



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAIO CAMPOS FERREIRA

ESTUDO SISTEMÁTICO DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO E
DESACIDIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES DE GASOLINA VERDE, QUEROSENE
VERDE E DIESEL VERDE VIA DESTILAÇÃO FRACIONADA

BELÉM

2016

CAIO CAMPOS FERREIRA

ESTUDO SISTEMÁTICO DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO E DESACIDIFICAÇÃO
DAS FRAÇÕES DE GASOLINA VERDE, QUEROSENE VERDE E DIESEL VERDE VIA
DESTILAÇÃO FRACIONADA

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Instituto de Tecnologia da
Universidade Federal do Pará como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia Química.**

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Seção de Engenharia Química-IME/RJ)

BELÉM
2016

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

Campos Ferreira, Caio, 1987-

Estudo sistemático do processo para obtenção e
desacidificação das frações de gasolina verde, querosene
verde e diesel verde via destilação fracionada / Caio
Campos Ferreira. - 2016.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Belém, 2016.

1. Biocombustíveis. 2. Destilação. 3.
Craqueamento catalítico. 4. Óleo de palmeira. I.
Título.

CDD 22. ed. 662.88

CAIO CAMPOS FERREIRA

ESTUDO SISTEMÁTICO DO PROCESSO PARA OBTENÇÃO E DESACIDIFICAÇÃO
DAS FRAÇÕES DE GASOLINA VERDE, QUEROSENE VERDE E DIESEL VERDE VIA
DESTILAÇÃO FRACIONADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Instituto de Tecnologia da
Universidade Federal do Pará como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia Química.

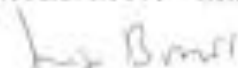
DATA DA AVALIAÇÃO 21 / 08 / 16

CONCEITO _____

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. - Ing. Nélito Teixeira Machado
(FEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Seção de Engenharia Química-IME-RJ – Co-Orientador)



Prof.^a. Dr.^a. Marilena Emmi Araújo
(PPGEQ/UFPA - Membro Interno)



Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(UFPA - Membro Externo)

DEDICATÓRIA

Eu dedico o término deste trabalho aos meus pais, José Alves e Rosilda Campos pelo apoio e dedicação a mim fornecidos. À minha família e amigos, pois sempre estiveram comigo e ajudaram em momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus pela força que nos dá quando mais precisamos.

Aos meus pais pela oportunidade que me deram de exclusivamente me dedicar aos estudos. Pelo apoio em deixarem que eu escolhesse meus caminhos e sonhos.

Minha avó, dona Francisca pela paz e tranquilidade que sua casa sempre me proporcionou.

Aos meus tios que em horas difíceis sempre estavam lá para conversar de uma maneira bem brincalhona e divertida, mas não deixando de falar a verdade sempre que possível.

Aos meus amigos de infância que até hoje mantemos contatos e jogamos aquela bola para descontrair e esquecer um pouco dos problemas sempre lembrando outrora.

Aqueles grandes amigos que fizemos ao longo da vida como Daniel Pedro, Kirk Russo e Raphael “prego”. A distância não é nada perto da amizade e carinho que temos uns pelos outros.

A todos os meus colegas do curso de graduação, em especial aos colegas George Gibson, Haroldo de Brito, Jorge Albert, Darllan do Rosário, Wagner Reis e Lucas Bernard, Elenilson Tavares, Rafael Martins, Onésimo Amorim e Aline Lobato.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nélío Teixeira Machado, pela orientação, apoio e pelos conhecimentos transmitidos, além da oportunidade concedida.

Ao também orientador, professor Luiz Borges, pelos conhecimentos transmitidos durante o período em que estive em seu laboratório, pela paciência, confiança e atenção.

Eu agradeço a Dr^a. Eng^a Andreia de Andrede Mancio, quem idealizou a temática e que não mediu esforços para colocá-la em prática, mesmo diante de todos os obstáculos que encontramos. Obrigada pelo incentivo e por todos os ensinamentos repassados.

Aos colegas alunos de graduação, mestrado e doutorado do laboratório THERMTEK (UFPA) pela convivência, companheirismo, troca de conhecimentos e por a ajuda nas análises experimentais, em especial Ingrid Vasconcelos, Helton, Helena e Mário.

Aos amigos do IME, em especial a M.Sc. Eng^a Química Marcilene Silva Pereira.

Por fim, agradeço aos colegas da Usina e de todas às pessoas que contribuíram para realização deste trabalho, em especial José Nanhum e José Ribamar.

“A única coisa que se coloca entre um homem e o que ele quer na vida é normalmente meramente à vontade de tentar e a fé para acreditar que aquilo é possível”.

Richard M. Devos

“Aprendi que não posso exigir o amor de ninguém... Posso apenas dar boas razões para que gostem de mim... E ter paciência para que a vida faça o resto...”

William Shakespeare

RESUMO

Neste trabalho, objetiva-se investigar o fracionamento e a desacidificação do produto líquido orgânico (PLO) na qualidade das frações destiladas em Escala de Bancada e na Unidade Piloto; Ademais, na Escala de Bancada estudou-se o efeito da Destilação com e sem refluxo, além de variar a altura da coluna do tipo Vigreux, a qual foi de dez (10), trinta (30) e cinquenta (50) centímetros. Primeiramente, para produção do PLO foi realizado o Craqueamento Termocatalítico na Unidade Piloto, para isso, utilizou-se como matéria prima o óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) e o catalisador Na_2CO_3 , em diferentes porcentagens (5, 10 e 15%). Em seguida, o PLO foi fracionado em Escala de Bancada e Piloto, segundo as faixas de corte estabelecidas por Thomas *et al.* (2001). As frações destiladas e os PLO's foram submetidos às análises Físico-químicas, análises de Espectrometria na Região do Infravermelho (FT-IR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa Associada a Espectro de Massa (GC-MS). De uma forma geral, os experimentos oriundos do Craqueamento Termocatalítico com 15% de Na_2CO_3 apresentaram os melhores resultados tanto nos parâmetros operacionais quanto nas qualidades das análises Físico-químicas e de composição, cujos rendimentos variaram 62,6% a 80,9% (m./m.) e 71,7% a 89,4 % (m./m.) para as destilações em bancada sem e com refluxo, respectivamente. Pode-se dizer que o refluxo na destilação fracionada em bancada foi essencial para um melhor refino das frações, haja vista que a maioria das análises Físico-químicas se encontra dentro do limite das especificações da ANP, como a Densidade e a Viscosidade. A variação do tamanho da coluna Vigreux na escala de bancada com/sem refluxo, do ponto de vista macro, não representa mudanças significativas em benefício na produção/qualidade das frações destiladas. Para as experiências de destilação na escala piloto, os valores de acidez da gasolina verde, querosene verde, diesel verde obtiveram os melhores resultados, os quais foram 0,33, 0,42, e 0,34 mg de KOH / g, respectivamente. Ademais, a destilação na Unidade Piloto obteve resultados satisfatórios, pois as análises de FT-IR e GC-MS evidenciaram a presença de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e olefínicos; com porcentagens em hidrocarbonetos de 83,95%, 93,63% e 100% para Gasolina verde, Querosene verde e Diesel verde, respectivamente, o que ratifica que o refino através da operação de destilação contribui satisfatoriamente na separação e pureza do produto líquido orgânico.

Palavras - Chaves: Destilação fracionada; Craqueamento Termocatalítico; Óleo de Palma.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the fractionation and deacidification of organic liquid product (PLO) as the distilled fractions in Bench Scale and Pilot Unit; moreover, in the bench scale we studied the effect distillation with or without reflux, and vary the size of the Vigreux type column, which was ten (10), thirty (30) and fifty (50) centimeters. First, for the production of PLO was performed cracking catalyst term in Pilot Unit, for it, was used as raw material oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq) and Na_2CO_3 catalyst, of which percentage varied at 5, 10 and 15%. Then, the PLO was fractionated into bench and pilot scale, in the cutting bands established by Thomas et al. Distilled fractions and the PLO's were submitted to physical and chemical analysis, FT-IR, NMR and GC-MS. In a general way, those from experiments the catalytic cracking term with 15% Na_2CO_3 showed the best results in both operating parameters and the qualities of physical-chemical analysis and composition, whose incomes range 62.6% to 80,9mm.) and 71.7% to 89.4% (wt.) for distillations bench with and without reflux, respectively. It can be said that the reflux in the fractional distillation bench was essential to a better refining fractions, given that most of the physico-chemical analysis is within the limits of the ANP specifications, as the density and viscosity. The variation of the size of the Vigreux column in bench scale with / without reflux, macro point of view, does not change or improves the refining of distilled fractions, that is, its variation does not represent significant changes in effective production / quality of distilled fractions. For the distillation experiments in pilot scale, acidity values of green gasoline, kerosene green, green diesel obtained the best results which were 0.33, 0.42, and 0.34 mg KOH / g, respectively. Moreover, distillation in the Pilot Unit obtained excellent results, as the analysis of FT-IR and GC-MS showed the presence of paraffinic, naphthenic and olefinic hydrocarbons; with hydrocarbon percentages of 83.95%, 93.63% and 100% to green gasoline, green kerosene and green diesel, respectively, which confirms that the refining through distillation operation satisfactorily contributes to the separation and purity of the organic liquid product.

Key - words: Fractional Distillation; cracking catalyst term; Palm Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula do triglicerídeo.....	34
Figura 2 - Óleo de Palma.....	36
Figura 3 - Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.	44
Figura 4 – Carbonato de Sódio.....	57
Figura 5 - Coluna de destilação.	59
Figura 6 - Coluna <i>Vigreux</i>	62
Figura 7 – Fluxograma do planejamento experimental.	67
Figura 8 - Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA.....	70
Figura 9 - Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.....	71
Figura 10 – Processos de Separação: (a) Decantação e (b) Filtração do PLO.	72
Figura 11 - Aparato experimental de destilação.....	74
Figura 12 - Frações destiladas na faixa de corte: (a) Gasolina, (b) Querosene, (c) Diesel Leve e (d) Diesel Pesado.	74
Figura 13 – (a) Dedo do condensador usado no fracionamento com refluxo; (b) Suporte que conecta a coluna, condensador e o vaso coletor.	76
Figura 14 - Aparato experimental de destilação com refluxo.	77
Figura 15 - Unidade de Destilação Piloto.....	78
Figura 16 - Viscosímetro Cannon-Fenske.....	80
Figura 17 - Aparato experimental para a determinação do índice de saponificação.....	81
Figura 18 - Refratômetro de Abbé.....	83
Figura 19 - Análise de corrosividade em lâmina de cobre.	84
Figura 20 - Análise do ponto de fulgor	85
Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3).	87
Figura 22 – Gráfico da temperatura inicial de craqueamento em função do catalisador.	89
Figura 23 – Gráfico do tempo de craqueamento em função do catalisador.	89
Figura 24 – Gráfico da Densidade dos PLO'S	92
Figura 25 – Gráfico da Viscosidade Cinemática dos PLO'S	93
Figura 26 - Gráfico do índice de Acidez dos PLO'S.....	94
Figura 27 - Gráfico do índice de Saponificação dos PLO'S	95
Figura 28 - Espectros do PLO com 5, 10 e 15% de Na_2CO_3	96
Figura 29 – Gráfico da distribuição de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados presentes no PLO em função do catalisador.....	100
Figura 30 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 10 cm em função da porcentagem do catalisador.....	103
Figura 31 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm em função da porcentagem do catalisador.....	105
Figura 32 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm em função da porcentagem do catalisador.....	107
Figura 33 – Gráfico dos tempos totais para as destilações fracionadas sem refluxo dos PLO'S com 5,10 e 15% de Na_2CO_3 na escala de bancada, em função do tamanho da coluna <i>Vigreux</i> (10, 30 e 50 cm).	108
Figura 34 - Espectros de FT-IR da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i>	116
Figura 35 - Espectros de FT-IR da faixa do querosene verde (175-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i>	118

