis of waste animal fat pyrolysis by analyzing the effect of temperature and reaction time in semi-batch pyrolysis processing on product yields, the physical–chemical properties, and the chemical composition. Furthermore, it provides a description of the fractional distillation of the WAF bio-oil into four fractions, and its distillate fractions are tested in a conventional non-fuel application, namely as asphalt cutback, which is used to prime base pavement in road construction.

2. Materials and Methods

2.1. Methodology

The methodology applied to study the pyrolysis and fractional distillation of WAF in semi-batch mode is described in Figure 1. Meat waste was obtained from local butcher shops and shredded into small pieces to be subjected to a rendering process in order to extract its lipid content. The meat was heated in a fat medium composed of pork fat in order to avoid charring of the waste, and it was rendered until full shrinkage and filtered to separate the extracted meat (animal meal) and the waste animal fat (WAF) used to produce bio-oil through pyrolysis in a fixed bed reactor (2 L) at different temperatures (400–500 °C). The collected bio-oil was fractionated in samples according to reaction time. Afterward, each time fraction of the bio-oil was distilled in a batch fractional distillation column equipped with a glass reflux condenser to obtain distilled fractions at the boiling points (BP) of gasoline (BP < 175 °C), kerosene (175 < BP < 235 °C) and diesel (BP > 235 °C). The bio-oil time fractions and their respective distilled cuts were analyzed to obtain their physical–chemical properties (density, kinematic viscosity, and acid value) and chemical composition by GC-MS. The distilled fractions were used to prepare diluted petroleum asphalt (DPA), and the resulting products were characterized according to standard procedures of DPA evaluation as Saybolt–Furol viscosity, flash point, and priming essay. Furthermore, it was evaluated on the dynamic viscosity of the mixtures.

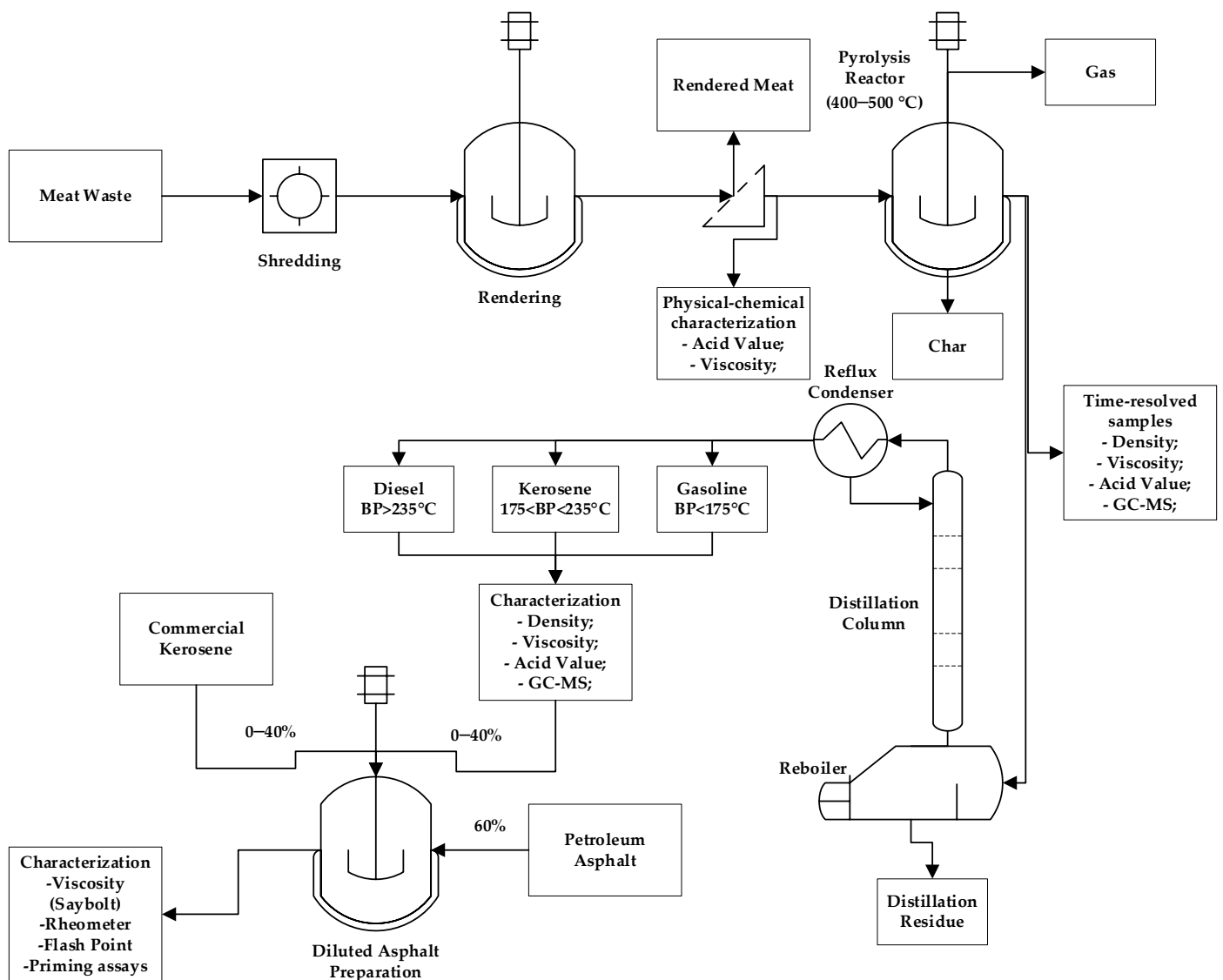


Figure 1. Methodology of the study.

2.2. Acquisition, Pre-Treatment, and Rendering Process

Meat waste was collected in the free market located in the Guamá district of Belém-PA, Brazil. The collected meat waste was trimmed in order to contain mostly fat tissue before being cut into small pieces to be fed to an LPG-heated stirred bed reactor (60 L). One kg of pork fat was added initially to create a heating medium and avoid charring. The meat had its fat rendered for several hours before being filtered and separated by a strain filter. The resulting product was WAF. Figure 2 shows the LPG-stirred bed reactor and fat separation.



Figure 2. LPG-stirred bed reactor (a) and fat separation by filtering (b).

The obtained WAF was characterized according to its acid value and kinematic viscosity, and the results are shown in Table 2. This was compared with other works [44–46], where a similar feedstock was characterized in order to have a better knowledge of the feed to the pyrolysis reactor. The results show similar values to beef tallow obtained through similar methods, being semi-solid at room temperature, with an acid value lower than 5 mg KOH/g, a kinematic viscosity in the range of 30 ish mm²/s at 40 °C, and reducing with increasing temperature.

Table 2. Physical–chemical properties of WAF.

Property	This Work	Olubunmi et al. [44]	Kleinberg et al. [45]	Okwundu et al. [46]
Acid Value (mg KOH/g)	2.64	4.82	2.77	1.07
Kinematic viscosity(mm ² /s)	27.25 (60 °C)	24.6 (40 °C)	9.58 (100 °C)	32.37 (40 °C)

2.3. Pyrolysis

The pyrolysis of WAF was conducted in a stainless-steel fixed bed reactor (2 L) (Implementação LTDA, Rio de Janeiro, Brazil) described in detail elsewhere [4,5] and visualized in the schematics of Figure 3. Briefly, 800 g of WAF are fed manually into the reactor before closing it. The reactor was heated to 200 °C and maintained at this temperature for 30 min in order to allow for complete distribution of heat and temperature of the system before being heated to a specified temperature, with a heating rate of 10 °C/min. No flushing of the system was performed using inert gases, and pyrolysis was conducted in an air atmosphere. The experiments were conducted using 3 different temperatures (400, 450 and 500 °C). The pyrolysis of triglycerides usually forms 4 products, char in the reactor, organic bio-oil, an aqueous phase, and non-condensable gases (NCG). The vapors formed (bio-oil, aqueous phase, and NCG) in the reactor are condensed in a tube condenser and separated from NCG in a stainless-steel drum. As vapors start to form in the reactor, the reaction time is counted, and this is marked as 0 min of reaction. Every 10 min, a sample is collected, weighed, and transferred to a glass separating funnel for separation from the aqueous phase. A total of 3 or 4 samples is obtained for each pyrolysis experiment.

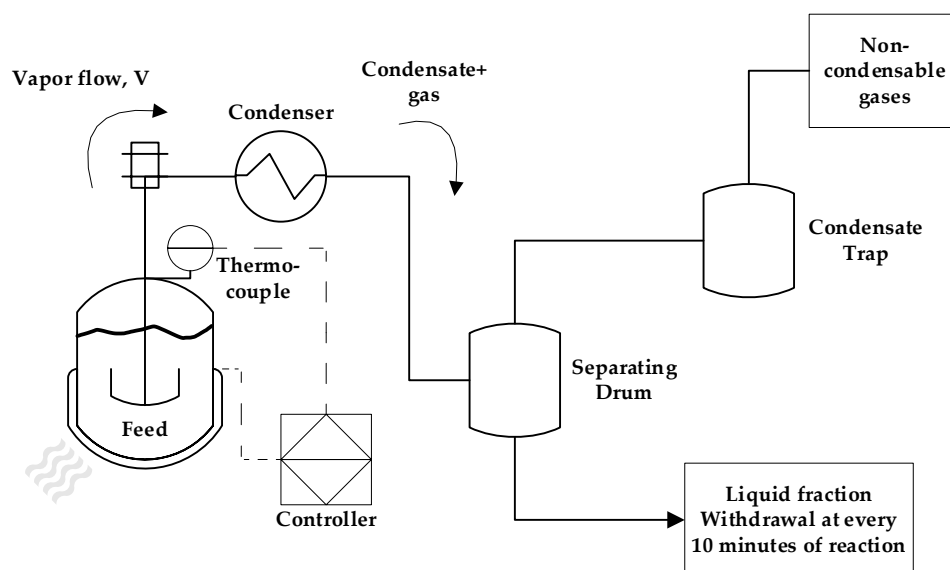


Figure 3. Schematics of pyrolysis process in semi-batch mode.

A mass balance was conducted in order to obtain the yields of pyrolysis products, i.e., char, bio-oil, and non-condensable gases. The initial feed weight is recorded, and after the experiment, the amount of bio-oil and removed char from the reactor is weighted. The amount of non-condensable gases is obtained by difference, as in the mass balance of Equation (1). It is important to keep in mind that any errors or losses involved in the process will be observed in the non-condensable gases yield. The yields were calculated in relation to the initial weight of the feed.

$$m_{gases} = m_{feed} - m_{bio-oil} - m_{char} \quad (1)$$

2.4. Fractional Distillation

The fractional distillation of the bio-oil obtained at 400 °C and 10 min of reaction time was conducted in batch mode in a borosilicate glass distillation apparatus composed of a heating mantle, a 500 mL two-way round bottom flask, an 11-stage Vigreux column (Laborglass, Belém, Brazil), a reflux condenser, and a separating funnel. K-type thermocouples are used to measure the top and bottom temperature of distillation in the reflux condenser and round bottom flask, respectively. The flask and distillation column were wrapped with aluminum foil to thermally insulate the system. Figure 4 displays the fractional distillation apparatus used. Around 250 mL of bio-oil are loaded into the flask and heated with the reflux valve completely closed until distillation starts. The reflux valve is maintained in a closed position for 20 min in order to allow a homogenous distribution of temperature along the distillation column before being partially opened and collecting the distillates. The distilled fractions were separated based on the top distillation temperature into three fractions: gasoline (BP < 175 °C), kerosene (175 < BP < 235 °C), and diesel (BP > 235 °C). Distillation was stopped when there was a visual sign of thermal decomposition and a low flow of distillates to the separating funnel.



Figure 4. Fractional distillation apparatus.

A material balance of the distillation process was conducted in order to observe the separation and yields of the distillation process. Since bio-oil was cut into three distilled fractions, a heavy phase remains in the boiling flask at the end of distillation, and there is a formation of non-condensable gases and/or gas losses through the vacuum adapter of distillation. The material balance is described by Equation (2). Since the initial feed, the gasoline, kerosene, diesel, and heavy fraction were weighted; the gas loss is obtained by the difference in the material balance.

$$m_{feed} = m_{gasoline} + m_{kerosene} + m_{diesel} + m_{heavy\ phase} + m_{gas\ loss} \quad (2)$$

2.5. Preparation of Diluted Petroleum Asphalt (DPA) Mixtures

The distilled fractions were used to prepare DPA mixtures composed of 60 wt.% petroleum asphalt cement (PAC) 50/70 and 40 wt.% of distillates. The PAC (Figure 5a) was kindly donated by Companhia Brasileira de Asfaltos da Amazônia (CBAA) (Ananindeua, Brazil), and its physical–chemical characterization is displayed in Table 3. The standard distillate used in the preparation of DPA is commercial kerosene (Figure 5b), with its physical–chemical properties shown in Table 4. A total of 12 mixtures were prepared, varying the content of distillates in the DPA according to Table 5. The DPA mixtures were prepared by heating PAC on a hot plate to 120–140 °C, in order to reduce its viscosity, and mixed with a calculated distillate weight until complete dissolution of PAC into the solvent.

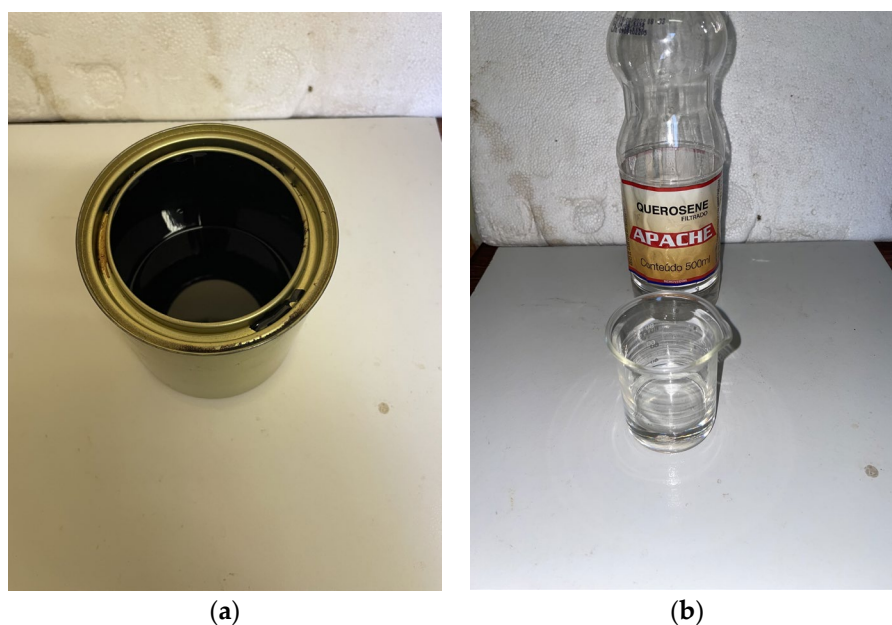


Figure 5. Petroleum asphalt cement (PAC) supplied by CBAA (a) and commercial “Apache” kerosene (b).

Table 3. Physical–chemical properties of PAC.

Property	Method	Specification	Result
Penetration	D 5	50–70 mm	55 mm
Softening Point	D 36	46 °C	49 °C
Brookfield Viscosity (135 °C-SP21 20 rpm)	D 4402	274 cP	322 cP
Brookfield Viscosity (150 °C-SP21 20 rpm)	D 4402	112 cP	160 cP
Brookfield Viscosity (177 °C-SP21 20 rpm)	D 4403	57–285 cP	61 cP
RTFOT Retained Penetration	D 5	55%	65%
RTFOT Softening Point Increase	D 36	8 °C (max)	4 °C
RTFOT Ductility 25 °C	D 113	20 cm	>150 cm
Trichloroethylene solubility	D 2042	99.5 wt.%	100 wt.%
Flash Point	D 92	235 °C	312 °C
Thermal Susceptibility Index	X 018	−1.5 to 0.7	−1.2
Relative density (20 °C)	D 70	1	1.009
Heating to 177 °C	X 215	No foaming	No foaming

Table 4. Physical–chemical properties of Apache commercial kerosene.

Property	Value
Physical state	Liquid
Color	Colorless
Aspect	Translucent
Odor	Solvent
Distillation range	150–300 °C
Flash Point (Closed vessel)	40 °C
Flash Point (NBR-DNER)	60 °C
Vapor Pressure (38 °C)	1.4 kPa
Vapor density	4.5 (a = 1)

Solubility	Water and organic solvents
Auto-ignition temperature	238 °C
Inferior explosive limit	0.7%
Superior explosive limit	5.0%

Table 5. DPA prepared sample proportions.

Sample	PAC 50/70 (wt.%)	Gasoline (G) (wt.%)	Kerosene (K) (wt.%)	Diesel (D) (wt.%)	Commercial Kerosene (CK) (wt.%)
0	60	0	0	0	40
1	60	10	0	0	30
2	60	20	0	0	20
3	60	30	0	0	10
4	60	40	0	0	0
5	60	0	10	0	30
6	60	0	20	0	20
7	60	0	30	0	10
8	60	0	40	0	0
9	60	0	0	10	30
10	60	0	0	20	20
11	60	0	0	30	10
12	60	0	0	40	0

The solvent used to prepare MC-30 asphalt cutback is not fixed as commercial kerosene, and other distillates can be used. The requirement is that the prepared mixture complies with viscosity, flash point, and penetration depth minimums. Since distillates from WAF pyrolysis can present similar characteristics of density, kinematic viscosity, acid value, and even chemical composition among all three fractions, depending on characteristics of the fractional distillation process such as column height, vapor flow, and reflux ratio, it was tested for all pure distillates (gasoline, kerosene, and diesel) as full substitutes of commercial kerosene, as well as mixed proportions of commercial kerosene and the same distillates, observing which mixtures could attend to the DNER requirements.

2.6. Characterization of Products

WAF, pyrolysis bio-oil, and distilled fractions were characterized through an adaptation of the official method for acid value (AOCS Cd3d-63). Briefly, 0.2 g (1.0 g in the case of WAF) were dissolved in 50 mL of a combined solvent of toluene and isopropanol 1:1 and titrated, with standard 0.1 N KOH solution prepared in isopropanol and phenolphthalein as an indicator. A blank titration was conducted with just 50 mL of solvent. The acid value was then calculated through Equation (3).

$$\text{Acid Value} \left(\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{56.1 \times C_{\text{KOH}} \times f_c \times (V_g - V_b)}{m_s} \quad (3)$$

where C_{KOH} is the concentration of potassium hydroxide solution used in mol/L, f_c is the correction factor of the solution, V_g is the volume of titrating solution dispensed, V_b is the blank volume, and m_s is the weight of the sample. Kinematic viscosity of WAF, pyrolysis bio-oil, and distilled fractions were measured using a Cannon–Fenske glass viscosimeter (no. 300, Schott-Gerate, Blaufelden, Germany) in a thermostatic bath at 40 °C. The readings were conducted manually using a manual pump and chronometer. The readings were conducted twice in order to obtain a better accuracy of results. The densities of samples were measured for bio-oil and distilled fractions using a 5 mL pycnometer calibrated with distilled water. Bio-oil and distilled fractions were further characterized with respect to their chemical composition by GC-MS, as described elsewhere [34]. Briefly, 1 μL of sample

is diluted in 1 mL of acetone and injected in split-mode (1:50) in a gas chromatography equipment (Agilent Technologies, Model CG-7890B, Santa Clara, CA, USA) coupled to a mass spectrometer (MS-5977A, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) in a capillary column of fused silica SLBTM-5ms, (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). The gathered spectra were compared with the NIST database, and no internal standard was used. The chemical composition is reported in area.% of chromatograms.