Figura 36 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel Leve Verde (235-305°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> .	120
Figura 37 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> .	122
Figura 38 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 10 cm em função da porcentagem do catalisador.	126
Figura 39 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm em função da porcentagem do catalisador.	129
Figura 40 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm em função da porcentagem do catalisador.	131
Figura 41 - Espectros de FT-IR da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> .	137
Figura 42 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina verde do experimento 2 (10% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	139
Figura 43 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina verde do experimento 2 (10% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	140
Figura 44 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	142
Figura 45 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	143
Figura 46 - Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	145
Figura 47 - Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	146
Figura 48 - Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	148
Figura 49 - Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.	149
Figura 50 - Densidade das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde produzida via destilação fracionada do PLO em escala de bancada obtido a 450 ° C e 1,0 atmosfera, com 15% de Na_2CO_3 , com e sem refluxo, utilizando colunas de diferentes alturas (L1 = 10 cm, L2 = 30 cm, L3 = 50 cm), e na unidade piloto com coluna de destilação de 100 cm.	151
Figura 51 - Espectros de FT-IR das frações Gasolina verde (40-175°C), Querosene Verde (175-235°C) e Diesel verde (235-280°C) do Experimento 3 em escala piloto.	155
Figura 52 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzida na Unidade de Destilação Piloto.	157
Figura 53 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzida na Unidade de Destilação Piloto.	158
Figura 54 - Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.	160

Figura 55 - Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.	161
Figura 56 - Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.	163
Figura 57 - Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto..	164
Figura 58 - Cromatograma da fração da gasolina verde obtida em escala piloto do PLO do Experimento 3.	166
Figura 59 - Cromatograma da fração do querosene verde obtido em escala piloto do PLO do Experimento 3.	169
Figura 60 - Cromatograma da fração do diesel verde obtido em escala piloto do PLO do Experimento 3.	172

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru (% em massa)	23
Tabela 2 – Derivados de petróleo	25
Tabela 3 - Especificações para a gasolina.	27
Tabela 4 - Composição do QAV.	28
Tabela 5 - Especificações para o Querosene de aviação.	29
Tabela 6 - Composição do óleo diesel.	30
Tabela 7 - Especificações para o óleo diesel.	32
Tabela 8 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.....	34
Tabela 9 - Características de culturas oleaginosas no Brasil.....	37
Tabela 10 - Composição do óleo de palma bruto.	38
Tabela 11 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma bruto	39
Tabela 12 - Propriedades físico-químicas do óleo de palma	39
Tabela 13 - Propriedades físico-químicas das frações obtidas no processo de craqueamento térmico.	46
Tabela 14 - Propriedades dos Bio-óleos	54
Tabela 15 - Distribuição global do produto a 420 °C (% em peso)	56
Tabela 16 - Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na ₂ CO ₃	56
Tabela 17 – Propriedades físico-químicos do Diesel Verde (235–305 °C) obtido através do fracionamento do produto produzido no craqueamento termocatalítico do óleo de palma a 20%.....	65
Tabela 18 - Análise química composicional da Fração de 235 - 305 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.	65
Tabela 19 - Composição dos compostos presentes no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.	66
Tabela 20 - Composição dos compostos presentes na faixa do querosene da destilação em bancada do PLO.	66
Tabela 21 - Espectrometria por Fluorescência de Raio-X do carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃) ...	87
Tabela 22 - Parâmetros do processo de craqueamento termocatalítico	88
Tabela 23 - Conversão e rendimento dos produtos do craqueamento termocatalítico do óleo de palma, utilizando o Na ₂ CO ₃ como catalisador.....	90
Tabela 24 - Resultados das análises físico-químicas obtidas para o PLO.....	91
Tabela 25 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 5% de Na ₂ CO ₃	97
Tabela 26 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 10% de Na ₂ CO ₃	98
Tabela 27 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 15% de Na ₂ CO ₃	99
Tabela 28 – Composição química dos hidrocarbonetos presente no PLO	101
Tabela 29 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 10 cm.	102
Tabela 30 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm.	104
Tabela 31 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm.	106

Tabela 32 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina verde (40 – 175°C).	109
Tabela 33 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do querosene verde (175 – 235°C).	110
Tabela 34 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel leve verde (235 – 305°C).	111
Tabela 35 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel pesado verde (305 – 400°C).	112
Tabela 36 – Identificação das bandas da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> em escala de bancada.....	117
Tabela 37 - Identificação das bandas da faixa da querosene verde (175°C-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> em escala de bancada.	119
Tabela 38 - Identificação das bandas da faixa da Diesel leve verde (235-305°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> em escala de bancada.	121
Tabela 39 - Identificação das bandas da faixa da Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> em escala de bancada.	123
Tabela 40 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 10 cm.....	124
Tabela 41 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 30 cm.	127
Tabela 42 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃ , utilizando coluna <i>Vigreux</i> de 50 cm.....	129
Tabela 43 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina verde (40 – 175°C).	132
Tabela 44 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do querosene verde (175 – 235°C).	133
Tabela 45 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel leve verde (235 – 305°C).	134
Tabela 46 – Identificação das bandas da faixa da querosene verde (175°C-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna <i>Vigreux</i> em escala de bancada com refluxo.....	138
Tabela 47 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 2 e altura da coluna <i>Vigreux</i> com 30 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.	141
Tabela 48 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 3 e altura da coluna <i>Vigreux</i> com 50 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.	144
Tabela 49 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde	147
Tabela 50 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde	150
Tabela 51 - Parâmetros operacionais da destilação fracionada em escala piloto do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e 15% de Na ₂ CO ₃	152

Tabela 52 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas da coluna piloto oriundo do craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 15% de Na ₂ CO ₃	153
Tabela 53 - Identificação das bandas das frações Gasolina verde (40-175°C), Querosene Verde (175-235°C) e Diesel verde (235-280°C) do Experimento 3 em escala piloto.	156
Tabela 54 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 3 produzida na Unidade de Destilação Piloto.....	159
Tabela 55 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde	162
Tabela 56 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde	165
Tabela 57 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa da gasolina verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.	167
Tabela 58 – Composição química dos compostos presentes na faixa da gasolina verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).	168
Tabela 59 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do querosene verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.	170
Tabela 60 - Composição química dos compostos presentes na faixa do querosene verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).	171
Tabela 61 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.	173
Tabela 62 - Composição química dos compostos presentes na faixa do diesel verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).	174

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society.
ASTM	American Standar Test Methods.
CTC	Craqueamento Térmico Catalítico
CG-MS	Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa
EXP 1	Experimento realizado com 5 % de carbonato de sódio
EXP 2	Experimento realizado com 10 % de carbonato de sódio
EXP 3	Experimento realizado com 15 % de carbonato de sódio
HZSM-5	Zeólita ácida.
IME	Instituto Militar de Engenharia
IV	Infravermelho
LEQ	Laboratório de Engenharia Química
MCM-41	Zeólita básica.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRG	Material Residual Gorduroso
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
PLO	Produto Líquido Orgânico
PLO's	Produtos Líquidos Orgânicos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN	Ressonância Nuclear Magnética
TGs	Triglicerídeos.
THERMTHEK	Laboratório de Processos de Separações Térmicas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. OBJETIVO GERAL	22
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. PETRÓLEO	23
3.1.1. Derivados do Petróleo	24
3.1.2. Propriedades Básicas de Alguns Derivados do Petróleo	25
3.1.2.1. Gasolina	25
3.1.2.2. Querosene	28
3.1.2.3. Diesel	29
3.2. ENERGIAS RENOVÁVEIS	33
3.2.1. Óleos Vegetais	33
3.2.1.1 Óleo de Palma (<i>Elaeis guineensis</i> , Jacq)	35
3.2.2. Biocombustível	40
3.2.2.1. Vantagens da utilização de biocombustíveis	40
3.2.2.2. Rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis	41
3.3. CRAQUEAMENTO DE TRIGLICERÍDEOS	42
3.3.1. Craqueamento Térmico (Pirólise) de Triglicerídeos	44
3.3.2. Craqueamento Termocatalítico de Triglicerídeos	47
3.3.2.1. Craqueamento termocatalítico do óleo de palma	49
3.3.3. Produto Líquido Orgânico	52
3.4. CATALISADORES	55
3.4.1. Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	57
3.5. DESTILAÇÃO	58
3.5.1. Tipos de Destilação	60
3.5.1.1. Destilação Instantânea de equilíbrio	60
3.5.1.2. Destilação simples ou diferencial	60
3.5.1.3. Destilação por arraste a vapor	61
3.5.1.4. Destilação fracionada	61
3.5.2. Destilação Aplicada ao Fracionamento do Produto Líquido Orgânico	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1. MATÉRIA PRIMA	68
4.2. REAGENTES QUÍMICOS	68
4.3. CATALISADOR	68

4.3.1. Espectrometria por Fluorescência de Raio-X	68
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4.4. OBTENÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO ATRAVÉS DO CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO	69
4.4.1. Pré-Tratamento do Produto Líquido Orgânico	72
4.5. DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO	72
4.5.1. Destilação em Escala de Bancada	72
4.5.2. Destilação com Refluxo em Escala de Bancada	75
4.5.3. Destilação em Escala Piloto	77
4.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS	78
4.6.1. Densidade	79
4.6.2. Índice de Acidez	79
4.6.3. Viscosidade	80
4.6.4. Índice de Saponificação	81
4.6.5. Índice de Refração	82
4.6.6. Corrosividade em Lâmina de Cobre	83
4.6.7. Ponto de Fulgor	84
4.7. CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS	85
4.7.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	85
4.7.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	85
4.7.3. Cromatografia - Análise de GC-MS	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO	87
5.1.1. Espectrometria por Fluorescência de Raio-X	87
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
5.2. PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	88
5.2.1. Balanço Material Global do Craqueamento Termocatalítico do óleo de Palma	90
5.2.2. Caracterização Físico-Química do Produto Líquido Orgânico	91
5.2.3. Espectros de Infravermelho dos Produtos Líquidos Orgânicos	95
5.2.4. Influência do Catalisador na Composição Química do PLO	97
5.3. DESTILAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO	101
5.3.1. Destilação de Bancada sem Refluxo	101
5.3.1.1. Caracterização Físico-química das frações destiladas em bancada	109
5.3.1.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas	115
5.3.2. Destilação de Bancada com Refluxo	124

5.3.2.1. Caracterização Físico-química das frações destiladas em bancada com refluxo	131
5.3.2.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas na bancada com refluxo.....	136
5.3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	138
5.3.3. Comparação entre as Colunas com e sem Refluxo	151
5.4. DESTILAÇÃO EM ESCALA PILOTO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.....	152
5.4.1. Caracterização Físico-Química das Frações Destiladas da Escala Piloto	153
5.4.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas da Escala Piloto	154
5.4.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das Frações Destiladas na Unidade Piloto	156
5.4.4. Análise Cromatográfica das Frações Destiladas na Unidade Piloto dos Produtos Líquidos Orgânicos	166
6. CONCLUSÃO.....	175
REFERÊNCIAS	179
ANEXOS	188

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda da sociedade globalizada por energia, associada a legislações rigorosas de preservação ambiental no ocidente, assim como a crescente conscientização da sociedade pela preservação do meio ambiente e conservação dos estoques naturais, tem motivado o desenvolvimento de pesquisas com foco na produção de combustíveis provenientes de fontes renováveis, em substituição aos combustíveis de origem fóssil, os quais além de causarem impacto negativo no meio ambiente, devido aos elevados níveis de gases tóxicos tais como NOx e SOx, oxidantes fotoquímicos, compostos a base de enxofre, e material particulado na atmosfera, contribuem para o aquecimento global (RAMYA *et al.*, 2002; . KATIKANENI *et al.*,1998).

A biomassa apresenta-se como uma alternativa de matéria prima renovável em várias rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis, entre as quais se destacam os processos de transesterificação, pirólise, gaseificação, e o Craqueamento Termocatalítico, que produzem combustíveis líquidos e gasosos, semelhantes aos combustíveis de origem fóssil, e, portanto, capazes de substituí-los. Neste contexto, as perspectivas da utilização de biomassa como fonte natural de energia para a produção de biocombustíveis é uma alternativa viável e natural (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2005).

Dentre as diversas rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis, destaca-se o Craqueamento Termocatalítico de óleos e gorduras de origem vegetal e animal. O craqueamento consiste na decomposição térmica e/ou catalítica dos óleos e gorduras, produzindo-se misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis, além dos hidrocarbonetos formados, as moléculas dos triglicerídeos quebradas formam ácidos graxos, água e outros compostos orgânicos (PRADO e FILHO, 2009).

A seletividade para as reações de craqueamento depende do catalisador utilizado. Apesar da simplicidade operacional para realizar o craqueamento por aumento da temperatura, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido. Busca-se assim, um catalisador ativo e seletivo somente para a produção de hidrocarbonetos (DEMIRBAS, 2003). Objetivando-se desta forma; realizar a desoxigenação, a diminuição do tempo reacional durante o processo de craqueamento, a diminuição da temperatura operacional de craqueamento, a seletividade do combustível requerido e a obtenção de um combustível dentro das especificações estabelecidas neste caso, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) (MOTA, 2010).

Para fracionar/separar os componentes constituintes dessa mistura complexa, é necessário submeter à mistura líquida ao processo de destilação fracionada (GEANKOPLIS, 2008).

Fengwen Yu *et al.* (2013) investigaram a pirólise de óleo de soja utilizando catalisadores mesoporosos Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni ou Fe). Os experimentos foram realizados num reator tubular a 450 ° C. Os produtos de pirólise foram submetidos à destilação e denominados em gasolina verde ($t \leq 50$ ° C), diesel verde (50 ° C $< T < 150$ ° C); e alcatrão ($T \geq 150$ ° C) sob vácuo de 100 Pa. Já o craqueamento térmico de óleo de palma na faixa de temperatura de 300 a 400 ° C foi investigado por Lima *et al.* (2004). Os produtos líquidos foram submetidos à destilação e separados em frações, obtendo-se frações Físico-química compatíveis com as especificadas pelos combustíveis à base de petróleo.

Embora, a literatura cite estudos relacionados à destilação de produtos líquidos orgânicos obtidos via craqueamento termocatalítico de óleos vegetais (Fengwen Yu *et al.*,; e Lima *et al.*), os mesmo focaram na análise composicional das frações de biocombustíveis via GC-MS. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivos o estudo da variação do carbonato de sódio (Na_2CO_3 – 5%, 10% e 15%), empregado como catalisador no craqueamento termocatalítico, e da influência do altura da coluna na obtenção de biocombustíveis (Gasolina verde, Querosene verde, Diesel leve verde e Diesel pesado verde), obtidos via destilação fracionada com e sem refluxo, numa coluna de bancada do tipo *Vigreux* (dez, trinta e cinquenta centímetros), do produto líquido orgânico (PLO). Realizou-se também o fracionamento do PLO em escala piloto, utilizando-se uma coluna de vidro borossilicato preenchida com anéis de raching.

Os biocombustíveis produzidos foram submetidos às análises Físico-químicas como Densidade, Viscosidade cinemática, Ponto de fulgor, Corrosividade, índice de refração, índice saponificação, índice de acidez, além de análises de composição como infravermelho, ressonância nuclear magnética (RMN) e cromatografia gasosa associada a espectro de massa (GC-MS).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar o fracionamento em diferentes escalas do produto líquido orgânico (PLO) derivado processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq);
- Estudar o processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq), utilizando-se a variação do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3 – 5%,10%,15%);
- Caracterização físico-química do produto líquido orgânico proveniente do craqueamento termocatalítico do óleo de palma;
- Investigar os parâmetros operacionais do processo de destilação fracionada do produto líquido orgânico em escala de bancada;
- Estudar a influência da altura da coluna *Vigreux* (10, 30 e 50 cm) no fracionamento em escala de bancada do produto líquido orgânico;
- Estudar o efeito do refluxo na destilação fracionada em escala de bancada do produto líquido orgânico, variando o tamanho da coluna *Vigreux* (10, 30 e 50 cm);
- Comparação entre as destilações fracionadas em escala de bancada com/sem refluxo;
- Realizar o processo de destilação em escala piloto do produto obtido após processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq);
- Realizar a caracterização das frações destiladas nas diferentes escalas;
- Comparação dos dados obtidos experimentalmente com as especificações da ANP.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PETRÓLEO

Szklo e Uller (2012) define petróleo como um óleo bruto de mistura com ocorrência natural, consistindo de hidrocarbonetos e impurezas (derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados), que é ou pode ser removida da terra no estado líquido, com cor variando entre negro e castanho-claro. Está acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas como água, matéria inorgânica e gases. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre etc. (Tabela 1).

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru (% em massa)

H	11,00-14,00
C	83,00-87,00
S	0,06-8,00
N	0,11-1,70
O	0,10-2,00
Metais	<0,30

Fonte: SZKLO, 2012.

Logo, os principais constituintes do óleo são hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio.

Em relação à matriz energética mundial, o Brasil ainda é muito dependente dos combustíveis fósseis, um bem não renovável. Porém, mesmo que isto seja um fato incontestável, ainda há uma oferta grande de petróleo no mundo. No ano de 2012, por exemplo, tanto a capacidade de refino quanto o consumo mundial de petróleo não ultrapassaram a casa dos 35 milhões de barris, enquanto as reservas provadas de petróleo ultrapassaram a marca de 1,5 trilhão de barris (ANP, 2013). Sendo assim, basear um discurso quanto petróleo ser não renovável ser verdadeiro, mas, para alguns, não tão urgente. Contudo, há uma condição inegável sobre os problemas causados pelos combustíveis fósseis: o aumento dos Gases de Efeito Estufa (GEE), principalmente nos grandes centros urbanos (PARKASH, 2003).

Nos últimos 10 anos, o crescimento médio anual da produção brasileira de petróleo foi de 4,2%, o que não foi suficiente para deixar o país livre das importações de derivados de petróleo. O Brasil nunca foi autossuficiente em derivados de petróleo e importa boa parte dos principais derivados consumidos, como nafta, diesel e querosene de aviação (PETROBRAS, 2012). Este cenário deficitário se deve, basicamente, às problemáticas como dependência de investimentos e incentivos visando à ampliação da oferta de derivados, a adequação do parque de refino nacional e a otimização da infraestrutura de logística (FOCAS e FERREIRA, 2011).

3.1.1. Derivados do Petróleo

Como já vimos, hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados (parafinas ou alcanos, isoparafinas, naftenos), aromáticos, as resinas e os asfaltenos (SZKLO e ULLER, 2012). Já os hidrocarbonetos insaturados são denominados de olefinas, por exemplo, os alcenos, que são extremamente reativos (THOMAS et al., 2004).

Dependendo da proporção de compostos de hidrocarbonetos na sua composição, o óleo se mostra mais adequado para a produção de um determinado produto. Assim, este é um ponto crucial para formação da carga de entrada de uma refinaria. Por exemplo, para produção de lubrificantes, precisa-se de óleo leve, que é o caso do parafínico (SZKLO e ULLER, 2012).

Ademais, todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades, contudo a quantidade relativa de cada hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas (SZKLO e ULLER, 2012).

Uma forma de caracterizar o petróleo é quantificar os compostos de acordo com a faixa de temperatura em que esses entram em ebulição. Utilizando-se um processo físico (destilação), podem-se separar os componentes do petróleo (PASSOS et al., 1999). SZKLO e ULLER (2012) explicam que frações ou cortes representam os grupos de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro de determinada faixa de temperatura, caracterizada por duas temperaturas ou “pontos de corte”. A Tabela 2 apresenta os derivados do petróleo.

Tabela 2 – Derivados de petróleo

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Típica	Usos
Gás residual	-	C1-C2	Gás combustível
GLP	Até 40	C3-C4	Gás combustível, Uso doméstico e industrial.
Nafta Petroquímica	-	C5-C11	Insumo petroquímico
Gasolina	40-175	C5-C10	Combustível, solvente
Querosene	175-235	C11-C12	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235-305	C13-C17	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C18-C25	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C26-C38	Óleos lubrificantes
Óleo Combustível	-	C28+	Combustível industrial
Resíduos	Acima de 510	C38+	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: SZKLO & ULLER (2008).

3.1.2. Propriedades Básicas de Alguns Derivados do Petróleo

Como vimos, as frações destiladas de petróleo é definida em termos de duas faixas de temperatura ou pontos de corte (PARKASH, 2003). Os dois principais produtos do refino do petróleo, em termos de volume produzido, são a gasolina e o óleo diesel. Ademais, ainda que haja muitas refinarias no mundo com foco em outros produtos, elas enfatizam estes produtos, por isso que foi decidido caracterizar um pouco mais estes produtos (SZKLO & ULLER, 2012).

3.1.2.1. Gasolina

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos na faixa de $C_5 - C_{10}$, com massa molar que varia tipicamente ao redor de 100 g/mol. Esta mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO, 2012). Originalmente, a gasolina era um subproduto da indústria de refino do petróleo, que estava interessada principalmente no querosene. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi vista como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas

características: calor de combustão por unidade de massa e volume (responsável pelo movimento do motor), alta volatilidade (mistura-se facilmente com o ar, gerando uma mistura muito inflamável), calor latente de vaporização (quantidade de calor que deve ser fornecida ao líquido para vaporizá-lo), ponto de ignição, estabilidade química, resistência à compressão e segurança (PETRUS e NOORDERMEER, 2006).

A gasolina é o combustível para motores de veículos mais utilizado (HOCHHAUSER, 2004). A qualidade da gasolina é avaliada por métodos teste da ASTM. A qualidade da gasolina é medida por meio de parâmetros semelhantes aos dos combustíveis diesel. A qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante (ASTM D 4814-04a, 2005). Szklo *et al.*, (2012) define número de octano como propriedade da gasolina que indica a qual limite máximo a mistura vapor de combustível/ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea, ou seja, sem que a mistura entre em combustão antes da centelha da vela de ignição.

A Tabela 3 apresenta algumas das principais especificações exigidas para a gasolina segundo a Resolução ANP N° 30, de 29.6.2015 - DOU 30.6.2015.

Tabela 3 - Especificações para a gasolina.