DPA mixtures were characterized to check for key parameters in their application, as defined in the DNER Standards [47–52], defining the minimum requirements for medium cure DPAs, including the criteria for approving or rejecting the mixture. The methods are listed in Table 6, as well as their defined limits. Dynamic viscosity was determined in a rotational viscosimeter (HAAKE Viscotester, model VT550, Rheology Solutions Pty Ltd., Melbourne, Australia) and converted to kinematic viscosity, considering the weighted average density of DPAs calculated from the densities of pure components and their respective mass fractions. It used a coaxial cylinder configuration for the cup and spindle. Samples were loaded into the cup and inserted into a thermostatic bath (accuracy 0.1 °C) coupled to the equipment, and the temperature was set to 60 °C. The shear rate varied between 0–600 s⁻¹, and the time of analysis was 180 s. The results were obtained via the software of the equipment (Thermo Scientific, HAAKE RheoWin Measuring and Evaluation Software v.2.94).

Table 6. Standard test methods and specifications of regular DPA.

Property	Unit	Method	Value
Kinematic viscosity (60 °C)	cSt	ME 151/94	30–60
Saybolt–Furol viscosity (25 °C)	s	ME 004	75–150
Flash Point	°C	NBR-5765	38

Saybolt–Furol viscosity was determined with appropriate equipment (Petrodidatica, Guarulhos, Brazil), and basically, the sample was loaded into a vessel immersed in a thermostatic bath. The sample is allowed 10 min in order to obtain a homogeneous temperature distribution, and a small cork is removed from the bottom of the vessel, starting a chronometer and allowing the sample to flow into a 60 mL cup. The time was stopped when the cup reached its mark, and determinations were conducted twice to obtain better accuracy. The flash point was determined by heating the sample in a small beaker over a hot plate. A k-type thermocouple was used to check the temperature of the DPA + beaker system. A small LPG flame was passed above the surface of the sample periodically, and when the first flame was visualized, the temperature reading was taken as the flash point.

The priming assays were conducted only with DPA prepared with a single distilled fraction (commercial kerosene, WAF gasoline, kerosene, and diesel samples) comprising the samples 0, 4, 8, and 12 from Table 5. In order to check the penetration of DPA into soil, samples of adequate composition similar to what is used in the pavement of roads must be used to prepare some test specimens of soil to be coated with the prepared DPAs. It used a laterite sand soil donated by a road pavement company (RODOVIÁRIO VILAÇA LTDA, Pedra Branca do Amapari, Brazil) presenting optimal humidity of 9.9 wt.%, defined as H_0 , and 1.732 g/cm³ of dry specific weight. The soil is first completely dried at 60 °C for 24 h, then sieved (opening 2.0 mm) in order to remove large soil chunks and stones, and then mixed in order to get a homogenous distribution of moisture. The priming assay is investigated by adjusting the soil moisture around the optimal value of H_0 in steps of 2%. The soil samples are divided into 500 g quantities, and the necessary amount of distilled water is added to obtain moisture values near the optimum moisture value of the sample, in this case 5.9% ($H_0 - 4\%$), 7.9% ($H_0 - 2\%$), 9.9% (H_0), 11.9% ($H_0 + 2\%$), and 13.9% ($H_0 + 4\%$). The humidified samples are mixed and passed in a 4.76 mm opening sieve to obtain the correct distribution of moisture in the samples. Afterward, the soil samples are

stored in sealed plastic bags to avoid moisture loss and conditioned for 12 h. The soil samples are mixed again before being used to mix any condensed water back into the soil.

The soil test specimens were prepared in accordance with standard ME-59/03 [53] in a miniature piece of equipment (MiniProctor, Didática Artigos Para Laboratório Ltda, Guarulhos, Brazil), which is, basically, a miniature version of a pile-driver used in construction (Figure 6a). The procedure to prepare one test specimen is as follows. A plastic circular sheet (Figure 6b—4) and, afterward, a metallic ring (Figure 6b—3) are inserted into the cup (Figure 6b—1), and 120 g of the adjusted moist soil is loaded into the chamber of MiniProctor lubricated with mineral oil. The loaded soil is then lightly compacted using a small piston, as in Figure 6c. After inserting another metallic ring, a plastic mold (Figure 6b) is positioned above the soil in order to create a depression for DPA application, and another plastic sheet is inserted in order to avoid any sticking of the soil in the MiniProctor's parts. Twelve strikes are conducted with its hammer, and the test specimens are extracted with the aid of a mounted lever and then coated with paraffin at the sides and bottom. The prepared test specimens (Figure 6d) are stored for 60 h before use. After, the top portion of the test specimens are coated with distilled water in the proportion of 0.5 L/m² with the aid of a small pipette and left for 15 min to homogenize the applied water. The DPAs were applied at the top surface in a proportion of 1.2 L/m² and left for 72 h of curing time before checking the penetration of the mixtures. The test specimens were cracked vertically at their non-primed surface, and the degree of penetration of DPAs into the soil was measured in mm using a caliper at six different points for each sample.

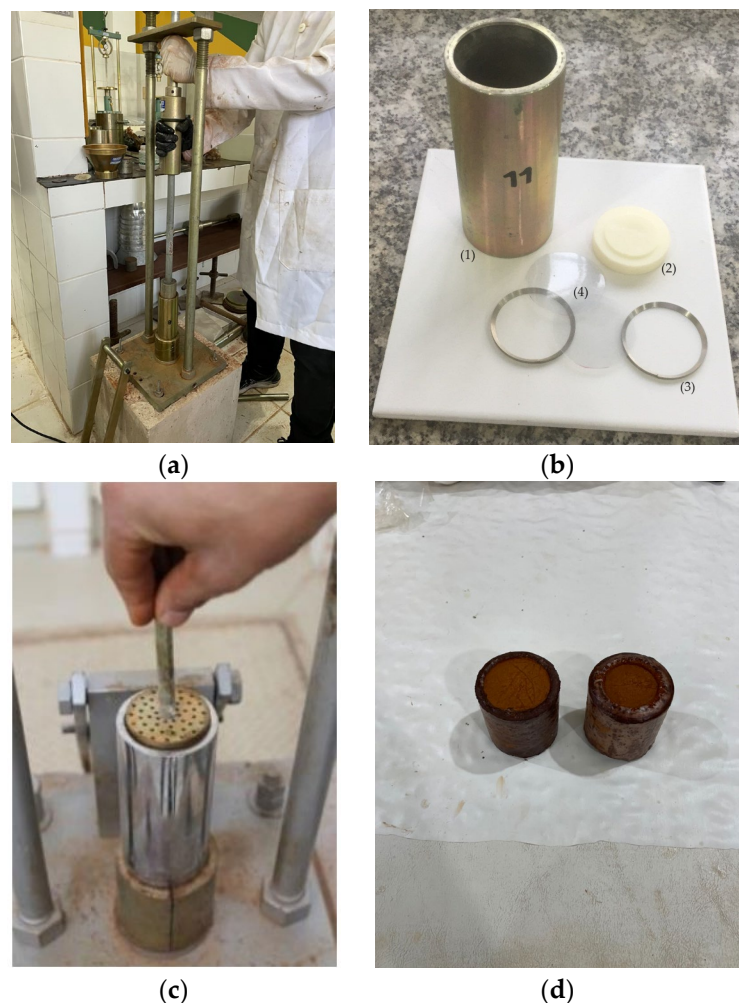


Figure 6. MiniProctor (a); MiniProctor parts (b) cup (1), plastic mold (2), metallic rings (3), and plastic sheets (4); piston used to pre-compact the soil (c); prepared test specimens (d).

3. Results

3.1. Pyrolysis Process

As it was initially commented, it is difficult to analyze and compare the pyrolysis processes conducted in semi-batch mode due to the need for parameter observation together with reaction time. The intrinsic dynamics of semi-batch pyrolysis means that an observed result has to take into consideration the reaction time where that event was observed. As an example, it can be considered the FFA content of the bio-oil (acid value) can be considered. While it is possible to obtain bio-oil with near zero acidity, this could be achieved only in later reaction stages, where most of the feed was already cracked and vaporized, meaning that overall acidity removal is low for the whole bio-oil. This was observed by Ferreira et al., who pyrolyzed waste animal fat in two-stage semi-batch catalytic cracking experiments and could obtain near-zero acidity bio-oil in the later stages of the reaction, where most of the feed already vaporized, presenting higher acidity and FFA content. Calculations revealed that the overall acid value of the pyrolysis oil was around 60 mg KOH/g of sample [5]. This particularity needs to be considered in all evaluations of the influence of the process parameters in reaction products (yields and chemical composition), and this even changes how to interpret some defined aspects of pyrolysis in semi-batch mode. For instance, we can cite how temperature is connected to the extent of the reaction (as it will be detailed further) and the impossibility of effectively controlling residence time in semi-batch pyrolysis. Since vapors flow out of the reaction zone constantly, by removing the driving force behind the reaction (heat), the residence time is low for the formed vapors, and high residence times only for obtained bio-oil in later stages of the reaction, not all of the feed, are observed. For semi-batch mode, it is possible to increase the overall residence time for all of the feed when some form of reflux exists that is capable of recycling the undesired unconverted material back to the reaction zone or when a secondary cracking zone is included (vapor-phase cracking), as suggested by Chang and Wan [14].

Even the analysis of product yields is further improved when considering reaction time. Lo and Tsai fractionated pyrolysis products of cottonseed oil pyrolysis according to reaction time and observed that most of the non-condensable gases are formed in the initial stages of the reaction. The gas fraction is rich in carbon dioxide, suggesting that decarboxylation and decarbonylation reactions occur at the beginning of the process [14]. Table 7 and Figure 7 present the obtained yield of reaction products (bio-oil, bio-char, and non-condensable gases) for the three different temperatures (400, 450, and 500 °C). Since it is not possible to measure the weight of feed at each sample collection, and the non-condensable gases yield is obtained by mass balance, the obtained weight of the liquid phase collected and the observed temperature of the reactor are presented for each experiment (400, 450, and 500 °C) versus reaction time in the graphs of Figures 8, 9, and 10, respectively.

Table 7. Product yields of WAF pyrolysis at 400–500 °C.

Product Yield	400 °C	450 °C	500 °C
Bio-oil (wt.%)	76.4	79.4	87.7
Char (wt.%)	4.2	6.6	5.2
Non-condensable gases (wt.%)	12.9	2.5	5.2
Water (wt.%)	6.5	11.5	1.9

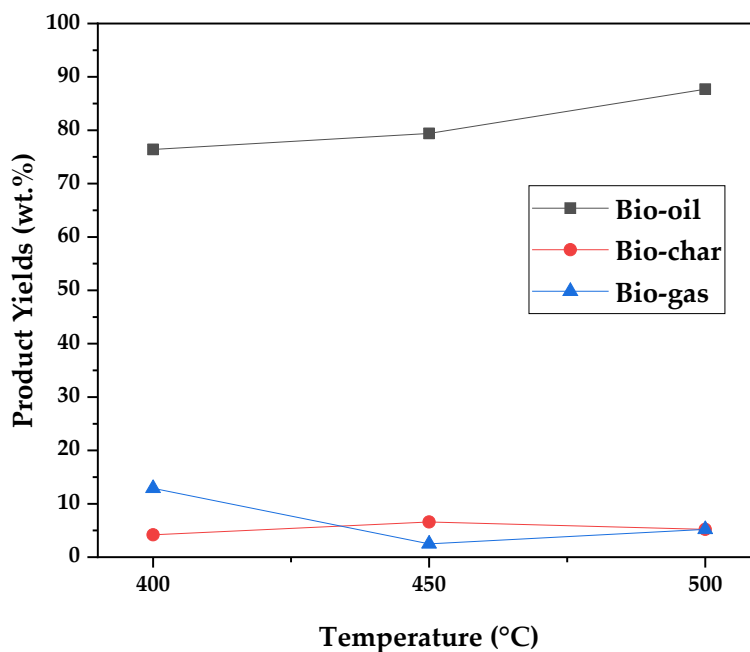


Figure 7. Influence of temperature in reaction products.

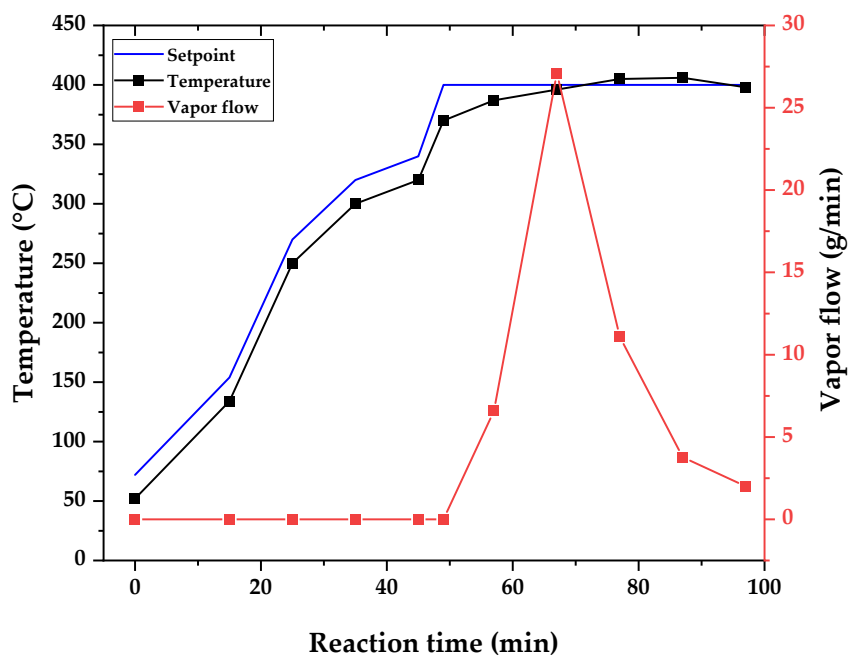


Figure 8. Pyrolysis temperature profile and vapor flow formed during WAF pyrolysis at 400 °C.

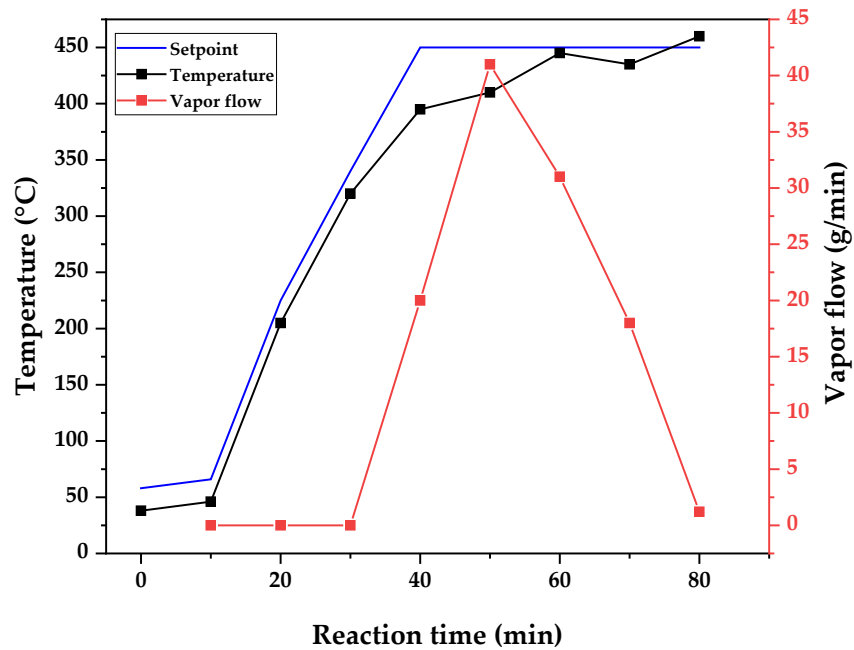


Figure 9. Pyrolysis temperature profile and vapor flow formed during WAF pyrolysis at 450 °C.

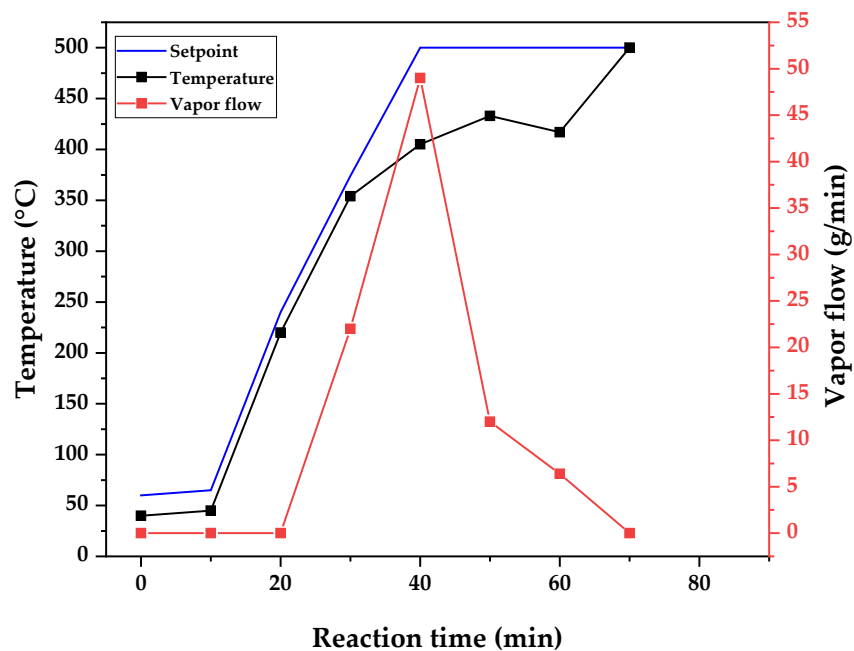


Figure 10. Pyrolysis temperature profile and vapor flow formed during WAF pyrolysis at 500 °C.

It can be observed that there are consistent data with other works concerning the pyrolysis of triglycerides and derivatives, where bio-oil yields increase with higher temperatures [16–18,20–22]. As was mentioned, in semi-batch atmospheric pyrolysis with no inert gas flow, the heat applied (power) is the driving force behind the evolution of reaction and vaporization and the flowing of formed vapors. Since cracking reactions and vaporization are endothermic processes, and the reactions occur with no inert gas flow and

atmospheric pressure, all the heat supplied is used to complete the reaction and vaporize the products of pyrolysis, and the temperature stalls until most of the reaction products are distilled out of the control volume of the reactor, as is shown in the graphs of Figures 8–10. For all process temperature curves, it is observed that there is a tendency to maintain a temperature constant until most of the bio-oil is collected in the flash drum.