Característica	Unidade	Limite					
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		Método	
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Teor de Etanol Anidro Combustível	% volume	24		26		13992	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar				7148 14065	D1298 D4052
Destilação							
10% evaporado, máx.	°C	65,0					
50% evaporado, máx	°C	120,0	80,0	120,0	80,0	9619	D86
90% evaporado, máx.	°C	190,0					
PFE, máx.		215,0					
	%						
Resíduo, máx.	Volume	2,0					
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5				14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	-	480	-	480	14478	D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx	-	1				14359	D130
Benzeno, máx.	% volume	-	1,0	-	1,0	15441	D6277
Hidrocarbonetos							
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35		
Olefínicos, máx	% volume	-	25	-	25	14932	D1319
Saturados	% volume	Anotar					

Fonte: ANP Nº 30, de 29.6.2015 - DOU 30.6.2015.

Em relação ao perfil de destilação da gasolina, esta característica é medida em termos de fração percentual que entra em ebulição (ou se destila) a uma dada temperatura. Por exemplo, T50 é a temperatura em que 50% da gasolina irá evaporar sob certas condições. O

perfil de temperatura de um blend de gasolina, normalmente, é dado em T10, T50 e T90 (GARY *et al.*, 2007).

3.1.2.2. Querosene

A aplicação mais importante do querosene é como combustível para turbinas de aviação (PARKASH, 2003), em que o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exige que o combustível adequado apresente facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, facilidade de acendimento em elevadas altitudes, combustão limpa, com baixa emissão de energia radiante e reduzida tendência à formação de depósitos (FARAH, 2012). Devido a essas características, a faixa de ebulição do querosene é intermediária às faixas de ebulição da gasolina e do diesel, tornando-se o combustível ideal para jatos (FARAH, 2012).

A composição em porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos presentes no querosene obtido por destilação direta e algumas das principais especificações exigidas para o querosene de aviação segundo a Resolução ANP N° 63 de 05/12/2014 são apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 - Composição do QAV.

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

Fonte: FARAH, 2012.

Tabela 5 - Especificações para o Querosene de aviação.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	IP	ASTM
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	354	D3242
Destilação Física					
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		Anotar			
10% vol. recuperados, máx	°C	205,0	9619	123	D86
50% vol. recuperados		Anotar			
90% vol. recuperados		Anotar			
PFE, máx.	300,0	300,0			
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín	22,0	22,0			
Resíduo, máx. Perda, máx.	% volume	1,5		14525	D381
Ponto de fulgor, mín	°C	38,0	7974	170 523	D56 D3828
Massa específica a 15°C	kg/m³	730 a 770	7148 14065	160 365	D1298 D4052
Ponto de congelamento, máx	°C	-40,0	4975 - - -	16 435 529 528	D2386 D5972 D7153 D7154

Fonte: ANP N° 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014.

3.1.2.3. Diesel

O óleo diesel, de forma até mesmo mais complexa que a gasolina, consiste de uma mistura de centenas de compostos químicos, com número de carbonos variando tipicamente entre 10 e 22. Estes compostos podem ser parafínicos, naftênicos, ou aromáticos, sendo que as

proporções destas diferentes classes de hidrocarbonetos definirão sua qualidade (SZKLO & ULLER, 2012).

Ocupa o segundo lugar no uso como combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina, (HOCHHAUSER, 2004). A qualidade do combustível diesel é avaliada por medição de diferentes propriedades relacionadas ao manuseio e armazenamento, segurança, ignição e de combustão, e o desempenho do motor (ASTM D 975 -04c, 2005; BAHADUR, 1994; HOCHHAUSER, 2004). Estes testes são descritos na norma ASTM D975. A Tabela 7 apresenta algumas das principais exigências para o diesel Nº. 2 a partir de normas da ASTM.

Para compostos orgânicos de uma mesma classe, o ponto de ebulição cresce com o número de carbonos. Para compostos com o mesmo número de carbonos, o ponto de ebulição tende a crescer da classe isoparafínica para a normal-parafínica, naftênica e aromática (SZKLO & ULLER, 2012).

Em geral, cortes que apresentam pontos de ebulição maiores apresentam massa molar, viscosidade, teor de enxofre e densidade também maiores, em função de serem compostos por substâncias mais pesadas e mais difíceis de vaporizar (CANCIAN *et al*, 2010; GARY *et al*, 2007; PESISSÉ, 2007).

A composição média em volume de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel obtido por destilação direta é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do óleo diesel.

	Média (% Vol)	Máximo (% Vol)	Mínimo (% Vol)
Parafínicos	30	62	15
Naftênicos	45	71	24
Aromáticos totais	20	45	6
Monoaromáticos	10	18	3
Diaromáticos	12	23	0,5
Triaromáticos	5	14	0,3
Poliaromáticos	0,8	2	0,2

Fonte: FARAH, 2012.

As características específicas do Diesel são: Temperatura de ebulição e perfil de destilação, o ponto de entupimento, poder calorífico, viscosidade, estabilidade química e o número de cetano. A temperatura de ebulição e está relacionada ao tamanho da cadeia de carbono, quanto maior for esta, maior aquela; O ponto de entupimento é a temperatura na qual determina quantidade de produto deixa de escoar quando passa por um filtro de determinado

tipo. O poder calorífico indica a quantidade potencial de energia liberada pelo combustível quando de sua queima; A viscosidade está, sobretudo, relacionada à massa molecular, e garante a fluidez do combustível durante a partida a frio; A estabilidade química envolve o potencial de conversão química de precursores em espécies de alto peso molecular e limitada solubilidade. A conversão é basicamente a oxidação destes precursores; O número de cetano está relacionado com a qualidade de queima do combustível de um motor. A Tabela 7 apresenta algumas das principais especificações exigidas para o diesel segundo a Resolução ANP N° 50 de 23/12/2013.

Tabela 7 - Especificações para o óleo diesel.

Característica	Unidade	Limite		Método	
		Tipo A e B		ABNT	ASTM
		S10	S500		
Destilação					
10% vol., recuperados, mín	°C	180,0	Anotar		
50% evaporado, máx	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 295,0		
85% vol., recuperados, máx.	°C	-	360,0	9619	D86
90% vol., recuperados	°C	-	anotar		
95% vol., recuperados, máx	°C	370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m³	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	7148	D1298
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	38,0	7974	D56 D93 D3828 D7094
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx	-	1		14359	D130
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Água e sedimentos, máx.	% volume	-	0,05	-	D2709
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/100mL	2,5	-	-	D5304
Índice de Acidez	mg KOH/g	anotar	-	14248	D664
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	0 a 12	-	-	D6371
Condutividade elétrica, mín.	pS/m	25	-	-	D2624
Enxofre total, Max.	mg/Kg (ppm)	10	-	-	D129
Resíduo de Carbono, dos 10% finais, Max.	% massa	0,35	-	-	D524
Nº de Cetano, mín.	% massa	40	-	-	D976-80

Fonte: ANP Nº 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

3.2. ENERGIAS RENOVÁVEIS

Nos últimos anos, a crescente preocupação mundial com a questão ambiental, aliada à elevação do preço do petróleo e às incertezas associadas a seu mercado, fez emergir a necessidade de se encontrar fontes de energia mais baratas e menos agressivas ao meio ambiente. Portanto, há um estímulo para o uso de novas tecnologias, em especial, dos chamados biocombustíveis em substituição aos combustíveis de origem fóssil. Com isso, promove-se uma verdadeira revolução no desenvolvimento e uso de energias alternativas (KHALIL, 2006).

Energia alternativa e renovável inclui uma ampla gama de tecnologias, incluindo energia eólica, energia solar, produção de hidrogênio, células de combustível e biomassa. Uma porção significativa de pesquisas relacionadas à energia renovável é dedicada ao aproveitamento da energia a partir de biomassa. A biomassa é a única fonte de energia renovável que produz combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000) e tem sido descrito como a fonte de energia renovável com maior potencial para contribuir para as necessidades de energia da sociedade moderna (BRIDGWATER, 2003).

3.2.1. Óleos Vegetais

De acordo com a RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente por triglicerídeos (Figura 1), os quais são ácidos carboxílicos (ésteres), de cadeia longa, formados de ácidos graxos ligados a moléculas de glicerol. Podem se apresentar na forma líquida e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa. Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de insaturações ao longo da cadeia e pelo número de átomos de carbono na cadeia, geralmente apresentando faixas de hidrocarbonetos de C_4 a C_{22} . Assim, estão diretamente relacionados com as propriedades físico-químicas desses compostos (GUNSTONE, 2004). A Tabela 8 apresenta os diferentes tipos de ácidos graxos.

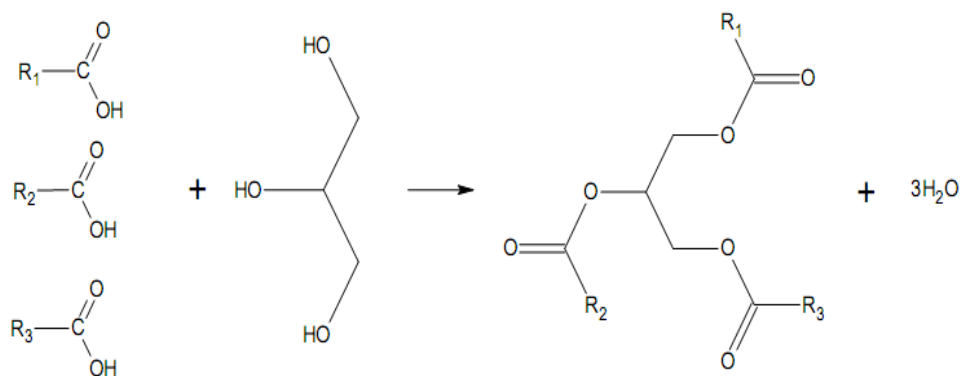


Figura 1 - Molécula do triglicerídeo.

Os ácidos graxos podem ser encontrados na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, os quais são responsáveis pela acidez do óleo, ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 8 - Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras

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

Fonte: MORETTO e FETT (1998).

(*) presentes no óleo de dendê.

Basicamente, os óleos e as gorduras são compostos por até 95% de triglicerídeos, sendo os outros 5% formados pelos demais compostos fosfatídios, terpenos, carotenos, esteróides etc. (GUNSTONE, 2004).

Para Elsbett (2008), as maiores vantagens no uso do óleo vegetal como combustível são:

- Alto valor calorífico;
- Alta densidade energética;
- Sua combustão emite menos particulados e possui alta eficiência energética;
- Não é prejudicial ou tóxico para animais, humanos, para o solo ou para a água;
- Não é inflamável ou explosivo e não emite gases tóxicos;
- Como combustível líquido, é fácil de ser estocado, transportado e manuseado – sem a necessidade de cuidados especiais de manuseio;
- É retirado diretamente da natureza, não é um subproduto que precisa de transformação;
- É renovável;
- Não contém enxofre, portanto, não é causador da chuva ácida;
- Sua combustão é neutra em CO₂, sem contribuição para o aumento dos gases de efeito estufa.

3.2.1.1 Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*, Jacq)

É uma gordura vegetal obtida a partir da polpa da fruta da palmeira de espécie *Elaeis guineensis*, Jacq. A árvore cresce nas regiões tropicais da Ásia, África e Américas, com predomínio da Malásia e Indonésia. As primeiras implantações industriais de dendê no Brasil são datadas do início da década de 60 na Bahia e logo após, no Pará e Amazonas. Dois tipos de óleo são obtidos dos frutos da palmeira oleaginosa: óleo de palma (extraído da polpa) e óleo de palmiste (extraído da amêndoa), cujas principais diferenças entre os dois são seus rendimentos em óleo em relação ao peso do cacho em média (22% e 3% respectivamente) e o teor de seus ácidos palmíticos e oléicos. A palma produz um rendimento em óleo de aproximadamente 4000 kg/ha com significativa superioridade das outras oleaginosas (DROUVOT, 2011).

A ANVISA (Agência Nacional da Vigilância Sanitária), órgão que regulamenta os óleos e gordura vegetais comercializados no país, define através da Resolução Nº 270 de

Setembro de 2005, o óleo de palma (Ver Figura 2) como “o óleo ou gordura comestível obtido do mesocarpo de frutos da *Elaeis guineensis* (palmeira) através de processos tecnológicos adequados” (COSTA, 2011).



Figura 2 - Óleo de Palma
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

O óleo de palma é um produto altamente eficiente de óleo vegetal. É consideravelmente maior do que qualquer rendimento de outras oleaginosas vegetais. Rendimentos recordes para outras culturas, como soja, são cerca de duas toneladas de óleo por hectare, três toneladas de canola e azeite, e quatro de coco e girassol. Em contrapartida, o óleo de palma tem vida útil econômica superior a 25 anos e é a oleaginosa cultivada de maior produtividade mundial com rendimentos superando 25 t/ha/ano de cachos, o que equivale a 4 a 6 t/ha/ano de óleo (ROCHA, 2007).

A Tabela 9 apresenta as características do óleo de palma e de outras culturas oleaginosas para fins energéticos.

Tabela 9 - Características de culturas oleaginosas no Brasil

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Rendimento (ton óleo/ha)
Dendê	Amêndoa	22,0	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	0,5 – 1,9
Colza / Canola	Grão	40,0 – 48,0	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45,0 – 50,0	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18,0	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	0,1 – 0,2

Fonte: NOGUEIRA *et al.* (2005).

Segundo Rodriguez (2010), investir na produção de palma é uma grande escolha, pois se trata de uma das culturas mais produtivas que existem. Dados mostram que o dendezeiro produz cerca de 30,57% de óleo em apenas 7,52% da área destinada ao seu cultivo. Em comparação, a soja é responsável por 38,85% da produção total usando 63,48% área total. Portanto, de acordo com Rodriguez (2010), o óleo de palma pode ser considerado o mais adequado para a região amazônica, pois é uma cultura perene, com longa permanência.

Socialmente, por ser cultura perene, com utilização intensiva de mão-de-obra, sem entressafras, permite a interiorização e a fixação do homem no campo. Em média, cada 10 hectares de dendezal significam trabalho rentável para uma família por 25 anos. Por essas características, a dendeicultura representa excelente desempenho como atividade âncora em programas de interiorização em projetos de reforma agrária, colonização, cooperativas e outros modelos de desenvolvimento rural, comprovados benefícios econômicos, ecológicos e sociais (BARCELOS, 2002).

O Óleo de Palma tem ampla difusão mundial, graças ao seu baixo custo de produção, boa qualidade e ampla utilização. É 90% do seu produto aplicado para fins comestíveis. Os 10% restantes do óleo de palma e seus produtos são usados para aplicações não comestíveis, principalmente no sabão indústria e no fabrico de óleos-químico (SHAHIDI, 2005). Segundo o GRUPO VALE (2012), para o uso de biocombustível, está comprovado que a palma tem a melhor produtividade (tonelada por hectare) entre as oleaginosas.

Há uma forte concorrência entre os produtos derivados de óleos químicos e os derivados de petroquímicos. Devido à disponibilidade de matérias-primas, a tecnologia, capital, e a procura do mercado. Esta competitividade de preço e prontamente a oferta disponível é capaz de atender às necessidades de óleos e gorduras de consumidores em todo o mundo (GUNSTONE, 2004).

Em relação à composição do óleo de palma, ele é um dos óleos vegetais mais estáveis, e isto pode ser atribuído à presença de antioxidantes naturais, e também com a proporção equilibrada de ácidos graxos saturados e insaturados. Sendo palmíticos, oléicos e linoleicos, os principais ácidos graxos (GRUPO AGROPALMA, 2002). A composição típica do óleo de palma bruto é apresentada pela Tabela 10.

Tabela 10 - Composição do óleo de palma bruto.

Maiores constituintes	>99%	Componentes principais
Triglicerídeos	87 – 92	POP, POO, PLO, PLP
Diglicerídeos	3 – 8	
Monoglicerídeos	0 – 0,5	
Ácidos Graxos Livres	1,5 – 4	Palmítico e Oléico
Menores constituintes	<1%	Componentes principais
Fosfolipídios	20-80ppm	
Glicolipídeos	1000-3000ppm	mono-glicosil-diglecerídeos
Carotenóides	500-700ppm	Beta-caroteno
Esteróis	300-600ppm	Beta-citosterol
4-metilesteróis	360ppm	Gramisterol
Triterpeno álcool	320ppm	Cicloartenol
Tocoferóis	600-1000ppm	Gama-tocotrienol

Fonte: GRUPO AGROPALMA, 2002.

Os carotenóides, tocoferóis, esteróis, fosfatídeos, triterpénicos e álcoois alifáticos formam os constituintes menores de óleo de palma. Embora presente em menos de 1% por completo no óleo de palma, no entanto, desempenham um papel significativo na estabilidade e refino do óleo (SEPRO, 2005).

Devido à presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e seu baixo teor de ácido linolênico (C18:3) este óleo é altamente estável a oxidação. Seu estado semissólido a temperatura ambiente ou em alguns casos com separação de fases se deve a sua composição peculiar de ácidos graxos com cerca de 50% de ácidos graxos saturados, 40% de monoinsaturados e 10% de poli-insaturados (GRUPO AGROPALMA, 2012).

A composição em ácidos graxos pode ser visualizada na Tabela 11 e tem como referência as recomendações da ANVISA.

Tabela 11 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma bruto

Nomeclatura	Ác. Graxo	Proporção (%)
Ácido láurico	C 12:0	< 0,4
Ácido mirístico	C 14:0	0,5 - 2
Ácido palmítico	C 16:0	35 - 47
Ácido palmitoléico	C 16:1	< 0,6
Ácido esteárico	C 18:0	3,5 – 6,5
Ácido oleico	C 18:1	36 - 47
Ácido linoleico	C 18:2	6,5 a 15
Ácido linolênico	C 18:3	< 0,5
Ácido araquídico	C 20:0	< 1,0

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

As propriedades físico-químicas do óleo de palma são bastante similares ao óleo diesel. A Tabela 12 contém as características físico-químicas do óleo de palma e os valores de referência recomendados pela ANVISA.

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas do óleo de palma

Propriedades	Valor de referência
Massa Específica (50°C / 20°C)	0,891 – 0,899 g/cm ³
Ponto de Fusão	33°C - 40°C
Índice de Iodo	50 – 60 gI ₂ /100g
Índice de Saponificação	190 - 209 mg KOH/g
Matéria Insaponificável	< 1,2%
Índice de Refração	1,454 – 1,456
Índice de Peróxido	< 10,0 meq/Kg
Acidez, óleo refinado	< 0,3 g ácido oleico /100g

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

3.2.2. Biocombustível

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), por meio do Regulamento Técnico nº 05/2012 publicado na Medida Provisória nº. 214, em 28 de maio de 2012, define o Biocombustível como derivado de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

Atualmente, um dos combustíveis alternativos objetos de estudo é o biocombustível obtido a partir de óleo vegetal (TWAIO *et al.*, 2003). Os óleos vegetais são constituídos quase que completamente de triglicerídeos e de pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Estes materiais podem ser pirolisados ou craqueados para produzir combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e pode ter o potencial para substituir uma fração de destilados à base de petróleo e petroquímicos (GRABOSKI e MCCORMICK, 1998). As vantagens da utilização de óleos vegetais incluem a sua natureza líquida, a qual é conveniente para o transporte e processamento e seu elevado poder calorífico, que é cerca de 90% do combustível diesel (KARAOSMANOGLU, 1999).

No passado, o uso generalizado e a comercialização de combustíveis de óleos vegetais foram dificultados pela economia e propriedades pobres (KNOTHE *et al.*, 1997). Historicamente, os combustíveis derivados do petróleo têm sido mais baratos de produzir. O custo elevado de óleos vegetais brutos, que têm alto valor no mercado de óleo comestível, é principal contribuinte para a economia global do combustível proveniente de óleo vegetal.

3.2.2.1. Vantagens da utilização de biocombustíveis

Os principais argumentos a favor dos biocombustíveis estão relacionados à comparação com o uso dos derivados do petróleo, considerando que uns são substitutos diretos dos outros. O leque de mazelas do uso de combustíveis fósseis vai desde a emissão de gases do efeito estufa, dependência de países politicamente instáveis, em constantes conflitos bélicos e que ameaçam os direitos humanos, chegando até a natureza da produção que inevitavelmente gera concentração de renda nos países produtores. Além disso, os constantes aumentos nos preços mundiais desse produto são resultado de sua irreversível escassez, o que

ameaça as balanças comerciais de todos os países dependentes de importação. Os biocombustíveis, ao contrário, têm o potencial de promover o desenvolvimento de países a partir do aprimoramento das cadeias produtivas agroindustriais, desde que respaldados por políticas públicas sólidas e devidamente monitoradas (PEZZO, 2007).

Segundo Wiggers (2007), biocombustíveis apresenta as seguintes vantagens:

- Possibilita o fechamento do ciclo do carbono (CO_2), contribuindo para a estabilização da concentração desse gás na atmosfera.
- No caso específico do Brasil, há grande área para cultivo de plantas que podem ser usadas para sua produção;
- Geração de emprego e renda no campo;
- Manuseio e armazenamento mais seguros que os combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis, combustíveis derivados da biomassa, constituem-se no grande potencial para substituição dos combustíveis fósseis na atual infraestrutura de suprimento de energia. Nesse sentido, constituem-se na alternativa de energia renovável para a substituição gradual dos combustíveis fósseis, pois possibilita o manejo sustentável da biomassa utilizada (WIGGERS, 2009). Nesse sentido, os processos de fermentação, transesterificação e craqueamento térmico de biomassa de resíduos industriais e domésticos têm sido propostos como soluções alternativas para aumentar a oferta de energias renováveis (DEMIRBAS, 2007).

3.2.2.2. Rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis

As rotas tecnológicas de conversão da biomassa em energéticos ou matéria prima podem ser agrupadas em três principais ramos fundamentais, dos quais derivam sequencias bastante diversificadas de processos que dão origem aos produtos finais. Estes ramos fundamentais estão classificados segundo a natureza dos processamentos primários aplicados à biomassa, e dividem-se em conversão termoquímica (quando a energia “quimicamente armazenada” na biomassa é convertida em calor por meio da combustão); conversão bioquímica (processos biológicos e químicos, que incluem a digestão anaeróbica, a fermentação e a hidrólise) e conversão físico-química (utiliza técnicas para disponibilização de lipídios através da compressão e esmagamento de matérias vegetais diversas e extração dos óleos vegetais, que posteriormente sofrerão transformação química), dentre outros como transesterificação, esterificação e craqueamento (VERINGA, 2000).