In order to make observations about the differences in conducting the pyrolysis of WAF at different temperatures, one might think that only the later stages of the reaction are different among different temperatures, but this is not the case. In order to avoid problems with temperature control due to the variability of research, the temperature is set manually at the control panel and no automatic control is conducted for the heating rate control. The heating rate is set indirectly by choosing the setpoint and comparing it with the current reactor temperature. The calculated difference generates the output of current to the electrical heater, as per any PID feedback control scheme [54]. In order to heat the reactor effectively, we found out through experimentation that an adequate heating rate is obtained by choosing a setpoint 20 °C higher than the current temperature, and the established protocol for differentiating the experiments by temperature is when cracking starts to occur with vapor formation. The setpoint was chosen as the designed temperature for the experiment. This can be observed in the graphs of Figures 8–10, where the setpoint temperature is shown together with the reactor temperature and vapor flow. The greater the difference in temperature means a higher vapor flow out of the reactor, and Figures 8–10 show increased vapor flow with an increasing temperature.

That is why it is observed to increase the bio-oil yield with an increase in temperature, but a similar trend is not observed for bio-char, NCG, and water yields. It seems that maintaining the reaction temperature at 400 °C favors the formation of non-condensable gases, while maintenance of the temperature at 450 °C increases the water formed in the reaction, probably by decarbonylation reactions. A further increase in temperature reduces bio-char yield once it starts to crack into more liquid and vapors, as shown by yields of 500 °C. It is not clear why the experiment conducted at 500 °C produced less water than all the others. It seems that aqueous phase yields are largely influenced by the moisture content of the feed, and the variability of this parameter may be the cause of inconsistent results.

A similar analysis can be conducted for chemical composition and for determining the physical–chemical properties of the obtained bio-oil fractions. As the samples were fractionated according to reaction time, the data are presented in the form of graphs (Figures 11–13) of said physical–chemical parameter versus reaction time. In order to evaluate the overall influence of different pyrolysis temperatures, weighted averages of the measured properties are calculated based on the determined property of a time-fraction and its respective weight of bio-oil collected. The results of calculated density, kinematic viscosity, and acid value for each experiment are presented in Table 8. The specific measurements of density, kinematic viscosity, and acid value for each time-fraction sample are presented in Table 9, along with the collected liquid phase for that reaction time.

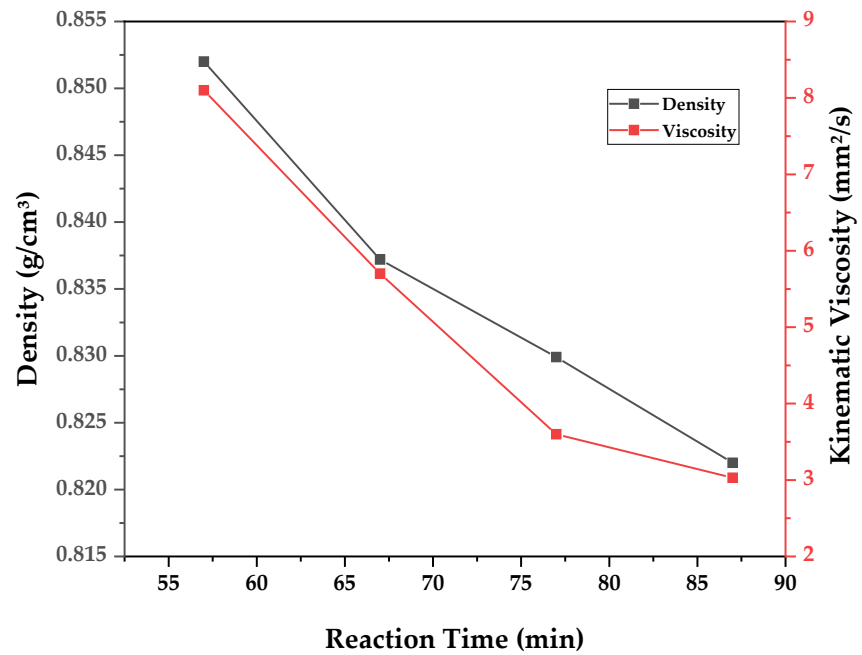


Figure 11. Density and kinematic viscosity variation with reaction time of WAF pyrolysis bio-oil at 400 °C.

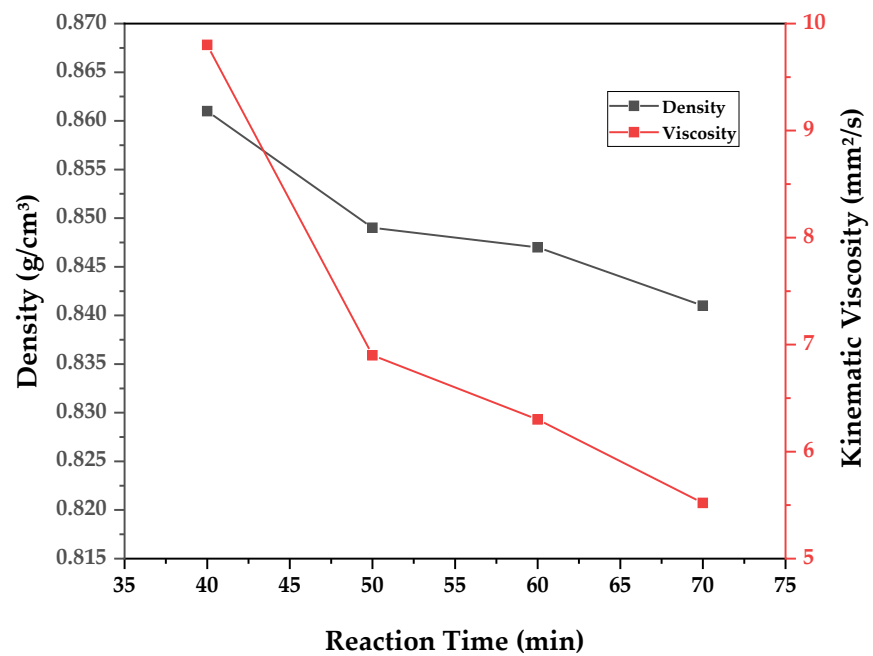


Figure 12. Density and kinematic viscosity variation with reaction time of WAF pyrolysis bio-oil at 450 °C.

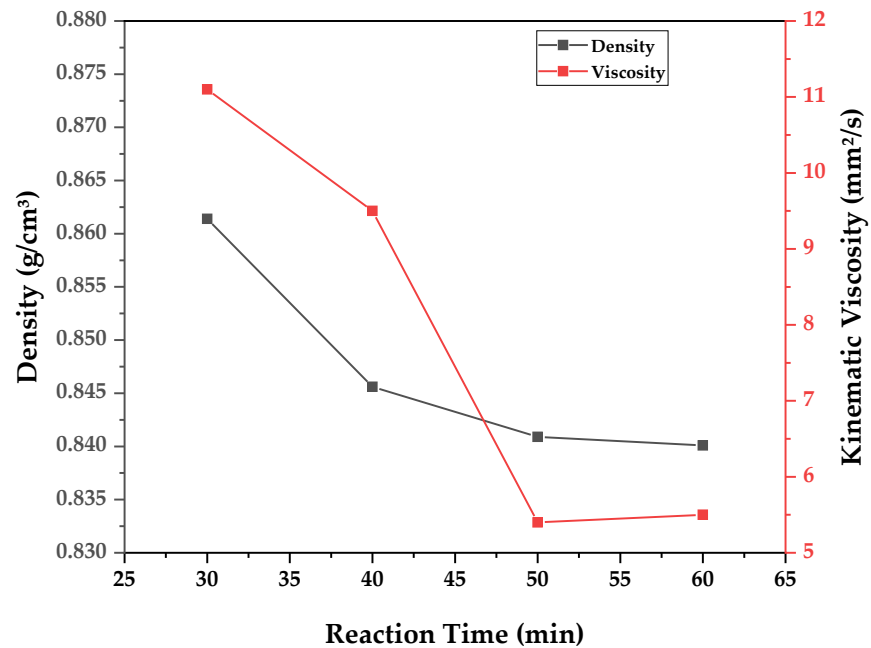


Figure 13. Density and kinematic viscosity variation with reaction time of WAF pyrolysis bio-oil at 500 °C.

Table 8. Physical–chemical properties of WAF pyrolysis at 400–500 °C.

Property	400 °C	450 °C	500 °C
Density (g/cm ³)	0.84	0.85	0.85
Kinematic viscosity (mm ² /s)	5.67	7.81	9.02
Acid Value (mg KOH/g)	62	73	96

Table 9. Physical–chemical properties of each time fraction (10, 20, 30, and 40 min) of WAF pyrolysis bio-oil at 400–500 °C.

Experiment	Reaction Time (min)	Bio-Oil Weight (g)	Density (g/cm ³)	Kinematic Viscosity (mm ² /s)	Acid Value (mg KOH/g)
400 °C	10	65	0.85	8.1	135
	20	271	0.84	5.7	54
	30	111	0.83	3.6	7
	40	58	0.82	3.0	2
450 °C	10	294	0.86	9.8	131
	20	312	0.85	6.9	43
	30	176	0.85	6.3	34
	40	12	0.84	5.5	32
500 °C	10	207	0.86	11.1	154
	20	486	0.85	9.5	104
	30	120	0.84	5.4	19
	40	64	0.85	5.5	2

It can be observed in Table 8 and Figures 11–13 that all physical–chemical parameters reduced with reaction time, since higher reaction times allow for the transformation of triglycerides and fatty acids into hydrocarbons, displaying reduced density, viscosity, and

acid value. Furthermore, as was visualized in Figures 8–10, the experiments presented increased vapor flow, depending on the setpoint temperature, and consequently, there was less time for conversion of fatty acids to hydrocarbons [4,5]. The increased process temperature in semi-batch reactors affects negatively the residence time of vapors, which is of ultimate importance for the full conversion of fatty acids to hydrocarbons. In addition to the increased heat and vapor flow, this may allow for distillation of the original oil with no or only partial cracking, exhibiting a higher content of fatty acids, density, viscosity and acid value. It is observed from Table 8 that density, viscosity, and acid value presented higher values with increased process temperature, and the reaction tended to complete itself faster, with increased vapor flow, indicating a lower residence time of vapors for increased temperature and affecting the total transformation of the WAF into hydrocarbons. For semi-batch pyrolysis, in order to increase conversion, what is needed is not only temperature and heating rate but a way of maintaining the necessary residence time for conversion. This may be attained by reflux or the correct geometry of the reactor. Wiggers et al. conducted the pyrolysis of soybean oil in a continuous plant where the heated zone consisted of a long electrically heated tube and observed the opposite effect displayed here, with a reduction in the yield of bio-oil with an increasing temperature. This was achieved by feeding the reactor continually into an evaporator, and pyrolysis only occurred in the vapor phase along the heated tube. Since the variation in temperature exists only in the tube, it does not affect residence time. It is governed by the heat supplied by the evaporator and maintained at a constant temperature. When the feed rate of the oil is increased, there is a reduction in residence time, and the same effects observed in this work are repeated [23].

In the same manner, the chemical composition of obtained bio-oil is presented in two ways. Weighted averages of the area.% of the chemical functions observed in the chromatogram of each fraction (alkanes, alkenes, cyclic hydrocarbons, ketones, aldehydes, and fatty acids) are presented in Table 10. The detailed chemical composition of bio-oil at different temperatures (400, 450, and 500 °C) and reaction times (10, 20, 30, and 40 min) are presented as Supplementary Material in the form of Tables S1–S11. The change in the chemical composition of bio-oil at different temperatures (400, 450, and 500 °C) is observed in Figures 14, 15, and 16, respectively. For simplicity of analysis, data are presented as separating the compounds in bio-oil by hydrocarbons and oxygenates, and the variation of the acid values of the samples are observed in the other axis. The acidity of triglyceride pyrolysis oil is connected to the fatty acid content of the sample, and since fatty acids are intermediate in the conversion of triglycerides into hydrocarbons by pyrolysis [14], it is a simple measure of the conversion, which serves as a good parameter to compare and validate the chemical composition change observed with the increase in reaction time.

Table 10. Chemical composition of WAF pyrolysis bio-oil.

Chemical Function (area.%)	400 °C	450 °C	500 °C
Alkanes	41	31	26
Alkenes	40	35	26
Cyclic hydrocarbons	3	9	7
Fatty acids	7	19	35
Other oxygenates (ketones, aldehydes)	9	6	6

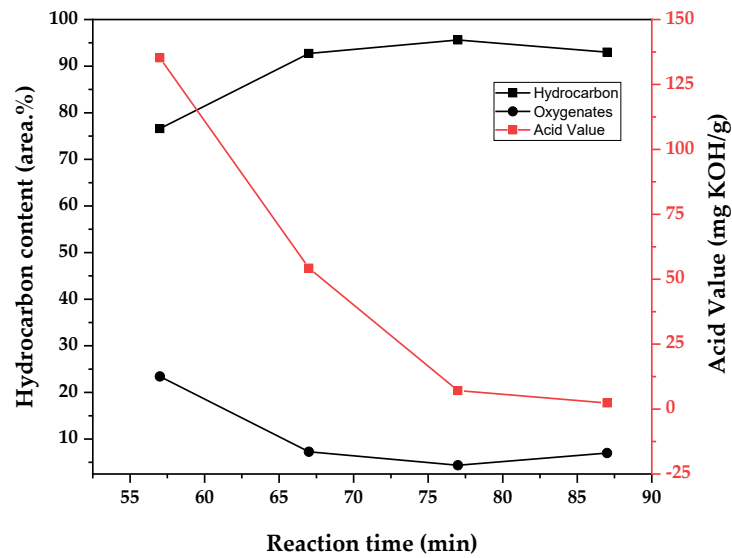


Figure 14. Chemical composition and acid value variation with reaction time during WAF pyrolysis at 400 °C.

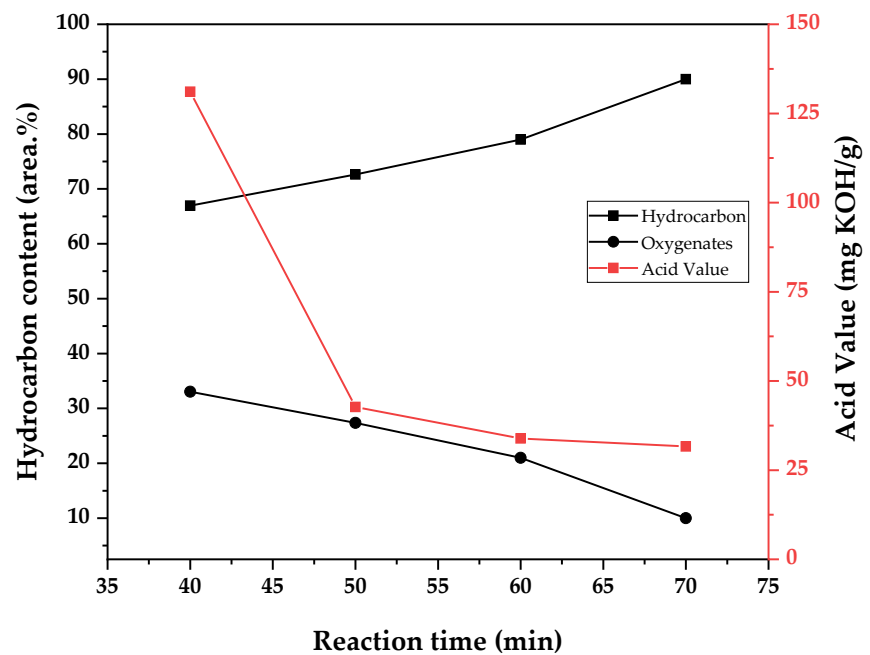


Figure 15. Chemical composition and acid value variation with reaction time during WAF pyrolysis at 450 °C.

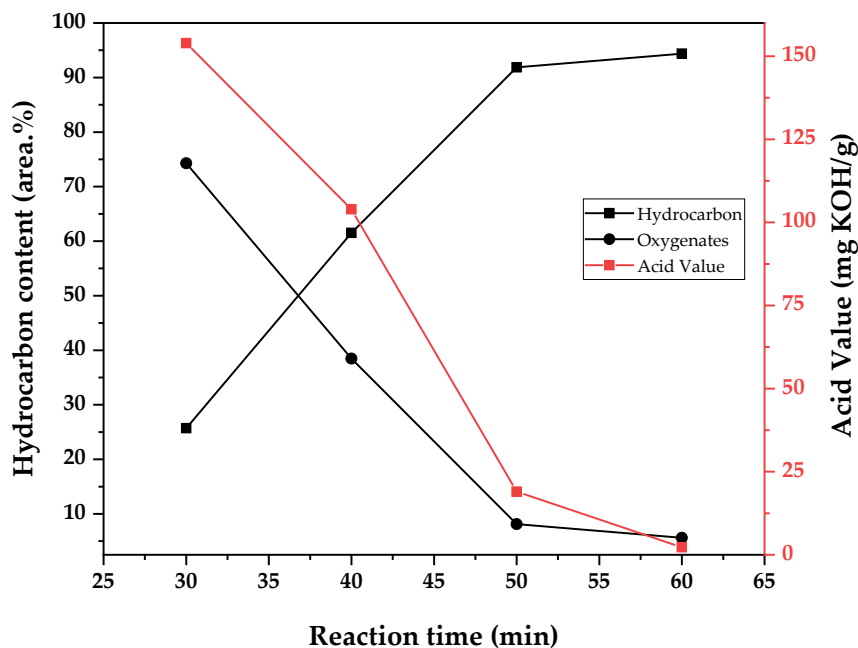


Figure 16. Chemical composition and acid value variation with reaction time during WAF pyrolysis at 500 °C.

As suggested by the tendency observed for density, viscosity, and acid value, it seems that by conducting pyrolysis under high temperature, in this case meaning under high energy transfer by heating and consequently high flow of vapors out of the reaction zone, there is a decrease in residence time in the heated zones and a reduction of the total conversion to hydrocarbons. The increase in liquid bio-oil yield is from distilled original material or only partially converted one, as shown in Table 10 by the increase in fatty acid concentration from 7 to 35 area.% of the chromatogram by increasing the temperature from 400 to 500 °C. Indeed, the experiment conducted at 400 °C generated a higher yield of gases (12.9 wt.%), and deoxygenation of pyrolysis oil (conversion of fatty acids to hydrocarbons) is related to the production of carbon dioxide and carbon monoxide by decarboxylation and decarbonylation reactions, respectively. The observed chemical composition may also explain why the experiment conducted at 450 °C generated more aqueous phase, as it presented a higher concentration of alkenes. Its production is related to decarbonylation reactions, where water is also formed [14].

Thermal decomposition of triglycerides and fatty acids occurs at mid-to-high temperatures (300–500 °C) and follows a complex reaction mechanism involving cracking reactions, deoxygenation, aromatization, and condensation reactions [14,55]. From a simplified perspective, the mechanism can be divided into three condensed steps: 1—initial cracking of triglycerides into ketenes, acrolein, and fatty acids; 2—fatty acids deoxygenation into hydrocarbons through decarboxylation and decarbonylation reactions; and 3—further reactions of aromatization and condensation of products [4]. Another pathway involves cracking in the double bonds present in the hydrocarbon's chains of both triglycerides and fatty acids, producing smaller, more volatile, compounds of the parent initial chemical function and gaseous hydrocarbons [55]. It is not wrong to assume that both reaction pathways occur simultaneously, even if it is not to the same degree, so a wide distribution of chemical composition of the products is obtained for bio-oil, gas, and char fractions [4].