Dependendo da tecnologia utilizada para o aproveitamento da biomassa, ela pode ser transformada em eletricidade, calor e combustíveis (NOGUEIRA e LORA, 2003). Dentre as novas rotas tecnológicas utilizadas para converter a biomassa em derivados líquidos valiosos, tem-se o craqueamento térmico (pirólise) e craqueamento termocatalítico de triglicerídeos, o qual representa uma forma alternativa de produção de bioprodutos renováveis adequados para uso como combustível, tendo como principal objetivo quebrar as moléculas de triglicerídeos encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, a altas temperaturas. O produto líquido orgânico resultante, formado por compostos de cadeias menores como hidrocarbonetos semelhantes aos do petróleo e compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetanos, monóxido e dióxido de carbono, H_2O , etc (RIBEIRO, 2006), pode então ser utilizado como combustível ou para a produção de produtos químicos e outros produtos de “base biológica”.

3.3. CRAQUEAMENTO DE TRIGLICERÍDEOS

A diversidade de fontes é uma alternativa atraente para a obtenção de óleo bruto, isto é, como uma matéria prima para a produção de produtos químicos utilizados nas formulações de combustíveis de transporte e aplicações industriais. Atualmente, os triglicerídeos são usados nos processos de transesterificação, o qual produza maioria do biodiesel comercialmente disponível hoje (A. KUBÁTOVÁ *et al*, 2002).

O uso de triglicerídeos e ácidos graxos residuais para a produção de biodiesel utilizando as reações de esterificação/transesterificação é objeto de muitos estudos recentes. Porém, vários fatores inibem o uso desta tecnologia, principalmente, quando as matérias primas são resíduos de biomassa com base em triglicerídeos. Os principais fatores são a variação do índice de acidez, o teor de sólidos, o emprego de equipamentos pesados para grandes produções, a necessidade de usar álcool em excesso e a sua recuperação, e, em alguns casos, a purificação de biodiesel (V.R. WIGGERS *et al.*, 2009).

Pesquisas anteriores sugerem que o craqueamento térmico resultante da clivagem de ligações carbono-carbono em TGs podem produzir produtos orgânicos com massa molecular menor, os quais podem ser mais atraentes em formulações de combustíveis e/ou produtos químicos do que as reações de transesterificação simples usadas atualmente para transformar TGs em biodiesel (A. KUBÁTOVÁ. *et al*, 2002).

A decomposição térmica ou craqueamento é um método utilizado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos transformando moléculas de cadeias carbônicas maiores e

mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis constituintes do petróleo (SPEIGHT, 2008).

Data de 1988, com os trabalhos de Engler e Seidner, os primeiros registros da obtenção de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica de triglicerídeos. O craqueamento é definido como processo de fornecimento de calor a um dado material a fim de romper ligações químicas das estruturas presentes no meio reacional formando novos produtos (HANNA, 1999).

Segundo Suarez *et al.*, (2007) no processo de craqueamento de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de hidrocarbonetos, similares aos encontrados no petróleo, e, compostos oxigenados. Os autores destacam que este processo ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador, e que, nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. Os triglicerídeos serão fragmentados mediante aquecimento suficiente para tal, observando o fato que este tratamento pode ser unicamente térmico-catalítico, ou seja, a reação se dá não somente com aquecimento, onde é requerida uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações, reduzir o tempo total da reação, induzir a formação de maiores frações de certos produtos e aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência do catalisador (LIMA, 2004).

Quirino (2006) explica que os triglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos graxos, cetonas e acroleína decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura conforme a reação (i) da Figura 3. Os cetenos e a acroleína reagem formando ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, esta etapa é chamada de craqueamento primário. Já os ácidos carboxílicos sofrem a desoxigenação formando hidrocarbonetos e água e monóxido ou dióxido de carbono, conforme as reações (ii), chamado de processo de descarbonilação e (iii), chamado de processo de descarboxilação. Estas etapas são chamadas de craqueamento secundário.

ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triglicerídeos (FARIA et al, 2002; LIMA et al, 2004). Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo que está sendo utilizado (ADEBANJO et al, 2005; QUIRINO, 2006).

A pirólise é uma alternativa para a gaseificação e se apresenta como uma opção cada vez mais popular para a conversão de biomassa em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. As vantagens da pirólise incluem o fato de que é simples e barato de construir (ONAY e KOCKAR, 2004). A aplicação de calor à biomassa formará produtos líquidos com frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo que as proporções são fortemente dependentes das condições da pirólise.

Atualmente, a maioria das pesquisas, é focada na maximização do rendimento do produto líquido. O produto líquido orgânico pode ser facilmente armazenado e transportado, facilmente refinado para a produção de combustíveis de alta qualidade, e podem conter produtos químicos em quantidades economicamente recuperáveis. O método é caracterizado por uma temperatura de aproximadamente 500 °C no reator, baixo tempo de residência, alta taxa de aquecimento (XU et al. 2013).

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

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

Sadrameli e Green (2007) estudaram o craqueamento térmico de óleos vegetais visando à produção de olefinas, os quais são importantes produtos químicos orgânicos. A

matéria-prima foi o óleo de canola, a faixa de temperatura foi de 200 a 800 °C. Os produtos obtidos foram o coque sólido, óleo líquido orgânico e gases ricos em hidrocarbonetos leves.

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

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

Biswas e Sharma (2013) estudaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso utilizando análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 800 °C. Os autores também realizaram o craqueamento do óleo de pinhão manso em um reator descontínuo, nas temperaturas de 300, 350 e 375 °C. Os dois métodos revelaram que existe uma conversão completa do óleo de pinhão manso.

Araújo *et al.*, (2013) avaliaram algumas propriedades físico-químicas do bio-óleo (Tabela 13) obtido através do craqueamento térmico a partir do óleo de girassol.

Tabela 13 - Propriedades físico-químicas das frações obtidas no processo de craqueamento térmico.

Amostra	Índice de Acidez	Massa específica	Índice de saponificação	Índice de Iodo
1	17,9 mg/NaOH	887,5 Kg/L	166,9 mg/KOH g amostra	51,5mg/g amostra
2	7,6 mg/NaOH	880,2 Kg/L	239,7 mg/KOH g amostra	62,5mg/g amostra

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

3.3.2. Craqueamento Termocatalítico de Triglicerídeos

Na maioria dos estudos que envolvem a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos a temperaturas elevadas, o catalisador é usado e há um rico corpo de literatura nesta área. Os catalisadores têm sido estudados para a conversão de materiais de triglicerídeos para combustíveis.

A escolha do catalisador tem um papel importante na quebra de triglicerídeos. Este tipo de tecnologia apresenta vantagens significativas, incluindo o processamento a baixos custos, a compatibilidade com os motores e aos padrões de combustível e flexibilidade de matérias primas (LHAMAS *et al.*, 2012). O objetivo do uso do catalisador é favorecer determinadas rotas reacionais e consequentemente alterar a composição final dos produtos, resultando em seletividade dos produtos de craqueamento (TWAIQ *et al.*, 1999; YEAN-SANG *et al.*, 2004).

Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras na tentativa de minimizar a fração gasosa e maximizar a fração líquida (TWAIQ *et al.*, 1999; YEAN-SANG *et al.*, 2004). Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, argilas polarizadas, carbonato de cálcio, sílica, alumina, e a mistura destes (VONGHIA *et al.*, 1995; KATIKANENI *et al.*, 1995; IDEM *et al.*, 1997; DANDIK, AKSOY, 1998; SANG *et al.*, 2003; MALHER, BRESSLER, 2007). De uma maneira geral os catalisadores mesoporosos resultam em menor formação de produtos gasosos, entretanto, mostram maior seletividade para a obtenção de hidrocarbonetos lineares da faixa de ponto de ebulição do óleo diesel em detrimento aos da gasolina (TWAIQ *et al.*, 2003). Diferentes catalisadores conduzirão as diferentes distribuições do produto gerado por craqueamento termocatalítico (CHEW e BHATIA, 2008).

Li *et al.*, (2009) estudaram o craqueamento catalítico de óleo de semente de algodão, em um reator de leito fixo, resultando em produto líquido orgânico rico na fração de gasolina

e diesel. O rendimento máximo de óleo combustível leve (65,6% em massa a 360°C) e fração de gasolina (33,7% em massa a 205°C) foi obtido em condições ideais.

O catalisador carbonato de sódio também tem sido utilizado no craqueamento termocatalítico de óleos vegetais (Dandik e Aksoy, (1998); Konwer *et al*, 1989;. Zaher e Taman, (1993); Konwer *et al.*, (1989) usaram carbonato de sódio sólido como um catalisador para produzir o combustível líquido a partir do craqueamento termocatalítico de *Mesua ferrea* L., óleo de semente e as suas formas puras de ácidos graxos primários incluindo os ácidos linolínico, linoleico, oleico, palmítico, e esteárico. Estudos anteriores feitos por este grupo de pesquisa mostraram que o craqueamento termocatalítico de óleo de M. L. férrea na presença de carbonato de sódio a 1% e em 500°C produziu um produto líquido orgânico preto similar ao petróleo e que as frações podem ser adequadas para várias aplicações, incluindo gasolina e diesel (KONWER *et al.*,1989). O carbonato de sódio também tem sido utilizado em craqueamento termocatalítico de óleo de girassol residual num reator equipado com uma coluna de fracionamento empacotada (DANDIK E AKSOY, 1998). A fase líquida continha hidrocarbonetos (19,45-32,87%) principalmente de C5-C11 e a fase gasosa foi composta principalmente de hidrocarbonetos de C1-C3 (13,65-26,18%).

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

Santos *et al.* (2009) realizaram o craqueamento térmico e térmico catalítico de óleo de soja refinado usando catalisadores heterogêneos microporosos (zeólitas Y e ZSM-5) e mesoporosos (MCM-41 com e sem sulfato). Os experimentos de craqueamento foram realizados em uma balança da Metler sobre atmosfera de nitrogênio e na faixa de temperatura de 30-900°C. Os resultados obtidos indicaram que as temperaturas iniciais e finais das reações de craqueamento térmico catalítico foram menores quando comparadas com aquelas referentes às reações de craqueamento térmico.

Billaud *et al* (2003), estudou a cinética reacional do craqueamento termocatalítico do ácido octanóico, utilizando-se como catalisador alumina ativada, onde o mecanismo proposto por Leung *et al* (1995) para os ácidos carboxílicos foi validado. O objetivo deste estudo cinético foi determinar a ordem de reação e os parâmetros cinéticos. Os experimentos foram realizados com variação da massa do catalisador e da temperatura, assim como determinar o

melhor mecanismo de craqueamento catalítico de ácidos graxos e desta forma usá-lo no futuro para o craqueamento catalítico de ácido oleico constituintes de óleos vegetais.

Junming *et al* (2009) avaliaram a pirólise de óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Foram utilizados nos experimentos catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento (Al_2O_3 e MCM-41) e os carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350-400 °C usando um reator de vidro 250 ml. Os autores verificaram que a quantidade de ácidos carboxílicos e aldeídos diminuíram significativamente com o uso de catalisadores básicos. Os índices de acidez variaram entre 120 mg KOH/g para o produto da alumina e 21 mg KOH/g para o produto obtido com o carbonato de sódio.

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

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

3.3.2.1. Craqueamento termocatalítico do óleo de palma

O óleo de palma é um dos óleos vegetais mais produzidos no mundo. Estudos têm sido realizados a fim de converter o óleo de palma, assim como outros óleos e gorduras, para biocombustíveis como gasolina e frações de diesel. Estes produtos foram obtidos a partir de

craqueamento catalítico de óleo de palma, usando vários tipos de catalisadores (OOI *et al*, 2004a, b, c., TWAIQ *et al*, 2003a, b; OOI *et al*, 2005a, b).

No caso de craqueamento catalítico de óleo de palma (Twaiq *et al.*, 1999, 2001, 2003, 2004), relataram um extenso trabalho em craqueamento catalítico de óleo de palma utilizando materiais mesoporosos como catalisadores. A fim de aumentar o rendimento de gasolina, e, ao mesmo tempo, reduzir o rendimento de coque, muitos pesquisadores descobriram que breves momentos de contato entre os vapores de catalisador e de óleo e as altas temperaturas são favoráveis. O processo de craqueamento com altas temperaturas têm sido geralmente adotado.

Reações com sistemas diferentes foram descritos para o estudo de craqueamento catalítico em escala de laboratório. Um dos sistemas mais comuns usados para estudos do craqueamento catalíticos de gasóleo e de óleo de palma é o de leito fixo de microteste de atividade (TAMUNAIDU e BHATIA, 2007). Neste trabalho são relatados vários estudos sobre a produção de biocombustíveis a partir de óleo de palma bruto (OPB), usando zeólitas como um catalisador de fracionamento num micro reator (TWAIQ *et. al*, 1999, YEAN-SANG *et al*, 2004). A gasolina, querosene e frações de diesel, CPO, UPAM ou FAM foram semelhantes em composições para os produtos de petróleo comerciais como determinada a partir da análise de cromatografia gasosa (YEAN-SANG *et al.*, 2004).

De um ponto de vista econômico, o processamento do craqueamento termocatalítico de óleo de palma é rentável. Há metodologias estatísticas disponíveis para otimizações de processos. Envolvem a utilização de métodos matemáticos para projetar e analisar resultados. Twaiq *et al.*, (2001) e Yean - Sang (2004) utilizaram métodos matemáticos como DOE e metodologia da superfície de resposta para melhorar as condições de operação do processo para a produção das frações do combustível de hidrocarboneto líquido de óleo de palma.

Mota *et al.* (2014) investigaram a produção de frações destiladas na faixa de temperatura do diesel leve através do craqueamento térmico catalítico (Unidade Piloto de craqueamento) do óleo de palma seguido de uma etapa de destilação fracionada. O experimento foi realizado a 450°C, pressão atmosférica e 20% de carbonato de sódio como catalisador. Os resultados mostraram que 65,86% em massa do que foi produzido era de produto líquido orgânico, 30,24% em massa de gases não condensáveis, 2,5% em massa de água e 1,4% em massa de coque. Em relação ao diesel verde, o rendimento foi de 24,9% em massa. De acordo com a análise cromatográfica do diesel verde, verificou-se que esta fração era composta de 91,38% em massa de hidrocarbonetos (31,27% parafinas normais, 54,44% de olefinas e 5,67% de naftênicos), e 8,62% em massa de compostos oxigenados.

Tamunaidu e Bhatia (2007) conseguiram produzir um PLO rico em fração de gasolina a partir do craqueamento térmico catalítico de óleo de palma empregando como catalisador uma zeólita Y modificada com terra rara em um reator do tipo riser. De acordo com os resultados obtidos, a condição ótima para a reação de craqueamento foi alcançada a temperatura de reação de 450°C, com tempo de residência de 20 s e razão catalisador/óleo de 5g/g. Por fim, verificou-se que o craqueamento do óleo de palma bruto apresentou uma conversão de 75,8% em massa, rendimento em PLO de 53,5% em massa e rendimento em gás de 14,2% em massa. Além disso, 33,5% em massa do PLO corresponderam à fração de gasolina.

Ooi *et al* (2004) avaliaram o craqueamento de um resíduo rico em ácidos graxos provenientes da indústria do óleo de palma obtendo hidrocarbonetos líquidos a partir do uso de HZSM-5. Os testes foram conduzidos em micro reator de quartzo inserido num forno vertical sob pressão atmosférica. A temperatura era monitorada pela inserção de um termopar no centro do leito catalítico. Antes dos testes passava-se um fluxo de nitrogênio por 1 h. Os autores constataram que os fatores que mais afetavam a produção da fração gasolina foram às variações na temperatura de reação e da sua velocidade. A conversão máxima na fração gasolina foi de 44,4%, sob velocidade espacial de 3,66 h⁻¹, temperatura de reação de 440 °C e razão ácido graxo/catalisador de 9,64.

O estudo de Siswanto *et al.*, (2008) foi obter a condição ideal para a produção fração de gasolina do óleo de palma através do craqueamento catalítico utilizando catalisador mesoporos. Craqueamento catalítico de óleo de palma foi conduzida num micro reator de leito fixo equipado com controladores de temperatura. A temperatura da reação foi fixada em 450°C e com WHSV (velocidade espacial horária em peso) no intervalo de 15 a 25 h⁻¹, enquanto que a relação óleo-catalisador (O / C) foi variada no intervalo de 30 a 50. O rendimento máximo é de PLO 60,73%, obtido na relação O / C de 32,50 e WHSV de 19,38h⁻¹e da gasolina de 43,63% obtido na WHSV de 19,00 h⁻¹e proporção O / C de 32,00, ocorrendo reação de craqueamento secundário. Óleo de palma será quebrado em diversos produtos (gás, coque, gasolina, querosene e diesel). Verificou-se que MCM-41 é um catalisador promissor para a produção de biocombustíveis a partir de óleo de palma. Twaiq *et al.*, 2001, Yean-Sang *et al.*, 2004 também investigaram maximização do rendimento da fração de gasolina no produto líquido orgânico (PLO) obtido a partir craqueamento de resíduos de óleo de palma.

3.3.3. Produto Líquido Orgânico

O produto líquido orgânico apresenta coloração marrom escuro, aproxima-se à biomassa na composição elementar e é uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados e uma quantidade apreciável de água (BRIDGWATER, 2003). Sukhbaatar *et al.*, (2009) incluem a obtenção de gás, produto líquido orgânico, água e coque. O produto líquido orgânico obtido através do craqueamento de diferentes biomassas revelou conter 5-10% de ácidos orgânicos, 5-20% de aldeídos e hidroxialdeídos, 0-10% de cetonas e hidroxicetonas, 20-30% de fenólicos, e 15-30% de água (SUKHBAATAR *et al.*, 2009).

O termo biomassa abrange uma gama tão grande de componentes e, portanto, as características do produto líquido orgânico podem variar grandemente, dependendo do material de partida. Ou seja, segundo Szklo (2012), quando compararmos dois óleos diferentes, para uma mesma especificação de produto final (ou um mesmo perfil de destilação), o que muda não é a temperatura de corte, mas sim quando de cada produto se obtém nas faixas de corte predeterminadas. O produto líquido orgânico é constituído por hidrocarbonetos correspondente à faixa de ponto de ebulição da gasolina, querosene e diesel (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

Uma das principais desvantagens do produto líquido orgânico é que a sua composição química é muito semelhante ao da biomassa original e é muito diferente de combustíveis derivados do petróleo e produtos químicos, além do combustível diesel possuir baixo valor de aquecimento superior, que é de aproximadamente 40% menor do que o do óleo combustível, a sua elevada viscosidade, e o substancial teor de sólidos (BRIDGWATER, 2003).

Assim como, o produto líquido orgânico normalmente contém até 25 % em massa de água que não podem ser facilmente separados (BRIDGWATER, 2003). Isto causa problemas de miscibilidade com óleos combustíveis convencionais e como resultado, as misturas (blends) não podem ser alcançadas. Ela não só diminui o poder calorífico do combustível, como também aumenta a corrosão da câmara de combustão e pode resultar em escapamento da chama. Muitos pesquisadores têm testado a combustão de PLO em sistemas de caldeiras a gás, motores a diesel e turbinas a gás (WANG, 2013).

Quando o craqueamento é apenas térmico, o produto líquido orgânico apresenta um elevado índice acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009).

No geral, as características desfavoráveis do PLO são associadas com os compostos oxigenados. Ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos constituem alguns dos compostos mais desfavoráveis, mas a utilização do óleo requer uma diminuição geral no teor de oxigênio, a fim de separar o produto orgânico da água, aumentar o valor de aquecimento e aumentar a estabilidade (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Alencar *et al.*, (1983) realizaram experimentos de pirólise utilizando um aparelho de vidro com óleos de babaçu, pequi e palma, e produtos obtidos foram alcanos e alcenos. A conversão do óleo de girassol residual através da pirólise térmica e catalítica foi realizada por Dandik e Aksoy (1998) e os produtos consistiram de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. A pirólise de óleos vegetais a partir de frutos de macaúba com a produção de ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, alcenos e alcadienos foram investigados por Fortes e Baugh (2004). Lima *et al.*, (2004) utilizou um sistema em batelada para realizar experimentos de pirólise com soja, palma e óleo de rícino, resultando na formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos. A destilação dos produtos gerados na pirólise permite a produção de combustível com propriedades físico-químicas comparáveis aos combustíveis baseados no petróleo. A pirólise de banha, por exemplo, utilizando-se um reator de leito fixo, foi investigada por Adebanjo *et al.*, (2005), confirmando a possibilidade de obtenção de combustíveis a partir de gorduras animais. A obtenção de olefinas renováveis a partir do craqueamento térmico de óleo de canola foi relatado por Sadramelie Green (2007) e estudos de craqueamento catalítico de óleo de palma para a produção de biocombustíveis foram realizadas por Tamunaidue Bhatia (2007). Junming *et al.*, (2009) compararam os produtos da pirólise de óleo de soja sobre diferentes tipos de catalisadores. Wiggers *et al.*, (2009), realizou a pirólise de óleo de peixe residual numa planta de pirólise contínuo e os produtos, purificados para obter frações de bio-óleo leve e pesado foram comparados com as especificações brasileiras de combustível. Wisniewski *et al.*, (2009) detalhou a composição química de biocombustíveis obtidos a partir da pirólise de óleo de peixe residual (V.R. WIGGERS *et al.*, 2009).

Ertas e Hakki Alma (2010), estudaram a pirólise do resíduo de extração da folha de louro (*Laurus nobilis* L.) sob diferentes condições em um reator de leito fixo com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As propriedades básicas de combustível do bio-óleo foram investigadas de acordo com as normas ASTM.

A densidade do bio-óleo foi de 1133 kg m^{-3} , apresentando-se relativamente mais elevada que a do combustível diesel (854 kg m^{-3}). O bio-óleo foi produzido sob condições que proporcionassem um produto final com baixo teor de água, neste caso o produto obtido não

apresentou água. A viscosidade cinemática do bio-óleo (61 cSt) foi mais elevada do que a de No. 2 diesel. A qualidade do bio-óleo analisado foi menor do que o diesel devido ao alto teor de oxigênio, o qual interfere na estabilidade do bio-óleo e baixo teor de carbono e hidrogênio. A acidez do bio-óleo apresentou um pH na faixa de 2-4 o que foi atribuído ao teor de ácidos presentes no bio-óleo (7-12%).

A curva de destilação do bio-óleo foi simulada e mostrou que na faixa de 240-310 °C o bio-óleo apresentou frações na faixa de destilação de diesel e querosene, e pode ser usado como combustível, quando misturado com produtos comerciais de petróleo. As caracterizações (FTIR e GC-MS) do bio-óleo e de suas frações mostraram que o bio-óleo pode ser usado de forma eficiente, como combustíveis para transportes.