The chemical composition of bio-oil produced at 400 °C and 10 min of reaction time is presented in Table 11 in the form of the major compounds present, and it shows that

bio-oil is majorly composed of 72 area.% of hydrocarbons (linear alkanes, alkenes, alkynes, and cyclic hydrocarbons), 23 area.% of fatty acids (deca-, tetra-, and hexadecanoic acids) and 4 area.% of ketones, alcohols, and aldehydes (heptadecanone, behenic alcohol, and a dimer of acrolein). Only a small fraction of compounds remained unidentified. It can be observed that a significant portion of the bio-oil is formed by linear compounds presenting 14 to 17 carbons with a high content of C15 and C17 hydrocarbons. Although vegetable oils and animal fats are different and present different physical properties, it can be argued that the majority of lipid-based materials are composed of triglycerides derived from palmitic (C16) and oleic (C18:1) acids, and their differences arise from the differences in the minority composition of other triglycerides and fatty acids. Even though animal fats display a higher content of stearic (C18) acid-based triglycerides, they still contain significant amounts of palmitic (27 wt.%) and oleic (48 wt.%) acids, corresponding to over 75 wt.% of their chemical composition [41]. As detailed before, triglycerides submitted to thermal decomposition are first converted to fatty acids and then deoxygenated to hydrocarbons, releasing carbon dioxide or carbon monoxide depending on the mechanism of deoxygenation (decarboxylation or decarbonylation), losing one carbon atom and turning into C15 and C17 hydrocarbons. The presence of smaller-chain hydrocarbons can be related to an analogous mechanism, with the other triglycerides composing the starting material, and also due to the cracking of double bonds in the hydrocarbon chain of fatty acids, as suggested by Benson et al. [55]. The presence of ketones can be explained by the mechanism of the decarboxylation of fatty acids. Although not fully explained, the academic literature suggests that ketones are intermediaries in the conversion of fatty acids to hydrocarbons through a mechanism of ketonic decarboxylation, as in the case of the conversion of adipic acid to cyclopentanone and cyclopentene [56].

Table 11. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Alkanes	-	23.35
Heptane	4.504	0.650
Octane	6.803	0.874
Nonane	9.723	0.899
Decane	12.913	0.506
Undecane	16.107	0.730
Dodecane	19.180	1.036
Tridecane	22.100	2.506
Tetradecane	24.860	2.255
Pentadecane	27.454	6.816
Hexadecane	29.961	1.947
Heptadecane	32.416	5.106
Alkenes	-	32.68
1-Heptene	4.350	0.806
1-Octene	6.572	0.573
1-Nonene	9.457	0.550
1-Decene	12.633	0.614
1-Undecene	15.841	1.181
5-Undecene	16.243	1.405
2-Undecene, (E)-	16.553	0.654
1-Dodecene	18.937	1.036
4-Undecene, 3-methyl-, (Z)-	19.314	0.149
1-Tridecene	21.871	1.803
1-Tetradecene	24.654	2.696
1-Pentadecene	27.274	2.629

7-Hexadecene, (Z)-	29.596	1.228
Cetene	29.775	2.335
8-Heptadecene	32.036	5.181
1-Heptadecene	32.290	1.815
1-Octadecene	33.832	2.572
9-Hexacosene	53.020	5.454
Alkynes	-	4.524
13-Hexacosyne	52.535	4.524
Cyclic compounds		11.420
Cyclopentane, nonyl-	26.403	0.357
n-Nonylcyclohexane	29.112	0.744
Cyclotetracosane	48.767	10.319
Fatty acids	-	23.657
Propanoic acid	3.975	0.162
Butanoic acid	5.903	0.212
Pentanoic acid	8.654	0.416
Hexanoic acid	11.760	0.615
Heptanoic acid	14.895	0.776
Octanoic acid	17.979	1.265
Nonanoic acid	20.903	0.650
n-Decanoic acid	23.737	5.432
Tetradecanoic acid	33.451	2.250
n-Hexadecanoic acid	38.011	9.238
Oleic Acid	44.012	1.051
Ketones, Alcohols, Aldehydes	-	3.812
2H-Pyran-2-carboxaldehyde-3,4-dihydro-	13.967	0.381
2-Heptadecanone	36.536	1.596
Behenic alcohol	45.115	1.835
Non-identified compounds	-	0.581

It is important to observe that the area of the total ion count (TIC) of the chromatogram does not reflect the actual wt.% of the detected compounds in the sample, since different organic functions can present different responses in determined methods. The use of certified internal standards can be conducted in order to convert the area.% into wt.%, but the high number of detected compounds in the sample allied with the high value of some certified standards restricts its actual use. Some distortions can be observed, for example in the actual acidity of the WAF bio-oil. Even though the chromatogram shows 23 area.% for fatty acids, the actual acidity of the sample is far higher, since it presents an acid value of 135 mg KOH/g. It is estimated that, for oleic acid-derived triglycerides and fatty acids (the case of the WAF and WAF bio-oil), the acid value represents double the wt.% of fatty acids in the sample [41], so WAF bio-oil with an acid value of 135 mg KOH/g should contain approximately 60 wt.% of fatty acids. The obtained composition is in accord with other waste vegetable oil and animal fat pyrolysis results [4,16,17,57,58]. Bernar et al. obtained a very similar composition for grease-trap pyrolysis in the semi-pilot reactor at 400 °C [4], demonstrating that the initial wt.% of free fatty acids (FFA) of the feedstock only slightly influences the obtained FFA content of the pyrolysis oil due to the mechanism of conversion of triglycerides into hydrocarbons [14,55]. The waste fat used in this work has a much lower acid value of 2.6 mg KOH/g compared to the one used by Bernar et al. of 70 mg KOH/g. Indeed, the WAF used in this work is similar to beef tallow, largely composed of triglycerides and having low fatty acid concentration. Bernar et al.

used waste fat from a kitchen grease trap, and even with characteristics defined as good for grease traps (the grease trap only collected effluent from meat cooking), it still suffers from biological (bacteria) and chemical degradation (hydrolysis), increasing its acid value [4].

3.2. Fractional Distillation

Batch fractional distillation of the WAF bio-oil produced was conducted in order to further purify the bio-oil into distilled fractions (Figure 17), with physical–chemical properties such as viscosity in the range of the commercial kerosene normally used for the preparation of DPA. The distillation temperature profile and the applied power in the heating mantle are presented in the graph of Figure 18, and it suggests the volatility of distilled fractions when compared to the distillation curve (Figure 19) collected for commercial kerosene.

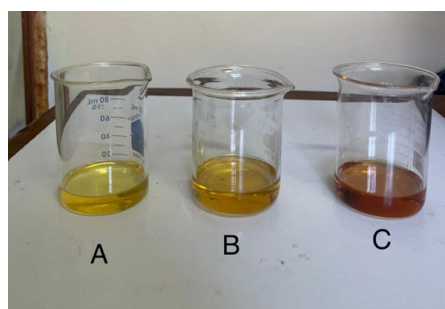


Figure 17. Distilled fractions of WAF pyrolysis bio-oil: gasoline (A), kerosene (B), and diesel (C).

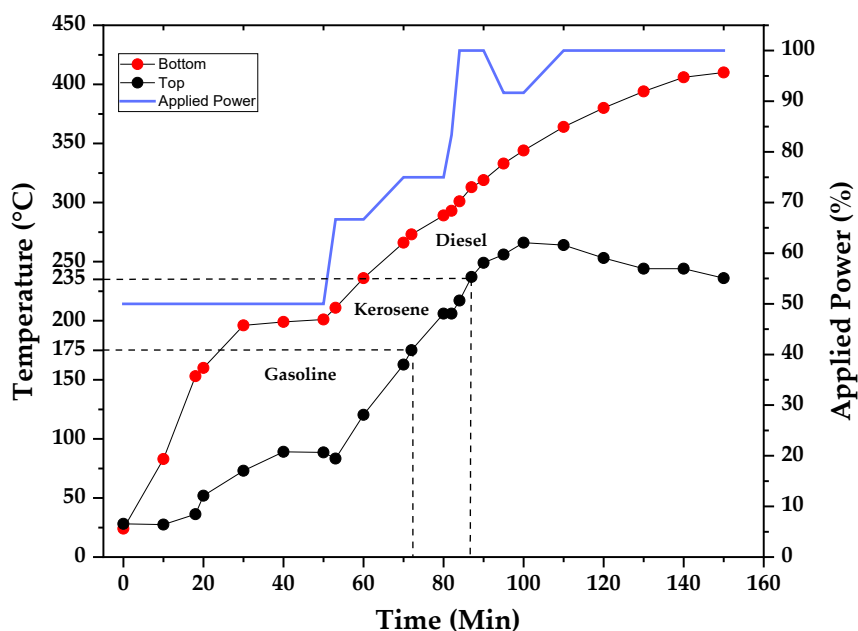


Figure 18. Temperature profile of fractional distillation of WAF pyrolysis bio-oil.

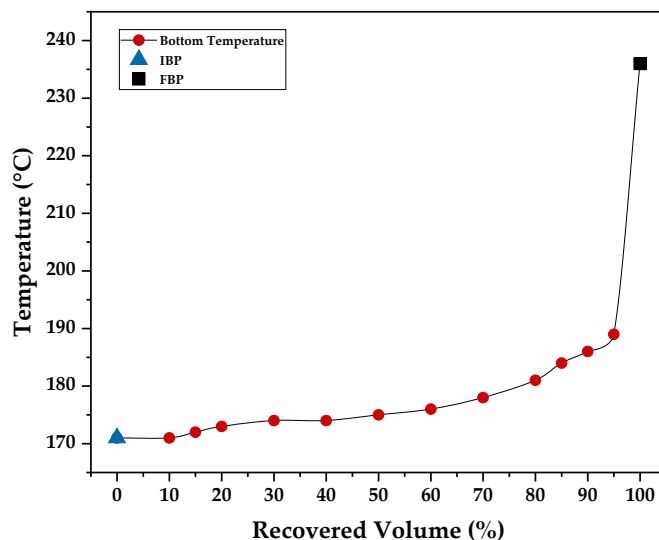


Figure 19. ASTM D86 distillation curve of commercial kerosene.

Distillation was carried out under partial reflux in order to obtain better purification of products and separated according to the top distillation column temperature. In a multi-component mixture, it is not possible to separate all the individual compounds present, especially when the boiling point of the compounds being separated is near each other (less than 20 °C) [27]. As shown in Table 11, WAF bio-oil is composed of more than 20 different compounds, and some of them present close boiling points. It is more feasible to separate the mixture into a boiling-point range in order to obtain lighter and purified fractions. Distillation of bio-oils from the pyrolysis of triglycerides can be achieved using different boiling-point ranges [27,28,59,60]. Lima et al. pyrolyzed vegetable oils in a stainless steel 5 L reactor and distilled its liquid fractions into four temperature ranges, namely BP < 80 °C; 80 °C < BP < 140 °C; and 140 °C < BP < 200 °C, and a heavy fraction (BP > 200 °C) [59]. Anis et al. pyrolyzed waste cooking oil in a microwave-assisted reactor and distilled the bio-oil in a single-stage distillation, separating it into three fractions: gasoline (BP < 180 °C), kerosene (180 °C < BP < 230 °C), and diesel (230 °C < BP < 340 °C) [60]. Suota et al. separated the bio-oil obtained from the pyrolysis of waste cooking oil into two fractions: light (BP < 220 °C) and heavy (BP > 220 °C) fractions [28]. In a previous study, we pyrolyzed crude palm oil in a pilot plant and conducted fractional distillation of the bio-oil, separating it into three fractions, namely gasoline (BP < 175 °C), kerosene (175 °C < BP < 235 °C), and diesel (BP > 235 °C) [27], so the same temperatures were used for separation of the fractions of this work's bio-oil.

The applied power in the heating mantle was adjusted in order to obtain a smooth and continuous flow of distillates to the separating funnel. With the aid of the reflux valve, it is possible to regulate the flow of distillation, and an increase in the applied power only increases the reflux rate if the valve remains unchanged, obtaining better separation but increasing process time [27]. High power in the heating mantle coupled with high reflux rates is not advisable though, since it can lead to temperature and vapor-flow increases in the condenser, possibly reducing liquid-fraction yields through losses in the vacuum adapter. With low applied power and a high reflux rate, better separation is achieved, and the temperature profile presented is a good indicator of the true boiling point of the compounds in bio-oil.

Table 12 compiles the physical–chemical properties of WAF, bio-oil, and distilled fractions at 400 °C and 10 min of reaction time. It can be observed that fractional distillation further reduces the density and viscosity of bio-oil in the distilled fractions by

separating it from the heavy fraction. Table 13 presents the yields of distilled fractions along non-condensable gases (NCG) and bottoms of distillation, representing the heavier fraction of bio-oil, corresponding to over 34 wt.%, and is probably responsible for a large part of the viscosity of 7.58 mm²/s of the bio-oil. When compared with the values presented for commercial kerosene, it can be seen that the kerosene fraction presents similar viscosity to commercial kerosene, even though it presents higher values of density. From the acid values, it can be seen that distillation could reduce the acidity of gasoline fraction but not of kerosene and diesel, showing that acidic compounds have boiling points inside the range of kerosene and diesel, impeding the use of these distilled fractions for fuel without better or further purification.

Table 12. Physical–chemical properties of bio-oil, distilled fractions, and commercial kerosene from WAF bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Physical Property	Bio-Oil	Gasoline	Kerosene	Diesel	Commercial Kerosene
Yield of distillation (wt.%)	-	11.85	11.73	35.00	-
Density (g/cm ³)	0.85	0.77	0.82	0.82	0.77
Kinematic viscosity (mm ² /s)	8.10	0.66	1.78	3.77	1.43
Acid Value (mg KOH/g)	135.0	11.7	83.8	95.8	5.3

Table 13. Yields of distillation products from WAF bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Yield (wt.%)	Value
NCG	7.33
Gasoline	11.85
Kerosene	11.73
Diesel	35.00
Bottoms	34.10

Since WAF bio-oil is rich in C15 and C17 compounds, a high amount of diesel and bottom fractions of almost 70 wt.% were obtained, with NCG, gasoline, and kerosene corresponding to 30 wt.% of the bio-oil. Ferreira et al. conducted fractional distillation under partial reflux for crude palm-oil bio-oil and found yields of 5.8, 13.7, and 12.0 wt.% for the NCG, gasoline, and kerosene fractions, respectively, when using a distillation column of 30 cm [27]. Even though crude palm oil is different than WAF and the pyrolysis was conducted in the presence of a catalyst (Na₂CO₃), both processes show similar fraction yields, since most oils and fats have similar composition. And, distillation yields are highly correlated to equipment and processing variables. Since similar conditions were used, like distillation column height and the use of partial reflux, similar yields were obtained. Similar physical properties were obtained for the different fractions. Ferreira et al. produced a gasoline fraction with 0.75 g/cm³ and 1.25 mm²/s, while the one produced in this work has a higher density of 0.77 g/cm³ but a lower viscosity of 0.66 mm²/s. Since WAF contains a higher proportion of saturated compounds, the differences in density and viscosity could be associated with the presence of a higher amount of saturated small volatile compounds in WAF gasoline than in palm bio-oil. The presence of small quantities of water in gasoline and kerosene fractions could also be related to higher densities when compared to the work of Ferreira et al., producing a systematic error in density measurement. Nevertheless, the kerosene and diesel fractions presented almost identical kinematic viscosity, and this parameter is important in the application of distillate fractions of waste oils and fats in the production of asphalt cutbacks. Kinematic viscosity is highly related to the capacity of the cutback to penetrate deeply into the base pavement layer and effectively create the prime coat and bind the asphalt cement layer [61,62]. When one is using waste as a feedstock of a determined chemical process, one should expect higher variability of

composition and properties of the feed, and adequate characterization is paramount. Since crude palm bio-oil and WAF bio-oil can produce kerosene and diesel fractions of similar kinematic viscosity, reducing the variability of feedstock properties, it shows one advantage of upgrading waste oils to their bio-oils counterparts via pyrolysis process for this application.

The chemical composition of gasoline, kerosene, and diesel fractions of WAF bio-oil are presented in Tables 14, 15, and 16, respectively. As was commented on in Section 2.4, these results are from bio-oil obtained at 400 °C and 10 min of reaction time. It is possible to observe that distilled fractions are enriched in hydrocarbons, and acid content is minimized when WAF bio-oil is distilled. Maybe more important is the reduction in high boiling-point compounds that are left in the boiling flask as a heavy oil. The area of the chromatogram of fatty acids went from 23% to 21, 31, and 13% for the gasoline, kerosene, and diesel fractions, respectively. Strangely enough, the acid value of the distilled fractions shows the opposite direction, with a lower acid value for gasoline and a higher for diesel. This difference can be explained by the nature of the fatty acids present for each fraction. Gasoline and kerosene are rich in lower molecular weight fatty acids (C5–C9 fatty acids), while diesel contains higher molecular weight fatty acids, such as decanoic and tetradecanoic acid. Nevertheless, all distilled fractions contain decanoic acid as the major fatty acid present.

Table 14. Chemical composition of WAF gasoline fraction of bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
Alkanes	-	35.62
Nonane	9.700	1.197
Decane	12.893	1.222
Undecane	16.081	2.426
Dodecane	19.156	3.857
Tridecane	22.076	7.108
Tetradecane	24.830	5.267
Pentadecane	27.431	9.420
Hexadecane	29.932	2.284
Heptadecane	32.396	2.840
Alkenes	-	39.22
1-Decene	12.613	1.575
1-Undecene	15.816	3.406
2-Undecene, (E)-	16.219	4.165
2-Undecene, (Z)-	16.530	2.065
1-Dodecene	18.914	3.787
1-Tridecene	21.852	6.018
1-Tetradecene	24.627	7.682
1-Pentadecene	27.249	4.802
Cetene	29.748	2.969
8-Heptadecene, (E)-	32.013	1.324
8-Heptadecene, (Z)-	32.270	1.424
Cyclic compounds		8.20
9-Oxabicyclo[6.1.0]nonane	24.630	6.572
1-Nonylcycloheptane	32.102	1.629
Fatty acids	-	21.03
Butanoic acid	5.989	2.733
Hexanoic acid	11.824	4.803
Heptanoic acid	14.919	3.871

Octanoic acid	17.958	3.479
Nonanoic acid	20.855	1.272
n-Decanoic acid	23.673	4.868
Ketones, Alcohols, Aldehydes	-	1.537
2H-Pyran-2-carboxaldehyde-3,4-dihydro-	13.967	1.537

The gasoline fraction presented an 83 area.% of hydrocarbons, and it is the only fraction containing cyclic hydrocarbons. Indeed, cyclic hydrocarbons usually present boiling points in the gasoline range, and fractional distillation was capable of separating all cyclic compounds formed in the gasoline fraction. It can be observed that the enrichment of lower boiling-point compounds, such as C8–C12 hydrocarbons, improves the volatility and reduces the viscosity of the WAF gasoline. Nevertheless, the compound with a higher area.% is pentadecane in all three distilled fractions.

Table 15. Chemical composition of WAF kerosene fraction of bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Alkanes	-	33.97
Undecane	16.081	1.681
Dodecane	19.156	2.906
Tridecane	22.076	6.693
Tetradecane	24.830	5.419
Pentadecane	27.431	11.646
Hexadecane	29.932	2.168
Heptadecane	32.396	3.454
Alkenes	-	35.23
1-Undecene	15.818	2.420
2-Undecene, (E)-	16.219	2.898
2-Undecene, (Z)-	16.535	1.679
1-Dodecene	18.915	2.927
1-Tridecene	21.853	4.958
1-Tetradecene	24.630	6.572
1-Pentadecene, (E)-	27.106	1.731
1-Pentadecene, (Z)-	27.248	4.422
Z-8-Hexadecene	29.561	1.521
Cetene	29.744	2.492
8-Heptadecene	32.016	1.977
2-Methyl-Z-7-hexadecene	32.102	1.629
Fatty acids	-	30.81
Hexanoic acid	11.817	2.513
Heptanoic acid	14.947	3.794
Octanoic acid	18.022	6.817
Nonanoic acid	20.904	3.683
n-Decanoic acid	23.743	14.001

The kerosene fraction presented a higher area.% of fatty acids, showing that a majority of the fatty acids present in WAF bio-oil are in the kerosene boiling-point range (175 < BP < 235 °C). Distilled fractions containing high amounts of fatty acids and high acid values should present an interesting solvent in the preparation of asphalt cutbacks. Moreover, conventional MC-30 asphalt cutbacks are usually prepared with petroleum kerosene

[61], so a solvent with physical–chemical properties similar to petroleum kerosene should produce the best results with regard to penetrative ability and curing time. The obtention of a bio-solvent similar to kerosene but with a high acid value (rich in fatty acids) is an interesting way to check if the acidity of the solvent could improve or deteriorate the quality of the prime coat applied using the bio-solvent.

Table 16. Chemical composition of WAF diesel fraction of bio-oil at 400 °C and 10 min of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Alkanes	-	43.72
Undecane	16.081	1.540
Dodecane	19.156	2.437
Tridecane	22.076	4.258
Tetradecane	24.830	4.934
Pentadecane	27.431	12.689
Hexadecane	29.932	5.295
Heptadecane	32.396	10.988
Octadecane	34.244	1.574
Alkenes	-	39.25
1-Undecene	15.842	1.513
1-Dodecene	18.930	2.063
1-Tridecene	21.871	3.495
1-Tetradecene	24.649	4.666
1-Pentadecene	27.266	5.698
Z-8-Hexadecene	29.579	2.161
Cetene	29.771	4.757
8-Heptadecene	32.033	3.042
2-Methyl-Z-7-hexadecene	32.117	3.193
2-Methyl-E-7-hexadecene	32.286	3.835
8-Heptadecene	32.482	1.538
E-7-Octadecene	33.925	1.355
Z-7-Octadecene	34.124	1.931
Fatty acids	-	13.05
Nonanoic acid	20.878	1.356
n-Decanoic acid	23.731	9.348
Tetradecanoic acid	33.439	2.332
Ketones, Alcohols, Aldehydes	-	4.01
2-Heptadecanone	36.528	4.005

The diesel fraction is shown to contain the higher boiling-point compounds, and as was shown in Table 13, it presents the majority of compounds produced in WAF pyrolysis, together with the bottom distillation fraction. It is the fraction with larger amounts of heptadecane and the only fraction containing octadecane. The physical–chemical properties of this diesel fraction and its chemical composition reveal that diesel presents similar properties to the kerosene fraction and is a light diesel fraction, rich in compounds near the beginning of the distillation cut (BP > 235 °C). Indeed, the distillation curve of fractional distillation shows that the majority of the diesel compounds were collected below 270 °C, and the diesel fraction is a good candidate for a diluent in the preparation of asphalt cutbacks. It was possible to separate 2-heptadecanone from the other fractions, and diesel was the only fraction where this compound was detected.

3.3. Application in Asphalt Cutback

The prepared asphalt cutbacks were characterized according to Saybolt–Furol viscosity, dynamic viscosity, and flash points before conducting the priming assays. The Saybolt–Furol viscosities of commercial kerosene and their mixtures (10 to 40%) of distilled fractions are presented in the form of a graph in Figure 20. Commercial kerosene presented a standard value of 150 s for its viscosity and 59.5, 141.5, and 136 for pure gasoline, kerosene, and diesel, respectively. Except for the gasoline fraction, kerosene and diesel presented viscosities inside the range of 75–150 s, as defined in the DNER standard for DPAs [47–52]. As for the mixtures, a synergic effect is observed, where the mixtures presented lower values than the pure DPAs. It was expected that mixtures would present values between the ones presented by commercial kerosene and the pure distilled fractions.

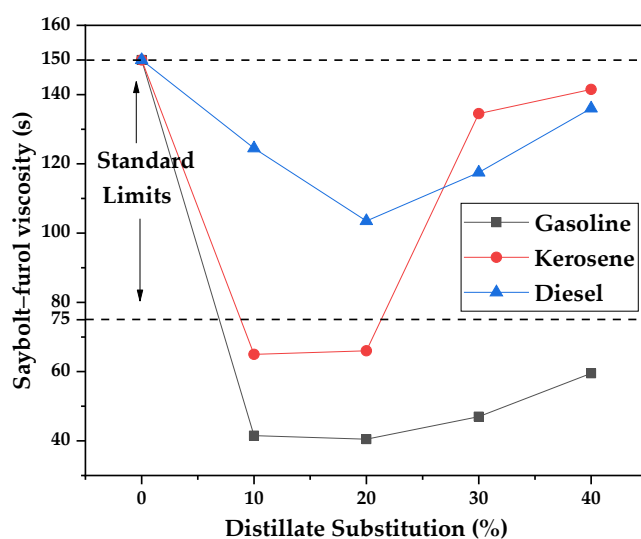


Figure 20. Saybolt–Furol viscosity variation with substitution of commercial kerosene with WAF bio-oil distilled fractions.

Analogous to the way Saybolt–Furol viscosities are presented, the kinematic viscosity determined from the dynamic viscosity obtained with the rheometer and calculated considering the average density of samples is presented in Figure 21, and the flash points are presented in Figure 22. The same synergic effect was observed for the kinematic viscosity of the mixtures. The kinematic viscosity of standard DPA (prepared with commercial kerosene) was 45.6 mm²/s, and except for diesel, only the mixtures prepared with pure or almost pure (30%) kerosene presented values inside the kinematic viscosity range of standard DPAs. The diesel mixtures all presented values inside the range, showing that they could be used as a full substitute for commercial kerosene in the preparation of DPAs. Indeed, the graph in Figure 18 shows that the diesel fraction was obtained near boiling points of lighter fractions, from 235 to 260 °C, and it corresponds to a lighter fraction of diesel, similar to commercial kerosene. Pure gasoline presented a kinematic viscosity of 70 mm²/s, and this could indicate that gasoline was not capable of adequately dissolving and diluting the petroleum asphalt.

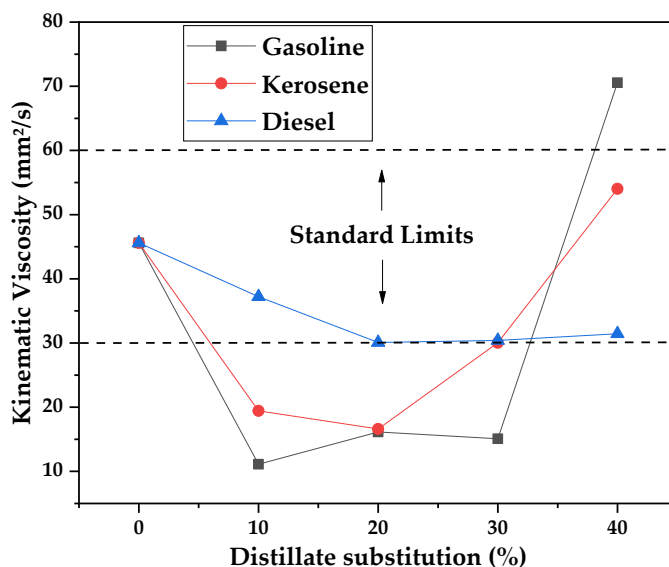


Figure 21. Kinematic viscosity variation with substitution of commercial kerosene with WAF bio-oil distilled fractions.

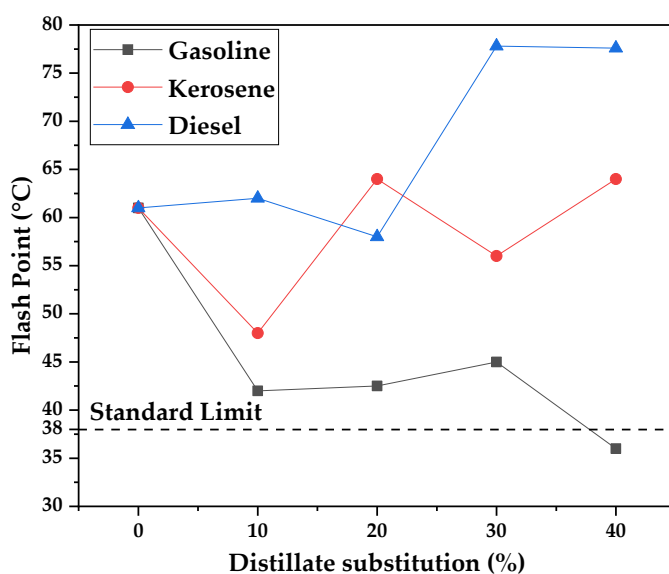


Figure 22. Flash point (°C) variation with substitution of commercial kerosene with WAF bio-oil distilled fractions.

Flash point is a measurement of the volatility and flammability of liquids, and a minimum value of 38 °C is necessary for the adequate evaporation of the DPA solvent when conducting the soil priming. Lower flash points could be dangerous when applying the mixtures due to fire hazards. Even though the standard does not establish a maximum value, high flash points mean that the diluent is of insufficient volatility, and priming could take longer or never happen. In order to avoid that distilled fractions DPAs with a similar volatility to the standard DPA (61 °C) should be used. It can be seen from Figure 22 that an increase in the gasoline fraction tends to lower flash-point values, since a high

degree of volatility is found for gasoline. Meanwhile, for kerosene and diesel, an increase in distillate substitution increases the flash points. Nevertheless, even with the use of pure kerosene and diesel fractions, the flash point is still near the flash point presented by the standard, of 64 and 77.6 °C, respectively.

3.4. Priming Assays

Since some mixtures of commercial kerosene and WAF bio-oil distillate fractions presented synergic effects for the measurements made and could not meet the standard of viscosity, it was decided that only the pure distillate fractions would be used in the priming assays. The results of the DPA's penetration (mm) in the soil are presented in the graph of Figure 23 as functions of the moisture content of the soil. The priming assays with different distillates were also used to evaluate the influence of the acid value of the samples at penetration depth. As shown in Table 12, distillates have different acid values, with 12 for gasoline, 84 for kerosene, and 96 mg KOH/g for diesel distillates, against near-zero acidity in the case of commercial kerosene (5 mg KOH/g).

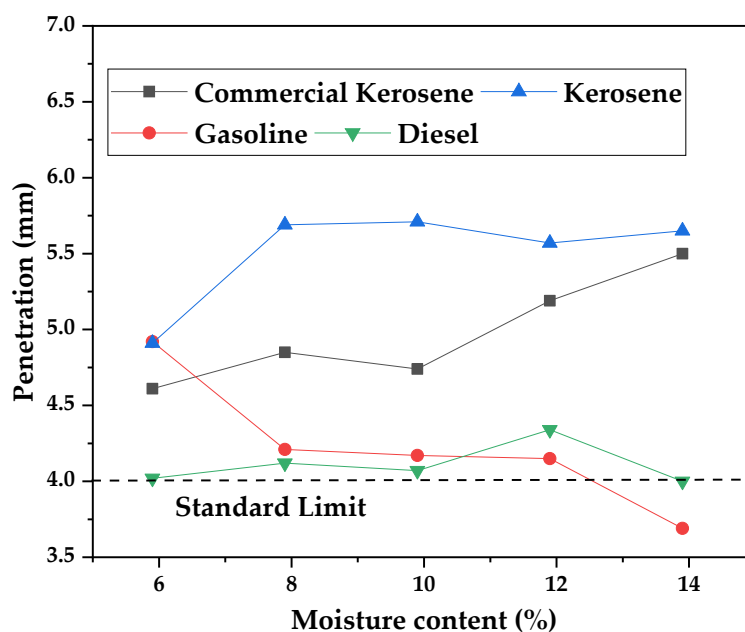


Figure 23. Penetration depths (mm) of standard and distilled fractions DPAs.

It can be observed that there are similar behaviors for commercial and pyrolysis kerosene and increasing penetration with the increase of moisture levels in the soil. For commercial kerosene, values between 4.61 and 5.50 mm were observed. It is important to note that penetration was higher for pyrolysis kerosene, indicating the superior performance of the application. As observed for gasoline and diesel, an inferior penetration is observed, probably due to the higher volatility of gasoline, curing the DPA in less time and, consequently, reducing soil penetration. The diesel samples showed lower penetration values due to the presence of long-chain compounds, exemplified by the higher boiling point of diesel and increased viscosity when compared with the other distillates. This increased viscosity should interfere with the penetration of petroleum asphalt into the soil, especially during curing time. It is important to note though that all distillates presented adequate penetration values when compared with the academic literature [63,64]. Zhang et al. evaluated the penetration of traditional emulsified asphalt and found a value of 4.2 mm after 72 h [63]. Ouyang et al. evaluated the penetration in the soil of asphalt emulsions and

found values in the range of 3.85–7.76 mm [64]. These results show that all distillate fractions could be used as substitutes for commercial kerosene in the preparation of DPA when considering only the penetration depth in laterite soils.

When considering the acid value of the samples, no difference in curing time was observed, with all prime coats cured in the specified time of the method. At penetration depth, as was already discussed, the penetration depth of pyrolysis kerosene was higher than commercial kerosene, and the synergistic effect observed when mixing commercial kerosene with pyrolysis distillates could be related to the fatty acid content of pyrolysis oil. Elkadri et al. studied the influence of different emulsifiers in prime coat systems and showed that cationic emulsifiers produced better results for penetration depths due to superior mixing and the consequent reduction of the droplet sizes in the emulsion [43]. While emulsion prime systems are different than cutbacks, a possible interaction of fatty acids and hydrocarbons present in kerosene could explain why mixtures of commercial kerosene and pyrolysis oil show reduced viscosity beyond even the separate mixtures. The penetration depths also show a different trend when compared to the work of Barroso et al., which showed a decreasing penetration depth with the increase in soil moisture [65]. Meanwhile, for most samples containing pyrolysis oil, the penetration depth increased with the moisture levels. The penetration depths in the test specimens are related to water surface tension, which is related to the physical–chemical properties and composition of the tested soil. Different soils generate different dynamics of diffusion of the cutback into the base layer, generating different results of penetration depending on the moisture level. The work of Mantilla and Button, explaining the effect of moisture levels on the penetration depths of prime coat systems, shows practically no effect of moisture levels in the penetration of standard MC-30 cutback, pointing once more to the variability of this type of data [61].

The asphalt cutback prepared with pyrolysis oil kerosene presented a higher penetration depth of between 8 and 14% of soil moisture when compared to commercial kerosene, its closest in kinematic viscosity and volatility. In Table 12, the kinematic viscosity of pyrolysis kerosene is 1.78 mm²/s, and for commercial kerosene, it is 1.43 mm²/s. Meanwhile, the flash-point measurement (Figure 19) shows flash points of around 60–65 °C for both solvents. The higher penetration in intermediate values of moisture could be related to the fatty acid content of pyrolysis kerosene. Fatty acids are known emulsifiers due to their mixed polar and non-polar nature [41]. The carboxylic group of fatty acids may interact with water in the soil and change its surface tension, improving penetration. Even though they display acidity, gasoline and diesel produced prime coat systems with less penetration than commercial or pyrolysis kerosene. This could be related to the low acid value of gasoline and added volatility, reducing penetration once the cutback cures faster. In the case of diesel, it shows the highest acidity of all the solvents but also increased viscosity (3.77 mm²/s), reducing penetration. Nevertheless, all solvents produced prime coats capable of penetrating 4–5 mm deep into the base layer, which is considered acceptable for the application of asphalt cutbacks.

4. Discussion

The problem with conducting process analysis of pyrolysis of fatty wastes in semi-batch reactors is that a steady-state operation is never achieved, and there is a constant change of chemical composition of the feed and produced vapors with reaction time. In order to effectively analyze the pyrolysis in semi-batch reactors, one needs to draw samples according to reaction time and measure the physical–chemical properties and chemical composition of each fraction [4,5]. In this work, we conducted pyrolysis of waste animal fats in a one-stage non-catalytic semi-batch stirred reactor at different temperatures (400–500 °C), fractionating the obtained liquid fraction according to reaction time (every 10 min). This was conducted in order to understand how the process can be controlled and improved.

The obtained results revealed that the temperatures chosen as setpoints actually represent different rates of reaction. As soon as the reactor reaches the moment where the feed starts to pyrolyze, it is rather difficult to increase the reactor temperatures, since lipid pyrolysis and vaporization are endothermic processes. Most of the energy is directed to the cracking or vaporization of formed vapors, and higher setpoint temperatures mean a higher flow of vapors out of the reaction zone, reducing residence time and lowering the conversion of fatty acids to hydrocarbons. Liquid bio-oil yield increased with temperature, but physical–chemical properties and chemical composition were negatively affected by temperature increase. The experiment conducted at 400 °C produced the best results when considering the quality of the bio-oil (0.84 g/cm³, 5.67 mm²/s, and 62 mg KOH/g), generating a modest amount of non-condensable gases (13 wt.%), which are associated with decarboxylation and decarbonylation reactions [14]. Chemical composition presented 84 area.% of the hydrocarbons, mostly containing C15 to C17 hydrocarbons.

This reveals the difficulty and care needed to analyze pyrolysis in semi-batch reactors, leading to false conclusions and directions. Temperature control is key to obtaining bio-oils rich in hydrocarbons, but if it is accompanied by a reduction in residence time, it could mean lower conversion. The same can be said of the utilization of inert carrier gases that improve conversion by oxygen elimination but could also lower the residence time to obtain an adequate conversion. This knowledge can be used to improve the design of semi-batch or even continuous processes, much like the reactor designed by Wiggers et al. [23], where vapor-phase cracking is used to improve the conversion of fatty acids to hydrocarbons. Other means could also be used, such as partial reflux (dephlegmators) or pressurized reactors to achieve better conversion.

Fractional distillation was capable of partially refining the 400 °C bio-oil, improving the volatility, density, and viscosity of the obtained distilled fractions (gasoline, kerosene, and diesel) but could not reduce fatty acid content and fractions still contained considerable acidity, especially in kerosene and diesel cuts. Chemical composition showed the presence of fatty acids of a wide dispersion of carbon number, mainly decanoic, tetradecanoic, hexadecanoic, and oleic acids, presenting boiling points in the kerosene and diesel range. Fractional distillation under reflux can still be improved by choosing different column heights and packings and also different reflux rates. A “tailored” cut regime can also be adopted in batch distillation in order to produce fractions with a minimized acid value, and these studies are the subject of upcoming research.

Fractional distillation is a powerful separation technique, but it demands careful control of some parameters, such as the heating rate applied, column height, reflux ratio, condenser temperature, and even adequate insulation of the column. Unfortunately, most works where pyrolysis oil is distilled provide very little information about the distillation process. In this work, precise information was supplied about some of the parameters, such as the power applied and the temperatures of the bottoms and tops of the column in the presence of partial reflux. Even then, more information is still needed, such as the actual reflux ratio, demanding that the vapor flow rate be measured.

Kerosene and diesel fractions proved to be effective for the preparation of asphalt cutback, showing that acid value does not heavily influence the process, and volatility and viscosity are keys to the correct penetration depth and curing time. Kerosene and diesel fractions could produce asphalt cutbacks complying with the defined road standard [47–52].

In pavement preparation for asphalt application, it is more common to use stabilized water emulsions to prime the base layers of the pavement, due to the inherent pollution of asphalt-cutback application, since the solvents used release VOC into the atmosphere and many countries have banned its application. Nevertheless, the application of bio-solvents obtained from WAF could be successfully applied as a conventional asphalt cutback, exhibiting the same characteristics as a standard prepared with commercial kerosene, despite its high fatty acid content, which could reduce the VOC release.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: www.mdpi.com/xxx/s1, Table S1. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 20 min of reaction time. Table S2. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 30 min of reaction time. Table S3. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 40 min of reaction time. Table S4. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 10 min of reaction time. Table S5. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 20 min of reaction time. Table S6. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 30 min of reaction time. Table S7. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 40 min of reaction time. Table S8. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 10 min of reaction time. Table S9. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 20 min of reaction time. Table S10. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 30 min of reaction time. Table S11. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 40 min of reaction time.

Author Contributions: Conceptualization, A.L.V. and L.P.B.; Data curation, D.N.P.C.; Formal analysis, S.D.J., N.T.M., and L.E.P.B.; Investigation, A.C.F.B., L.H.H.G., R.M.P.S., L.S.d.V.S., H.F.M.d.S., and D.A.R.d.C.; Methodology, A.L.V., L.E.P.B., and L.P.B.; Resources, M.F.M.A., D.d.S.B.B., and N.M.M.; Writing—original draft, L.P.B.; Writing—review and editing, A.L.V. and L.P.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

WAF	Waste animal fat
VOC	Volatile organic compounds
GHG	Greenhouse gases
POME	Palm-oil mill effluent
PFAD	Palm fatty acid distillate
KOH	Potassium hydroxide
FFA	Free fatty acids
CaO	Calcium Oxide
BP	Boiling point
DPA	Diluted petroleum asphalt
GC-MS	Gas chromatography-mass spectra
LPG	Light petroleum gas
NCG	Non-condensable gases
PAC	Petroleum asphalt cement
RTFOT	Rolling thin film oven test
NBR	Brazilian Technical Standard
DNER	National Department of Transportation Roads
IBP	Initial boiling point
FBP	Final boiling point
MC-30	Medium cure asphalt cutback

References

1. Ou, L.; Li, S.; Tao, L.; Phillips, S.; Hawkins, T.; Singh, A.; Snowden-Swan, L.; Cai, H. Techno-Economic Analysis and Life-Cycle Analysis of Renewable Diesel Fuels Produced with Waste Feedstocks. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *10*, 382–393. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C06561>.
2. Calais, P.; Sims, R. A Comparison of Life-Cycle Emissions of Liquid Biofuels and Liquid and Gaseous Fossil Fuels in the Transport Sector. In Proceedings of the Solar, Brisbane, Australia, 29 November 2000–1 December 2000.
3. Fatih Demirbas, M. Biorefineries for Biofuel Upgrading: A Critical Review. *Appl. Energy* **2009**, *86*, S151–S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>.
4. Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F.; Ribeiro, H.J.; Dos Santos, W.G.; Pereira, L.M.; Pereira, A.M.; Moraes, N.L.; Assunção, F.P.; Mota, S.A.; et al. Catalytic Upgrading of Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Carbon Pellets into Hydrocarbons-like Fuels in a Two-Stage Reactor: Analysis of Hydrocarbons Composition and Physical-Chemistry Properties. *Energies* **2022**, *15*, 4587. <https://doi.org/10.3390/en15134587>.
5. Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F.d.F.; Ribeiro, H.J.d.S.; dos Santos, W.G.; Pereira, L.M.; Pereira, A.M.; Moraes, N.L.; Assunção, F.P.d.C.; Mota, S.A.P.d.; et al. Improving Fuel Properties and Hydrocarbon Content from Residual Fat Pyrolysis

- Vapors over Activated Red Mud Pellets in Two-Stage Reactor: Optimization of Reaction Time and Catalyst Content. *Energies* **2022**, *15*, 5595. <https://doi.org/10.3390/en15155595>.
6. Wang, G.; Dai, Y.; Yang, H.; Xiong, Q.; Wang, K.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, S. A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 15557–15578. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107>.
 7. Baladincz, P.; Hancsók, J. Fuel from Waste Animal Fats. *Chem. Eng. J.* **2015**, *282*, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.003>.
 8. Banković-Ilić, I.B.; Stojković, I.J.; Stamenković, O.S.; Veljkovic, V.B.; Hung, Y.-T. Waste Animal Fats as Feedstocks for Biodiesel Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.
 9. Assunção, F.; Pereira, D.; Silva, J.; Ferreira, J.; Bezerra, K.; Bernar, L.; Ferreira, C.; Costa, A.; Pereira, L.; Paz, S.; et al. A Systematic Approach to Thermochemical Treatment of Municipal Household Solid Waste into Valuable Products: Analysis of Routes, Gravimetric Analysis, Pre-Treatment of Solid Mixtures, Thermochemical Processes, and Characterization of Bio-Oils and Bio-Adsorbents. *Energies* **2022**, *15*, 7971. <https://doi.org/10.3390/en15217971>.
 10. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Feedstock Recycling of Polymers by Pyrolysis in a Fluidised Bed. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2003.05.002>.
 11. Selala, M.C.; Botha, A.-M.; de Klerk, A.R.; de Klerk, L.P.; Myburgh, J.G.; Blettler, M.C.M.; Oberholster, P.J. Effects of Vegetable Oil Pollution on Aquatic Macroinvertebrate Assemblage in a Freshwater Wetland and Its Use as a Remediation Tool. *Water Air Soil. Pollut.* **2013**, *224*, 1650. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1650-x>.
 12. Murat, M.; Lederer, J.; Rodová, A.; Herrador, J.M.H. Hydrodeoxygenation and Pyrolysis of Free Fatty Acids Obtained from Waste Rendering Fat. *Eclética Química* **2020**, *45*, 28–36. <https://doi.org/10.26850/1678-4618EQJ.V45.3.2020.P28-36>.
 13. IEA. *World Energy Outlook 2022*; IEA: Paris, France, 2022.
 14. Chang, C.-C.; Wan, S.-W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543–1548. <https://doi.org/10.1021/ie50456a011>.
 15. Agarwal, D.; Kumar, L.; Agarwal, A.K. Performance Evaluation of a Vegetable Oil Fuelled Compression Ignition Engine. *Renew. Energy* **2008**, *33*, 1147–1156. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.06.017>.
 16. Banchapattanasakda, W.; Asavatesanupap, C.; Santikunaporn, M. Conversion of Waste Cooking Oil into Bio-Fuel via Pyrolysis Using Activated Carbon as a Catalyst. *Molecules* **2023**, *28*, 3590. <https://doi.org/10.3390/molecules28083590>.
 17. Ben Hassen-Trabelsi, A.; Kraiem, T.; Naoui, S.; Belayouni, H. Pyrolysis of Waste Animal Fats in a Fixed-Bed Reactor: Production and Characterization of Bio-Oil and Bio-Char. *Waste Manag.* **2014**, *34*, 210–218. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2013.09.019>.
 18. Hussain, Z.; Naz, H.; Rafique, M.; Gulab, H.; Naz, M.Y.; Sulaiman, S.A.; Khan, K.M. Conversion Of Spent Fat Oil into Liquid And Gaseous Fuels through Clinker Catalyzed Pyrolysis. *Braz. J. Chem. Eng.* **2019**, *36*, 949–957. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190362S20180429>.
 19. Chang, J.-S.; Cheng, J.-C.; Ling, T.-R.; Chern, J.-M.; Wang, G.-B.; Chou, T.-C.; Kuo, C.-T. Low Acid Value Bio-Gasoline and Bio-Diesel Made from Waste Cooking Oils Using a Fast Pyrolysis Process. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *73*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.014>.
 20. Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y.; Sugano, M.; Hirano, K. Biodiesel Production from Waste Animal Fats Using Pyrolysis Method. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *94*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2011.10.004>.
 21. Wang, S.; Yuan, C.; Esakkimuthu, S.; Xu, L.; Cao, B.; El-Fatah Abomohra, A.; Qian, L.; Liu, L.; Hu, Y. Catalytic Pyrolysis of Waste Clay Oil to Produce High Quality Biofuel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *141*, 104633. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104633>.
 22. Buyang, Y.; Nugraha, R.E.; Holilah, H.; Bahruji, H.; Suprpto, S.; Jalil, A.A.; Muryani, M.; Prasetyoko, D. Dolomite Catalyst for Fast Pyrolysis of Waste Cooking Oil into Hydrocarbon Fuel. *S. Afr. J. Chem. Eng.* **2023**, *45*, 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.04.007>.
 23. Wiggers, V.R.; Meier, H.F.; Wisniewski, A.; Chivanga Barros, A.A.; Wolf Maciel, M.R. Biofuels from Continuous Fast Pyrolysis of Soybean Oil: A Pilot Plant Study. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 6570–6577. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.07.059>.
 24. Ribeiro, H.J. da S.; Ferreira, A.C.; Ferreira, C.C.; Pereira, L.M.; Santos, M.C.; Guerreiro, L.H.H.; Assunção, F.P. da C.; da Mota, S.A.P.; Castro, D.A.R. de; Duvoisin, S.; et al. Depolymerization of PMMA-Based Dental Resin Scraps on Different Production Scales. *Energies* **2024**, *17*, 1196. <https://doi.org/10.3390/en17051196>.
 25. Mancio, A.A.; da Mota, S.A.P.; Ferreira, C.C.; Carvalho, T.U.S.; Neto, O.S.; Zamian, J.R.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; Machado, N.T. Separation and Characterization of Biofuels in the Jet Fuel and Diesel Fuel Ranges by Fractional Distillation of Organic Liquid Products. *Fuel* **2018**, *215*, 212–225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.029>.
 26. da Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; de Abreu, D.H.; da Silva, M.S.; dos Santos, W.G.; de Castro, D.A.R.; de Oliveira, R.M.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.011>.
 27. Ferreira, C.C.; Costa, E.C.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Mancio, A.A.; Santos, M.C.; Lhamas, D.E.L.; da Mota, S.A.P.; Leão, A.C.; Duvoisin, S.; et al. Deacidification of Organic Liquid Products by Fractional Distillation in Laboratory and Pilot Scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 468–489. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.016>.
 28. Suota, M.J.; Simionatto, E.L.; Scharf, D.R.; Meier, H.F.; Wiggers, V.R. Esterification, Distillation, and Chemical Characterization of Bio-Oil and Its Fractions. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 9886–9894. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01971>.
 29. Choi, J.H.; Kim, S.-S.; Woo, H.C. Characteristics of Vacuum Fractional Distillation from Pyrolytic Macroalgae (*Saccharina japonica*) Bio-Oil. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *51*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.002>.

30. Nam, H.; Choi, J.; Capareda, S.C. Comparative Study of Vacuum and Fractional Distillation Using Pyrolytic Microalgae (*Nannochloropsis oculata*) Bio-Oil. *Algal Res.* **2016**, *17*, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.04.020>.
31. Capunitan, J.A.; Capareda, S.C. Characterization and Separation of Corn Stover Bio-Oil by Fractional Distillation. *Fuel* **2013**, *112*, 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.079>.
32. Sun, M.; Diao, R.; Deng, J.; Zhu, X. Fractionation Behaviors of Walnut Shell Bio-Oil Components Under Atmospheric Distillation. *Bioenergy Res.* **2023**, *16*, 1121–1133. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10507-0>.
33. Li, S.; Zhu, X.; Li, S.; Zhu, X. Improved Bio-Oil Distilling Effect by Adding Additives to Enhance Downstream Bio-Oil Processing and Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *247*, 116982. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116982>.
34. Rocha de Castro, D.; da Silva Ribeiro, H.; Hamoy Guerreiro, L.; Pinto Bernar, L.; Jonatan Bremer, S.; Costa Santo, M.; da Silva Almeida, H.; Duvoisin, S.; Pizarro Borges, L.; Teixeira Machado, N. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies* **2021**, *14*, 3713. <https://doi.org/10.3390/en14133713>.
35. McVey, M.; Elkasabi, Y.; Ciolkosz, D. Separation of BTX Chemicals from Biomass Pyrolysis Oils via Continuous Flash Distillation. *Biomass Convers. Biorefin* **2020**, *10*, 15–23. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00409-1>.
36. Zeb, W.; Roosen, M.; Knockaert, P.; Janssens, S.; Withoek, D.; Kusenber, M.; Hogie, J.; Billen, P.; Tavernier, S.; Van Geem, K.M.; et al. Purification and Characterisation of Post-Consumer Plastic Pyrolysis Oil Fractionated by Vacuum Distillation. *J. Clean. Prod.* **2023**, *416*, 137881. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137881>.
37. Wiriyampaiwong, S.; Jamradloedluk, J. Distillation of Pyrolytic Oil Obtained from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. *Energy Procedia* **2017**, *138*, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071>.
38. Kaltaev, A.Z.; Slyusarsky, K.V.; Gorshkov, A.S.; Asilbekov, A.K.; Gubin, A.V.; Larionov, K.B. Composition, Combustion and Emission Characteristics of Distillation Fractions of Pyrolysis Oil of Waste Heavy-Duty Tires. *Waste Biomass Valoriz.* **2024**, *15*, 3841–3855. <https://doi.org/10.1007/s12649-024-02436-0>.
39. Martínez, J.D.; Veses, A.; Callén, M.S.; López, J.M.; García, T.; Murillo, R. On Fractioning the Tire Pyrolysis Oil in a Pilot-Scale Distillation Plant under Industrially Relevant Conditions. *Energy Fuels* **2023**, *37*, 2886–2896. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03850>.
40. Gala, A.; Guerrero, M.; Guirao, B.; Domine, M.E.; Serra, J.M. Characterization and Distillation of Pyrolysis Liquids Coming from Polyolefins Segregated of MSW for Their Use as Automotive Diesel Fuel. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 5969–5982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00403>.
41. Gunstone, F.D. *The Chemistry of Oils and Fats Sources, Composition, Properties and Uses*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2009.
42. Valente, A. Incorporação do Derivado do Óleo Residual de Fritura Para a Produção de Asfalto Diluído Aplicado à Imprimação Asfáltica em Solos Lateríticos [Incorporation of Waste Frying Oil Derivative for the Production of Diluted Asphalt Applied to Asphalt Priming on Lateritic Soils]. Master's Thesis, Universidade Federal do Pará, Belém, Brazil, 2018.
43. Elkadri, A.; Zanini, T.; Lapayronie, M.; Belkahia, A.; Croteau, J. Bio-Solvents in the Production of Emulsified Prime Coat Systems. In Proceedings of the Fifty-Eighth Annual Conference of the Canadian Technical Asphalt Association (CTAA), St. John's, NL, Canada, 17–20 November 2013; Canadian Technical Asphalt Association, Ed.; Transportation Research Board: St. Johns, NL, Canada, November 2013; pp. 321–337.
44. Esther Olubunmi, B.; Fatai Alade, A.; Ogbeide Ebhodaghe, S.; Tokunbo Oladapo, O. Optimization and Kinetic Study of Biodiesel Production from Beef Tallow Using Calcium Oxide as a Heterogeneous and Recyclable Catalyst. *Energy Convers. Manag.* **2022**, *14*, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100221>.
45. Kleinberg, M.N.; Rios, M.A.S.; Buarque, H.L.B.; Parente, M.M. V.; Cavalcante, C.L.; Luna, F.M.T. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beef Tallow Before Biodiesel Production. *Waste Biomass Valoriz.* **2019**, *10*, 797–803. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0120-x>.
46. Okwundu, O.S.; El-Shazly, A.H.; Elkady, M. Comparative Effect of Reaction Time on Biodiesel Production from Low Free Fatty Acid Beef Tallow: A Definition of Product Yield. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 140. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0145-1>.
47. DNER-EM 362/97; Especificação de Material—Asfaltos Diluídos Tipo Cura Rápida. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1997.
48. DNER-ME 151/94; Método de Ensaio—Determinação Da Viscosidade Cinemática. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1994.
49. DNER-ME 004/94; Método de Ensaio—Determinação Da Viscosidade Saybolt-Furol de Materiais Betuminosos a Alta Temperatura. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1994.
50. DNER-ME 258/94; Método de Ensaio—Solos Compactados Em Equipamento Miniatura—Mini-MCV. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1994.
51. DNER-ME 228/94; Norma Rodoviária. Método de Ensaio—Solos—Compactação Em Equipamento Miniatura. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1994.
52. DNER-ME 003/94; Material Betuminoso—Determinação Da Penetração. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem: Maceio, Brazil, 1999.
53. ME-59/03; Métodos de Ensaio Para Pavimentação—Determinação Da Penetração Da Imprimação Betuminosa Em Solos Compactados Com Equipamento Miniatura. Secretaria de Serviços Públicos da Prefeitura do Recife: Recife, Brazil, 2003.
54. Borase, R.P.; Maghade, D.K.; Sondkar, S.Y.; Pawar, S.N. A Review of PID Control, Tuning Methods and Applications. *Int. J. Dyn. Control* **2021**, *9*, 818–827. <https://doi.org/10.1007/s40435-020-00665-4>.

55. Benson, T.J.; Hernandez, R.; French, W.T.; Alley, E.G.; Holmes, W.E. Elucidation of the Catalytic Cracking Pathway for Unsaturated Mono-, Di-, and Triacylglycerides on Solid Acid Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *303*, 117–123. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2009.01.008>.
56. Renz, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 979–988. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400546>.
57. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Aâncio, A.; Santos, M.C.; da Mota, S.A.P.; et al. Performance of Thermochemical Conversion of Fat, Oils, and Grease into Kerosene-like Hydrocarbons in Different Production Scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *120*, 126–143. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.017>.
58. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; de Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Silva Souza, J.A.; et al. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.019>.
59. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987–996. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2003.12.008>.
60. Anis, S.; Alhakim, R.; Wahyudi; Khoiron, A.M.; Kusumastuti, A. Microwave-Assisted Pyrolysis and Distillation of Cooking Oils for Liquid Bio-Fuel Production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2021**, *154*, 105014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.105014>.
61. Mantilla, C.; Button, J. *Prime Coat Methods and Materials to Replace Cutback Asphalt*; Federal Highway Administration: Austin, TX, USA, 1994.
62. Liu, C.; Qin, X.; Yang, Z.; Zhang, H.; Lv, S. Assessing Bio-Oil Cutback Asphalt for Prime Coat on Semi-Rigid Base Asphalt Pavement: Lab Experiment & Indoor Test Section Application. *Constr. Build. Mater.* **2024**, *422*, 135814. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135814>.
63. Zhang, X.; Xu, J.; Cai, Y.; Tang, Y. Properties and Preparation of a New High-Permeability Emulsified Asphalt and Its Modification. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 12730. <https://doi.org/10.3390/app122412730>.
64. Ouyang, J.; Sun, Y.; Zarei, S. Fabrication of Solvent-Free Asphalt Emulsion Prime with High Penetrative Ability. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *230*, 117020. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117020>.
65. Barroso, S.H.D.A.; Rabêlo, A.N.; Soares, J.B. Application of Cashew Nut Shell Liquid in Bituminous Priming of Low-Volume Roads in Ceará, Brazil. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board* **2011**, *2205*, 130–137. <https://doi.org/10.3141/2205-17>.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Table S1. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 20 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Heptene	4.341	1.208
Heptane	4.500	1.326
Octene	6.558	1.236
Octane	6.790	2.004
1-Nonene	9.445	1.374
Nonane	9.706	1.78
1-Decene	12.614	1.296
Decane	12.887	1.479
1-Undecene	15.823	1.833
Undecane	16.083	1.886
1-Dodecene	18.910	2.225
Dodecane	19.160	2.774
1-Tridecene	21.853	4.237
Tridecane	22.079	4.876
n-Decanoic acid	23.651	1.359
1-tetradecene	24.628	5.789
Tetradecane	24.832	6.118
1-pentadecene	27.248	6.672
Pentadecane	27.434	10.229
Cetene	29.754	5.095
Hexadecane	29.934	4.965
2-Methyl-Z-7-hexadecene	32.106	1.757
8-heptadecene	32.273	4.121
Heptadecane	32.398	7.347
2-Heptadecanone	36.520	3.119
n-Hexadecanoic acid	37.944	1.164
2-Nonadecanone	42.888	1.625
n-Tetracosanol-1	48.743	2.435
n-Tetracosanol-1	48.833	5.8
9-Hexacosene	52.971	1.022
9-Hexacosene	52.990	1.851

Table S2. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 30 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Heptene	4.342	0.905
Heptane	4.500	0.973
Octene	6.562	1.23
Octane	6.790	1.684
1-Nonene	9.443	1.56
Nonane	9.708	1.59
1-Decene	12.615	2.132
Decane	12.891	2.196
1-Undecene	15.820	2.871
Undecane	16.083	3.035
1-Dodecene	18.914	3.372
Dodecane	19.158	4.074
1-Tridecene	21.853	5.621
Tridecane	22.079	6.486
1-tetradecene	24.628	6.212
Tetradecane	24.834	8.071
1-pentadecene	27.251	7.796
Pentadecane	27.435	10.242
Cetene	29.754	5.494
Hexadecane	29.936	6.82
8-heptadecene	32.275	5.191
Heptadecane	32.398	6.857
Octadecane	34.229	1.209
2-Heptadecanone	36.518	2.963
2-Nonadecanone	42.885	1.415

Table S3. Chemical composition of WAF bio-oil at 400 °C and 40 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
Heptene	4.331	1.107
Heptane	4.478	0.905
Octene	6.561	1.645
Octane	6.788	1.728
1-Nonene	9.441	2.124
Nonane	9.705	1.829
1-Decene	12.616	2.624
Decane	12.893	2.44
1-Undecene	15.824	3.524
Undecane	16.085	3.066
1-Dodecene	18.920	4.124
Dodecane	19.162	3.772
1-Tridecene	21.860	5.511
Tridecane	22.085	5.113
1-tetradecene	24.637	6.458
Tetradecane	24.841	5.842
1-pentadecene	27.259	8.083
Pentadecane	27.446	7.536
Cetene	29.761	5.747
Hexadecane	29.942	5.376
8-heptadecene	32.281	6.211
Heptadecane	32.405	5.81
1-Octadecene	34.111	1.088
Octadecane	34.230	1.347
2-Heptadecanone	36.523	3.943
2-Nonadecanone	42.895	3.048

Table S4. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 10 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
Heptene	4.341	0.535
Heptane	4.504	0.435
Octene	6.551	0.367
Octane	6.789	0.597
Nonane	9.704	0.658
Hexanoic acid	11.708	0.429
1-Decene	12.617	0.461
Decane	12.886	0.456
Heptanoic acid	14.847	0.621
1-Undecene	15.821	0.902
Undecane	16.087	0.586
5-Undecene	16.223	1.07
2-Undecene, (Z)-	16.533	0.493
Octanoic acid	17.937	1.183
1-Dodecene	18.918	0.882
Dodecane	19.162	0.87
Nonanoic acid	20.862	0.744
1-Tridecene	21.852	1.388
Tridecane	22.075	2.162
n-Decanoic acid	23.705	6.481
1-tetradecene	24.632	2.339
Tetradecane	24.834	2.074
1-pentadecene	27.248	2.241
Pentadecane	27.435	6.325
Cetene	29.751	2.238
Hexadecane	29.933	1.833
8-Heptadecene	32.016	2.606
8-Heptadecene	32.101	2.108
8-Heptadecene	32.274	1.495
Heptadecane	32.398	5.099
Tetradecanoic acid	33.433	3.842
9-Octadecene, (E)-	33.914	0.745
E-7-Octadecene	34.118	0.802
2-Heptadecanone	36.512	1.761
n-Hexadecanoic acid	37.968	12.793
Oleic Acid	43.992	3.954
Octadecanoic acid	44.604	1.234
1-Docosene	45.070	1.328
Cyclotetracosane	48.746	5.416
Cyclotetracosane	48.840	9.299
11-Hexacosyne	52.502	2.306
9-Hexacosene	52.984	6.84

Table S5. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 20 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
Heptene	4.335	0.556
Heptane	4.486	0.545
Octene	6.559	0.759
Octane	6.788	1.053
Nonene	9.441	0.939
Nonane	9.706	1.063
1-Decene	12.618	1.107
Decane	12.893	1.139
1-Undecene	15.823	1.558
Undecane	16.082	1.473
5-Undecene	16.221	0.515
1-Dodecene	18.917	1.816
Dodecane	19.160	2.133
1-Tridecene	21.857	3.314
Tridecane	22.082	3.443
n-Decanoic acid	23.712	2.064
1-tetradecene	24.633	4.359
Tetradecane	24.837	4.283
1-pentadecene	27.255	4.66
Pentadecane	27.440	6.676
Z-10-Pentadecen-1-ol	29.560	0.911
Cetene	29.757	3.678
Hexadecane	29.937	3.706
8-Heptadecene	32.022	0.926
8-Heptadecene	32.110	1.298
8-Heptadecene	32.278	3.187
Heptadecane	32.402	5.56
Tetradecanoic acid	33.435	1.251
E-7-Octadecene	34.110	0.729
Octadecane	34.227	0.573
2-Heptadecanone	36.518	3.702
n-Hexadecanoic acid	38.010	10.863
2-Nonadecanone	42.881	2.869
Octadecanoic acid	44.621	3.292
Cyclotetracosane	48.750	1.953
Cyclotetracosane	48.843	4.505
n-Heptadecylbenzene	49.589	0.489
11-Hexacosyne	52.504	1.433
9-Hexacosene	52.985	3.194
16-Hentriacontanone	55.806	2.425

Table S6. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 30 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
Heptene	4.344	1.255
Heptane	4.500	1.397
Octene	6.564	1.552
Octane	6.788	1.846
Nonene	9.445	1.673
Nonane	9.705	1.921
1-Decene	12.617	2.002
Decane	12.893	2.075
1-Undecene	15.821	2.635
Undecane	16.083	2.309
1-Dodecene	18.911	3.002
Dodecane	19.164	3.3
1-Tridecene	21.854	4.776
Tridecane	22.078	4.903
n-Decanoic acid	23.649	0.449
1-tetradecene	24.629	5.979
Tetradecane	24.832	6.059
1-pentadecene	27.247	6.887
Pentadecane	27.435	8.952
Cetene	29.753	5.354
Hexadecane	29.932	5.24
8-Heptadecene	32.109	0.858
8-Heptadecene	32.276	4.621
Heptadecane	32.400	6.86
E-7-Octadecene	34.112	0.895
Octadecane	34.226	0.682
2-Heptadecanone	36.514	3.629
n-Hexadecanoic acid	37.934	1.875
2-Nonadecanone	42.875	3.146
Cyclotetracosane	48.838	3.869

Table S7. Chemical composition of WAF bio-oil at 450 °C and 40 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Octene	6.557	0.701
Octane	6.786	0.825
Nonene	9.441	1.258
Nonane	9.707	1.143
1-Decene	12.617	1.865
Decane	12.892	1.606
1-Undecene	15.822	2.717
Undecane	16.085	2.275
1-Dodecene	18.916	3.062
Dodecane	19.161	3.066
1-Tridecene	21.857	4.493
Tridecane	22.081	4.5
n-Decanoic acid	23.672	1.074
1-tetradecene	24.635	5.732
Tetradecane	24.838	5.366
1-pentadecene	27.255	6.418
Pentadecane	27.439	7.555
Cetene	29.756	4.814
Hexadecane	29.935	4.708
8-Heptadecene	32.114	1.094
8-Heptadecene	32.276	4.633
Heptadecane	32.401	5.628
Tetradecanoic acid	33.425	0.928
E-7-Octadecene	34.107	0.984
Octadecane	34.228	0.77
2-Heptadecanone	36.517	4.188
n-Hexadecanoic acid	37.962	5.062
2-Nonadecanone	42.888	3.571
Octadecanoic acid, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl ester	44.588	1.51
Cyclotetracosane	48.750	1.026
Cyclotetracosane	48.838	2.687
Nonacosan-14-one	50.821	2.072
9-Hexacosene	52.980	0.073
16-Hentriacontanone	55.798	2.595

Table S8. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 10 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
2-Undecene	16.224	0.574
Octanoic acid	17.974	0.95
Tridecane	22.081	0.773
n-Decanoic acid	23.750	4.251
1-tetradecene	24.631	0.892
Tetradecane	24.834	0.667
1-pentadecene	27.250	0.637
Pentadecane	27.437	2.812
Cetene	29.755	0.791
Hexadecane	29.933	0.631
8-heptadecene	32.018	1.353
8-heptadecene	32.107	0.914
Heptadecane	32.400	2.155
Tetradecanoic acid	33.462	6.371
Palmitoleic acid	37.509	0.756
n-Hexadecanoic acid	38.076	34.956
Oleic Acid	44.061	15.411
Octadecanoic acid	44.654	11.587
Cyclotetracosane	48.748	2.738
Cyclotetracosane	48.842	3.833
11-Hexacosyne	52.362	1.584
11-Hexacosyne	52.512	2.478
9-Hexacosene	52.886	1.451
9-Hexacosene	52.985	1.434

Table S9. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 20 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area. %
1-Heptene	4.338	0.335
Heptane	4.496	0.356
Octene	6.561	0.339
Octane	6.789	0.54
Nonane	9.704	0.644
1-Decene	12.615	0.381
Decane	12.896	0.456
Heptanoic acid	14.846	0.355
1-Undecene	15.824	0.651
Undecane	16.088	0.669
5-Undecene	16.223	0.434
4-Undecene	16.533	0.173
Octanoic acid	17.934	0.79
1-Dodecene	18.918	0.88
Dodecane	19.160	1.026
Nonanoic acid	20.863	0.914
1-Tridecene	21.856	1.612
Tridecane	22.079	2.337
n-Decanoic acid	23.706	5.855
1-tetradecene	24.630	2.507
Tetradecane	24.833	2.781
1-pentadecene	27.251	2.531
Pentadecane	27.432	7.047
Cetene	29.753	2.606
Hexadecane	29.934	2.638
8-Heptadecene	32.018	1.613
8-Heptadecene	32.110	1.909
8-Heptadecene	32.274	1.572
Heptadecane	32.400	6
Tetradecanoic acid	33.432	4.275
2-Heptadecanone	36.521	1.819
n-Hexadecanoic acid	37.967	16.225
n-Hexadecanoic acid	38.106	0.762
2-Nonadecanone	42.882	1.264
Oleic Acid	44.115	2.597
Octadecanoic acid, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl ester	44.591	3.625
Cyclotetracosane	48.749	3.889
Cyclotetracosane	48.839	6.957
11-Hexacosyne	52.502	2.305
9-Hexacosene	52.883	2.795
9-Hexacosene	52.988	3.537

Table S10. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 30 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
1-Heptene	4.343	0.973
Heptane	4.502	1.107
Octene	6.563	1.227
Octane	6.790	1.714
1-Nonene	9.442	1.403
Nonane	9.708	2.096
1-Decene	12.619	1.796
Decane	12.892	1.98
1-Undecene	15.820	2.559
Undecane	16.083	2.628
1-Dodecene	18.918	3.028
Dodecane	19.160	3.903
1-Tridecene	21.852	5.274
Tridecane	22.080	5.715
1-tetradecene	24.631	5.945
Tetradecane	24.833	7.512
1-pentadecene	27.250	7.09
Pentadecane	27.434	9.89
Cetene	29.750	5.955
Hexadecane	29.934	6.76
8-Heptadecene	32.277	4.622
Heptadecane	32.398	7.763
Octadecane	34.226	0.938
2-Heptadecanone	36.514	4.268
2-Nonadecanone	42.874	3.855

Table S11. Chemical composition of WAF bio-oil at 500 °C and 40 minutes of reaction time.

Chemical Compound	Retention Time (min)	area.%
Cyclopentene, 1-methyl-	3.782	0.251
Benzene	3.984	0.633
1-Heptene	4.342	1.844
Heptane	4.501	1.345
Octene	6.562	2.252
Octane	6.792	2.146
1-Nonene	9.439	2.629
Nonane	9.709	2.624
1-Decene	12.613	3.407
Decane	12.891	2.475
1-Undecene	15.820	3.987
Undecane	16.082	3.121
1-Dodecene	18.914	4.361
Dodecane	19.158	3.919
1-Tridecene	21.857	5.569
Tridecane	22.076	5.131
1-tetradecene	24.628	6.18
Tetradecane	24.833	6.166
1-pentadecene	27.249	6.987
Pentadecane	27.432	7.548
Cetene	29.749	5.046
Hexadecane	29.934	5.501
8-Heptadecene	32.273	4.437
Heptadecane	32.397	5.716
Octadecane	34.227	1.097
2-Heptadecanone	36.510	2.903
2-Nonadecanone	42.877	2.726

REFERÊNCIAS

1. Albernaz, C.A. V Método Simplificado de Retroanálise de Módulos de Resiliência de Pavimentos Flexíveis a Partir Da Bacia de Deflexão. *Rio de Janeiro, COPPE–UFRJ* **1997**.
2. Lin, J.-R.; Lian, H.; Chen, J.; Yen, T.F. Morphological Size of Asphaltene Micelles in Asphalt and Heavy Residue. *Particle Technology and Surface Phenomena in Minerals and Petroleum* **1991**, 23–30.
3. Soares, J.B.; Leite, L.F.M.; Motta, L.M.G. da; Branco, J.V.C. O Efeito Da Consistência Do CAP No Teor Ótimo e Nas Propriedades Das Misturas Asfálticas.; 1999.
4. Bernucci, L.L.B.; Motta, L.M.G. da; Ceratti, J.A.P.; Soares, J.B. Pavimentação Asfáltica: Formação Básica Para Engenheiros 2008.
5. Ceratti, J.A.P.; de Reis, R.M.M. *Manual de Microrrevestimento Asfáltico a Frio*; Oficina de Textos, 2011;
6. Juliano Gewehr Asfalto de Qualidade. *Tratamento Superficial e Microrrevestimento* 2018.
7. ANP Despacho 350 2015 Da ANP - Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR. *Agência Nacional do Petróleo* 2015.
8. HISTORY MAGAZINE The History of Kerosene 2018.
9. BETAEQ Querosene: O Que é, Composição, Usos, Precauções - Mundo Educação 2018.
10. ANP Diretoria Da ANP Aprova Especificações Do Diesel Verde — Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2022.
11. Geris, R.; Santos, N.A.C. dos; Amaral, B.A.; Maia, I. de S.; Castro, V.D.; Carvalho, J.R.M. Biodiesel de Soja: Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Quim Nova* **2007**, 30, 1369–1373.
12. Quirino, R.L. Estudo Do Efeito Da Presença de Alumina Dopada Com TiO₂ e ZrO₂ No Craqueamento Do Óleo de Soja. **2015**.
13. Chang, C.-C.; Wan, S.-W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Ind Eng Chem* **1947**, 39, 1543–1548.
14. DNIT 095/2006 - EM Especificação de Material - Cimentos Asfálticos de Petróleo. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes - DNIT* 2006.
15. Bitumen, S. *The Shell Bitumen Handbook*; Shell Bitumen UK, 1990;
16. DNIT 129/2011 - EM Especificação de Material - Cimento Asfáltico de Petróleo Modificado Por Polímero Elastomérico. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes* 2011.

17. DNIT 165/2013 - EM Especificação de Material - Emulsões Asfálticas Para Pavimentação. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes* 2013.
18. DNER 363/97 Especificação de Material – Asfáltos Diluídos Tipo Cura Média. *Departamento de Nacional de Estradas e Rodagem* 1997.
19. DNER-EM 362/97 Especificação de Material - Asfáltos Diluídos Tipo Cura Rápida. *Departamento Nacional de Estradas de Rodagem* 1997.
20. CNA - Querosene Apache Available online: <https://www.cna.ind.br/produto/apache/querosene> (accessed on 12 February 2024).
21. Cbaa – Centro Tecnológico Cbaa Available online: <https://cbaa-asfaltos.com.br/centro-tecnologico/> (accessed on 12 February 2024).
22. Godoi, L. de Estudo Do Comportamento Dos Ligantes Asfálticos Utilizados Na Imprimação Asfáltica Relacionados à Emissão de VOC's. **2011**.
23. Reis, R.M.M.; Ceratti, J.A.P. *Manual Básico de Emulsões Asfálticas*; Rafael M. Martins de Reis Luiz Henrique Teixeira Rômulo Constantino Wander Omena, Ed.; 2ª Edição.; Oficina de Textos: Rio de Janeiro, 2011;
24. Lackey, K.R.; Alcorn, I.I.J.R. Biodiesel Cutback Asphalt and Asphalt Emulsion 2004.
25. Fini, E.H.; Kalberer, E.W.; Shahbazi, A.; Basti, M.; You, Z.; Ozer, H.; Aurangzeb, Q. Chemical Characterization of Biobinder from Swine Manure: Sustainable Modifier for Asphalt Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2011**, 23, 1506–1513.
26. TRINDADE, S.D.O.S. UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA COMO DILUENTE ASFÁLTICO: UMA CONTRIBUIÇÃO À IMPRIMAÇÃO BETUMINOSA DE SOLOS LATERÍCOS, Universidade Federal do Pará: Belém, 2017.
27. VALENTE, A.L. INCORPORAÇÃO DO DERIVADO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA A PRODUÇÃO DE ASFALTO DILUÍDO APLICADO À IMPRIMAÇÃO ASFÁLTICA EM SOLOS LATERÍCOS. Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ: Belém, 2018.
28. Almeida, F.D. de; Barroso, S.H. de A.; Carvalho, L.M. de; Nascimento, P.C. do; Nascimento, L.A.H. do; Cravo, M.C. Hierarquização de Melhores Ligantes a Serem Aplicados Na Imprimação Betuminosa de Rodovias Em Função de Características Tecnológicas e Ambientais. **2022**.
29. Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F. de F.; Ribeiro, H.J. da S.; Dos Santos, W.G.; Pereira, L.M.; Pereira, A.M.; Moraes, N.L.; Assunção, F.P. da C.; da Mota, S.A.P.; et al. Catalytic

- Upgrading of Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Carbon Pellets into Hydrocarbons-like Fuels in a Two-Stage Reactor: Analysis of Hydrocarbons Composition and Physical-Chemistry Properties. *Energies (Basel)* **2022**, *15*, 4587, doi:10.3390/EN15134587/S1.
30. FERTILI Conheça O Mercado Do Sebo Bovino Available online: <https://fertili.com.br/o-mercado-do-sebo-bovino> (accessed on 11 February 2024).
 31. DNER-ME 151/94 Método de Ensaio – Determinação Da Viscosidade Cinemática. *Departamento de Nacional de Estradas e Rodagem* 1994.
 32. DNER-ME 004/94 Método de Ensaio – Determinação Da Viscosidade Saybolt-Furol de Materiais Betuminosos a Alta Temperatura. *Departamento de Nacional de Estradas e Rodagem* 1994.
 33. NBR 5765/04 Determinação Do Ponto de Fulgor – Vaso Aberto Tag. *Associação Brasileira de Normas Técnicas* 2004.
 34. ME-59/03 Métodos de Ensaio Para Pavimentação – Determinação Da Penetração Da Imprimação Betuminosa Em Solos Compactados Com Equipamento Miniatura. *Secretaria de Serviços Públicos da Prefeitura do Recife* 2003.
 35. MEDINA, J. Mecânica Dos Pavimentos. 1ª Edição, 380 p. *Rio de Janeiro-RJ, Editora UFRJ* **1997**.
 36. Girdler, R.B. Constitution of Asphaltenes and Related Studies. In Proceedings of the Assoc Asphalt Paving Technol Proc; 1965.
 37. Robertson, R.E.; Branthaver, J.F.; Plancher, H.; Duvall, J.J.; Ensley, E.K.; Harnsberger, P.M.; Petersen, J. *Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance*; 1991;
 38. de Petróleo, I.B. *Informações Básicas Sobre Materiais Asfálticos*; 1978;
 39. DNER-ME 003/94 Material Betuminoso - Determinação Da Penetração. *Departamento Nacional de Estradas de Rodagem* 1999.
 40. DNIT 131/2010 - ME Método de Ensaio - Materiais Asfálticos - Determinação Do Ponto de Amolecimento - Método Do Anel e Bola 2010.
 41. DNIT 130/2010 - ME Método de Ensaio - Determinação Da Recuperação Elástica de Materiais Asfálticos Pelo Ductilômetro. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes* 2010.
 42. DNIT 031/2006 - ES Pavimentos Flexíveis - Concreto Asfáltico - Especificação de Serviço. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes* 2006.

43. Laurance, B. Global 'roadmap' shows Where to Put Roads without Costing the Earth. *The Conversation* **2014**, 28.
44. Rauber, A.C.C.; Cassanego, M.L.; da Silva, R.F. Diagnóstico de Impactos Ambientais Causado Por Usina de Asfalto. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas* **2004**, 5, 97–106.
45. Thives, L.P.; Ghisi, E. Asphalt Mixtures Emission and Energy Consumption: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 72, 473–484.
46. Kriech, A.J.; Osborn, L. V; Trumbore, D.C.; Kurek, J.T.; Wissel, H.L.; Rosinski, K.D. Evaluation of Worker Exposure to Asphalt Roofing Fumes: Influence of Work Practices and Materials. *J Occup Environ Hyg* **2004**, 1, 88–98.
47. Leite, L.; Chacur, M.; Nascimento, L.A.; Cravo, M.C.; Martins, A.T. The Use of Vegetal Products as Asphalt Cement Modifiers. In Proceedings of the 5th Euroasphalt & Eurobitume Congress, Istanbul; 2012.
48. Oda, S.; Edel, G.; Fernandes Júnior, J.L. Primeiro Trecho Experimental Urbano de SMA Com Asfalto-Borracha Sem Fibras: Projeto, Construção e Avaliação. *Revista Minerva* **2005**, 2, 203–216.
49. DNIT 111/2009 - EM Pavimentação Flexível - Cimento Asfáltico Modificado Por Borracha de Pneus Inservíveis Pelo Processo via Úmida, Do Tipo “Terminal Blending” - Especificação de Material. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes* 2009.
50. MacKenzie, K.A. Abraham Gesner, MD, Surgeon Geologist, 1797-1864. *Can Med Assoc J* **1948**, 59, 384.
51. Moratto, J. Combustível “Verde” Da Aviação: Alternativa Pode Baixar Emissões Em Até 80% 2023.
52. Nogueira, L.A.H.; MACEDO, I.C. Biocombustíveis. *Estudo da Dimensão Territorial do PPA: estudos prospectivos setoriais e temáticos: módulo* **2005**, 4, 3–87.
53. Santos, A.P.B.; Pinto, A.C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química nova na escola* **2009**, 31, 58–62.
54. BiodieselBr.com Biodiesel No Mundo | BiodieselBR.Com 2014.
55. Ferrari, R.A.; Oliveira, V. da S.; Scabio, A. Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão Em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo Em Gerador de Energia. *Quim Nova* **2005**, 28, 19–23.

56. Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P. Produção de Biocombustível Alternativo Ao Óleo Diesel Através Da Transesterificação de Óleo de Soja Usado Em Frituras. *Quim Nova* **2000**, *23*, 531–537.
57. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel, 1ª Edição. São Paulo: Edgard Blucher **2006**, 133.
58. Fernandes, R.K.M.; Pinto, J.M.B.; Medeiros, O.M. de; Pereira, C. de A. Biodiesel a Partir de Óleo Residual de Fritura: Alternativa Energética e Desenvolvimento Sócio-Ambiental. *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção* **2008**, *13*.
59. Long, F.; Liu, W.; Jiang, X.; Zhai, Q.; Cao, X.; Jiang, J.; Xu, J. State-of-the-Art Technologies for Biofuel Production from Triglycerides: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *148*, 111269.
60. Demirbas, A.; Bafail, A.; Ahmad, W.; Sheikh, M. Biodiesel Production from Non-Edible Plant Oils. *Energy Exploration & Exploitation* **2016**, *34*, 290–318.
61. Misra, R.D.; Murthy, M.S. Straight Vegetable Oils Usage in a Compression Ignition Engine—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 3005–3013.
62. Demirbas, M.F. Biorefineries for Biofuel Upgrading: A Critical Review. *Appl Energy* **2009**, *86*, S151–S161.
63. Agarwal, D.; Kumar, L.; Agarwal, A.K. Performance Evaluation of a Vegetable Oil Fuelled Compression Ignition Engine. *Renew Energy* **2008**, *33*, 1147–1156.
64. Calero, J.; Luna, D.; Sancho, E.D.; Luna, C.; Bautista, F.M.; Romero, A.A.; Posadillo, A.; Berbel, J.; Verdugo-Escamilla, C. An Overview on Glycerol-Free Processes for the Production of Renewable Liquid Biofuels, Applicable in Diesel Engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 1437–1452.
65. Banković-Ilić, I.B.; Stojković, I.J.; Stamenković, O.S.; Veljkovic, V.B.; Hung, Y.-T. Waste Animal Fats as Feedstocks for Biodiesel Production. *Renewable and sustainable energy reviews* **2014**, *32*, 238–254.
66. Ma, F.; Hanna, M.A. Biodiesel Production: A Review. *Bioresour Technol* **1999**, *70*, 1–15.
67. Xu, J.; Jiang, J.; Zhao, J. Thermochemical Conversion of Triglycerides for Production of Drop-in Liquid Fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 331–340.
68. Maschio, G.; Koufopoulos, C.; Lucchesi, A. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresour Technol*; (United Kingdom) **1992**, *42*.
69. Adebajo, A.O.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N. Production of Diesel-like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1735–1741.

70. Maher, K.D.; Bressler, D.C. Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals. *Bioresour Technol* **2007**, *98*, 2351–2368.
71. Salaheldeen, M.; Mariod, A.A.; Aroua, M.K.; Rahman, S.M.A.; Soudagar, M.E.M.; Fattah, I.M.R. Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production. *Catalysts* **2021**, *11*, 1121.
72. da Silva Almeida, H.; Corrêa, O.A.; Eid, J.G.; Ribeiro, H.J.; De Castro, D.A.R.; Pereira, M.S.; Pereira, L.M.; de Andrade Mâncio, A.; Santos, M.C.; da Silva Souza, J.A.; et al. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *J Anal Appl Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33.
73. Da Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; De Abreu, D.H.; Da Silva, M.S.; Dos Santos, W.G.; De Castro, D.A.R.; De Oliveira, R.M.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *J Anal Appl Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11.
74. Speight, J. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process and Performance*. **2008**.
75. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R. Transformação de Triglicérides Em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações Da Catálise Na Óleo-Química. *Quim Nova* **2007**, *30*, 667–676.
76. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, É.C. V; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *J Anal Appl Pyrolysis* **2004**, *71*, 987–996.
77. Prado, C.M.R.; Antoniosi Filho, N.R. Production and Characterization of the Biofuels Obtained by Thermal Cracking and Thermal Catalytic Cracking of Vegetable Oils. *J Anal Appl Pyrolysis* **2009**, *86*, 338–347.
78. Onay, O.; Koçkar, O.M. Fixed-Bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica Napus* L.). *Biomass Bioenergy* **2004**, *26*, 289–299.
79. dos Santos, W.G.; Junior, S.D.; Machado, N.T. A Reciclagem de Pneus Inservíveis No Brasil Nos Anos de 2009 a 2017. *Educamazônia-Educação, Sociedade e Meio Ambiente* **2020**, *25*, 572–584.
80. Lhamas, D.E.L. Estudo Do Processo de Craqueamento Termocatalítico Do Óleo de Palma (*Elaeis Guineensis*) e Do Óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.) Para Produção de Biocombustível. 2013. 216 f, Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais)–Universidade Federal do~..., 2013.

81. MOTA, S.A.P. Estudo Da Obtenção de Biocombustíveis a Partir Do Processo de Craqueamento Em Diferentes Escalas de Produção. *Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia)-Universidade Federal do Pará. Belém* **2012**.
82. DOS SANTOS, W.G. CRAQUEAMENTO TERMICO CATALÍTICO DE PNEUS INSERVÍVEIS. **2019**.
83. SANTOS, W.G. dos; others Craqueamento Termocatalítico Do Óleo de Fritura Residual. **2013**.
84. Santos, M.C.; others Estudo Do Processo de Craqueamento Termocatalítico Da Borra de Neutralização Do Óleo de Palma Para Produção de Biocombustível. **2015**.
85. Da Mota, S.A.P.; Mancio, A.A.; Lhamas, D.E.L.; De Abreu, D.H.; Da Silva, M.S.; Dos Santos, W.G.; De Castro, D.A.R.; De Oliveira, R.M.; Araújo, M.E.; Borges, L.E.P.; et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis Guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *J Anal Appl Pyrolysis* **2014**, *110*, 1–11.
86. ALMEIDA, H. da S.; others Produção de Biocombustíveis via Craqueamento Térmico-Catalítico de Resíduos Sólidos de Caixas de Gordura Com Carbonato de Sódio e Lama Vermelha Ativada Termicamente. **2015**.
87. PEREIRA, A.M.; others Estudo Do Processo de Craqueamento Térmico Catalítico Do Sebo Bovino Para Produção de Biocombustível. **2017**.
88. Alencar, J.; Alves, P.B.; Craveiro, A.A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. *J Agric Food Chem* **1983**, *31*, 1268–1270.
89. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. *J Am Oil Chem Soc* **1988**, *65*, 1781–1786.
90. Idem, R.O.; Katikaneni, S.P.R.; Bakhshi, N.N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1150–1162.
91. Fortes, I.C.P.; Baugh, P.J. Pyrolysis–GC/MS Studies of Vegetable Oils from Macauba Fruit. *J Anal Appl Pyrolysis* **2004**, *72*, 103–111.
92. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, É. CV; Rassi, FC; Mundim, KC; Rubim, JC; Suarez, PAZ Diesel-like Fuel Obtained by Pyrolysis of Vegetable Oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987–996.
93. Sadrameli, S.M.; Green, A.E.S. Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil. *J Anal Appl Pyrolysis* **2007**, *78*, 445–451.
94. 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. *Bioresour Technol* **2009**, *100*, 6570–6577.

95. Biswas, S.; Mohanty, P.; Sharma, D.K. Studies on Co-Cracking of Jatropha Oil with Bagasse to Obtain Liquid, Gaseous Product and Char. *Renew Energy* **2014**, *63*, 308–316.
96. Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y.; Sugano, M.; Hirano, K. Biodiesel Production from Waste Animal Fats Using Pyrolysis Method. *Fuel Processing Technology* **2012**, *94*, 47–52.
97. Pratt, L.M.; Kim, J.; Lo, H.-Y.; Xiao, D. Brown Grease Pyrolysis under Pressure: Extending the Range of Reaction Conditions and Hydrocarbon Product Distributions. *Fuel* **2021**, *289*, 119782.
98. Hassen-Trabelsi, A. Ben; Kraiem, T.; Naoui, S.; Belayouni, H. Pyrolysis of Waste Animal Fats in a Fixed-Bed Reactor: Production and Characterization of Bio-Oil and Bio-Char. *Waste management* **2014**, *34*, 210–218.
99. Ikura, M.; Kouchachvili, L.; Caravaggio, G. Production of Biodiesel from Waste Fat and Grease. In Proceedings of the Proceedings of the world scientific and engineering academy and society (WSEAS) international conference on renewable energy sources; 2007; pp. 14–16.
100. Maher, K.D.; Kirkwood, K.M.; Gray, M.R.; Bressler, D.C. Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid. *Ind Eng Chem Res* **2008**, *47*, 5328–5336.
101. 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. *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 6157–6162.
102. Wiggers, V.R.; Wisniewski Jr, A.; Madureira, L.A.S.; Barros, A.A.C.; Meier, H.F. Biofuels from Waste Fish Oil Pyrolysis: Continuous Production in a Pilot Plant. *Fuel* **2009**, *88*, 2135–2141.
103. Reza, M.S.; Azad, A.K.; Abu Bakar, M.S.; Karim, M.R.; Sharifpur, M.; Taweekun, J. Evaluation of Thermochemical Characteristics and Pyrolysis of Fish Processing Waste for Renewable Energy Feedstock. *Sustainability* **2022**, *14*, 1203.
104. Smith, J.; Garcia-Perez, M.; Das, K.C. Producing Fuel and Specialty Chemicals from the Slow Pyrolysis of Poultry DAF Skimmings. *J Anal Appl Pyrolysis* **2009**, *86*, 115–121.
105. Chiarello, L.M.; Porto, T.G.; Wienhage, G.H.; Botton, V.; Wiggers, V.R. Pyrolysis of Triglycerides for Fuels and Chemical Production. *Handbook of Biomass Valorization for Industrial Applications* **2022**, 107–128.
106. Banchapattanasakda, W.; Asavatesanupap, C.; Santikunaporn, M. Conversion of Waste Cooking Oil into Bio-Fuel via Pyrolysis Using Activated Carbon as a Catalyst. *Molecules* **2023**, *28*, 3590.

107. Buyang, Y.; Nugraha, R.E.; Holilah, H.; Bahruji, H.; Suprpto, S.; Jalil, A.A.; Muryani, M.; Prasetyoko, D. Dolomite Catalyst for Fast Pyrolysis of Waste Cooking Oil into Hydrocarbon Fuel. *S Afr J Chem Eng* **2023**, *45*, 60–72.
108. Wang, S.; Yuan, C.; Esakkimuthu, S.; Xu, L.; Cao, B.; Abomohra, A.E.-F.; Qian, L.; Liu, L.; Hu, Y. Catalytic Pyrolysis of Waste Clay Oil to Produce High Quality Biofuel. *J Anal Appl Pyrolysis* **2019**, *141*, 104633.
109. Chang, C.-C.; Wan, S.-W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Ind Eng Chem* **1947**, *39*, 1543–1548.
110. Hussain, Z.; Naz, H.; Rafique, M.; Gulab, H.; Naz, M.Y.; Sulaiman, S.A.; Khan, K.M. Conversion of Spent Fat Oil into Liquid and Gaseous Fuels through Clinker Catalyzed Pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2019**, *36*, 949–957.
111. Ribeiro, H.J. da S.; Ferreira, A.C.; Ferreira, C.C.; Pereira, L.M.; Santos, M.C.; Guerreiro, L.H.H.; Assunção, F.P. da C.; Da Mota, S.A.P.; Castro, D.A.R. de; Duvoisin Jr, S.; et al. Depolymerization of PMMA-Based Dental Resin Scraps on Different Production Scales. *Energies (Basel)* **2024**, *17*, 1196.
112. Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; de Freitas Costa, A.F.; da Silva Ribeiro, H.J.; Santos, M.C.; Moraes, N.L.; Costa, Y.S.; Baia, A.C.F.; Mendonça, N.M.; da Mota, S.A.P.; et al. Improving Fuel Properties and Hydrocarbon Content from Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Red Mud Pellets in Two-Stage Reactor: Optimization of Reaction Time and Catalyst Content. *Energies (Basel)* **2022**, *15*, 5595.
113. Chang, J.-S.; Cheng, J.-C.; Ling, T.-R.; Chern, J.-M.; Wang, G.-B.; Chou, T.-C.; Kuo, C.-T. Low Acid Value Bio-Gasoline and Bio-Diesel Made from Waste Cooking Oils Using a Fast Pyrolysis Process. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2017**, *73*, 1–11.
114. Amaral, S. da C. Estudo de Misturas Laterita-Asfalto Da Região Metropolitana de Belém-PA Para Revestimentos de Pavimento., Universidade de São Paulo, 2004.
115. ARAÚJO, C.B.C. de; DANTAS, S. Caracterização de Solos Lateríticos Para Utilização Em Pavimentos de Baixo Custo Na Cidade de Canindé/CE. In Proceedings of the XVII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, COBRAMSEG, Goiânia; 2014.
116. de Castro, D.A.; da Silva Ribeiro, H.J.; Hamoy Guerreiro, L.H.; Pinto Bernar, L.; Jonatan Bremer, S.; Costa Santo, M.; da Silva Almeida, H.; Duvoisin Jr, S.; Pizarro Borges, L.E.; Teixeira Machado, N. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açai (*Euterpe Oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies (Basel)* **2021**, *14*, 3713.

117. DNER-ME 258/94 Método de Ensaio – Solos Compactados Em Equipamento Miniatura – Mini-MCV. *Departamento de Nacional de Estradas e Rodagem* 1994.
118. DNER-ME 228/94 Norma Rodoviária. Método de Ensaio – Solos – Compactação Em Equipamento Miniatura. *Departamento de Nacional de Estradas e Rodagem* 1994.