Agblevor et al. (2010), estudaram o craqueamento termocatalítico de Choupo, utilizando HZSM-5 como catalisador para obter bio-óleos estáveis e assim eliminar possíveis etapas secundárias de estabilização. Os experimentos foram realizados em reator de leito fluidizado, com temperatura média de 450 °C. As propriedades físico-químicas dos bio-óleos estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Propriedades dos Bio-óleos

Propriedade	Bio-óleo	Bio-óleo Fracionado
Viscosidade (cP) a 40 °C	56,27	11,24
Teor de umidade (%)	23,74	8,59
pH	2,53	3,53
Densidade (g/cm ³)	1,216	1,116
Índice de Acidez (mg KOH/g de óleo)	91,05	41,01

Fonte: AGBLEVOR et al, 2010.

Os bio-óleos apresentaram teor de umidade relativamente elevado além de pH ácido. O índice de acidez para o bio-óleo fracionado foi muito menor do que para o bio-óleo (Tabela 2.3). O valor da viscosidade para o bio-óleo fracionado (11,2 cP) foi mais baixa do que para o bio-óleo (56,2 cP).

A pesquisa sobre as propriedades de produtos líquidos orgânicos a partir do craqueamento de triglicerídeos, tais como óleos vegetais e gorduras de origem animal não são tão comuns. Houve vários estudos realizados sobre o craqueamento de óleos vegetais, mas poucos foram direcionados para a caracterização detalhada das propriedades. Além disso, a

gama de produtos produzidos nestes estudos varia consideravelmente, dependendo das condições de reações e se um catalisador foi ou não utilizado. Em alguns estudos o objetivo foi produzir hidrocarbonetos na faixa da gasolina e em outros hidrocarbonetos na faixa do diesel. Assim, alguns estudos separaram os produtos do craqueamento por destilação e as frações particulares foram analisadas.

3.4. CATALISADORES

Catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, no entanto o catalisador não altera a composição final do equilíbrio do sistema, e somente modifica a velocidade com que o sistema se aproxima do equilíbrio (ATKINS, 2006).

Nos reações químicas, a área superficial de contato entre reagente e catalisador é fundamental para determinar a eficiência da reação, logo, em diversos catalisadores essa área é provida pela estrutura porosa interna (FOGLER, 2009).

Existem catalisadores ácidos e básicos. Os primeiros, o maior número de estudos se concentra nas zeólitas (FOGLER, 2009), que dão produtos principalmente na faixa da gasolina, como visto em CHEW (2009). Já os básicos são amplamente utilizados nas reações para obtenção de biocombustíveis devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo, com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel, permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido (KONWER, 1989).

Dandik e Aksoy (1999) estudaram a conversão de óleo de girassol usado por craqueamento térmico e termocatalítico com os catalisadores carbonato de sódio (Na_2CO_3), sílica-alumina e a zeólita HZSM-5. A faixa de temperatura estudada foi de 400 a 420°C. O reator era carregado com 100 g de óleo e 10%, em peso de catalisador. O reator utilizado era feito de aço equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento de aço empacotada com anéis cerâmicos. Depois que o ar era purgado com N_2 , a mistura de reação era aquecida até a temperatura do teste, com uma taxa de aquecimento de 40 °C / min e tempo de craqueamento de 3 horas. Os produtos consistiam em gases e hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água, coque e óleo residual. Nas condições do estudo, a maior conversão de óleo foi de 73,17% e o máximo valor de hidrocarbonetos líquidos (32,8%) foi obtido na temperatura de 420°C com carbonato de sódio como catalisador (Tabela 15). Os hidrocarbonetos contidos no produto líquido eram da faixa da gasolina, provavelmente devido à utilização da coluna de fracionamento.

Tabela 15 - Distribuição global do produto a 420 °C (% em peso)

Produtos	Térmico	Na₂CO₃	Sílica- Alumina	HZSM-5
Hidrocarbonetos	23,92	32,83	30,12	25,57
Líquidos				
n- Alcenos	10,29	11,67	12,58	6,42
N - alcanos	7,64	10,20	12,21	6,41
Aromáticos	0,94	1,52	1,01	2,22
Outros	5,05	9,43	4,33	10,52
Hidrocarbonetos	23,24	31,90	24,98	24,43
C ₅ -C ₁₁				
Fase Aquosa	4,75	4,06	4,86	5,88
Fase Ácida	4,54	1,36	10,46	4,07
Gás	21,61	34,92	18,53	22,22
Coque	45,18	26,83	36,03	38,26
Conversão	54,82	73,17	63,97	6174

FONTE: DANDIK E AKSOY, 1999

Silva (2011) investigou o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabão de óleo de buriti, utilizando carbonato de sódio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio e zeólitas ácidas (HZSM-5) como catalisadores. Os testes foram conduzidos a 420, 450 e 480 °C. Somente os catalisadores básicos produziram craqueados com valores aceitáveis de índice de acidez, para utilização como combustível. Em particular, o carbonato de sódio forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível, conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na₂CO₃.

Óleo	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/min]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez [mg KOH/g]
Óleo de buriti Neutralizado	10	10	80,23	1,13	18,62	32,52
Óleo de buriti Neutralizado	10	5	78,78	1,22	19,99	16,04
Óleo de buriti Neutralizado	20	10	57,32	0,97	41,69	1,17

FONTE: SILVA, 2011

3.4.1. Carbonato de sódio (Na_2CO_3)

O carbonato de sódio Na_2CO_3 é um sólido branco (Figura 4), leve inodoro e moderadamente solúvel em água (SHEREV, 1997). Essa substância, também conhecida como barrilha, tem uma enorme aplicação em diversas vertentes tecnológicas, tais como na produção de vidro, sabões, detergentes e corantes. Em alguns processos químicos é utilizada para reduzir a acidez de uma determinada solução (SANTOS, 2011).

A catálise básica é largamente utilizada na obtenção de biocombustíveis, tais como as bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. O seu baixo custo é outro fator relevante, pois é inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores (ABREU, 2011). Outras vantagens que podem ser consideradas é a disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores (ABREU, 2011).



Figura 4 – Carbonato de Sódio
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

3.5. DESTILAÇÃO

O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação. É uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido - vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor). Em uma coluna de destilação, os componentes mais voláteis são removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2003).

Além da temperatura, a pressão é outro fator importante no processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão a que ele está sendo submetido. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Assim, a diminuição da pressão acarreta na diminuição da temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros – temperatura e pressão – permite que um líquido seja separado em diversas frações. Este processo tem como objetivo colocar duas fases em contato. Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases sendo que a taxa de transferência de cada espécie depende do afastamento do equilíbrio do sistema. Geralmente, as fases coexistentes no processo são a fase vapor e a fase líquida (GEANKOPLIS, 2003).

Quando o engenheiro enfrenta o problema de separar certos componentes contidos numa mistura homogênea, utiliza as diferenças de propriedades dos constituintes da mistura para conseguir o seu objetivo. Examina as diversas propriedades químicas e físicas dos constituintes da mistura para analisar qual delas oferece a maior diferença entre os componentes, pois uma diferença maior possibilitará, em geral, uma separação mais fácil e econômica. As exigências de energia, o custo e a disponibilidade dos materiais de processo e de construção, a integração das etapas no processo químico global, são fatores que contribuem para determinar o processo de separação que é economicamente mais atrativo (FOUST, 2011).

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

A Figura 5 mostra o aparato de uma coluna de destilação.

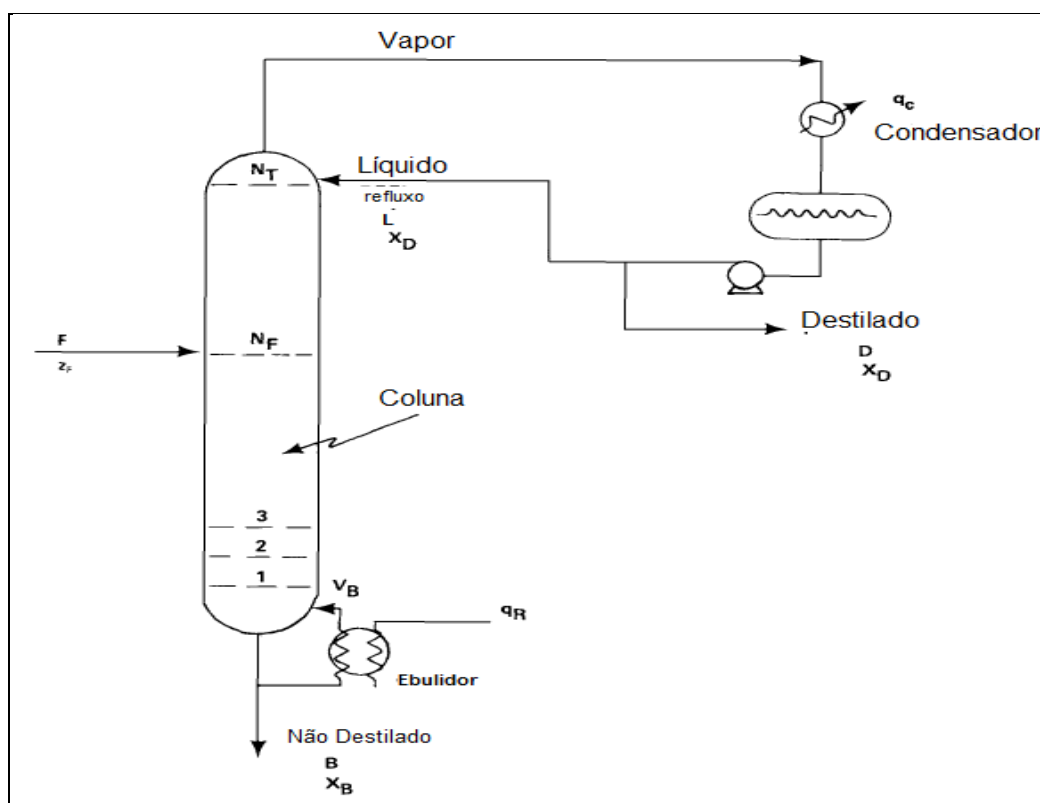


Figura 5 - Coluna de destilação.

Fonte: BUCKLEY. *et al.*, 1985.

A figura acima demonstra uma única alimentação bem simples (F) com composição de alimentação (Z_F), cujo objetivo é a separação de uma mistura binária. Os pratos da coluna são numerados da base para o topo. Os produtos removidos da parte superior da coluna são chamados de “destilados” (D). O produto no fundo (B) não atingiu a temperatura necessária para atingir seu estado vapor. A energia térmica em forma de calor é cedida à coluna através de um ebulidor (q_R) com função de separação dos líquidos mais voláteis aos menos voláteis. O vapor proveniente do topo da coluna é liquefeito num condensador (q_C). Após a condensação, o produto destilado pode ser removido do vaso de destilação. Além disso, certa quantidade de líquido é alimentada de volta para a bandeja de topo da coluna, conhecido como refluxo (L), cuja função é refinar melhor o produto destilado. As taxas de refluxo das correntes, assim como o número de estágios de equilíbrio, determinam o grau de separação dos dois componentes presentes numa dada carga inicial levando em conta os conteúdos térmicos do líquido e do vapor (BUCKLEY. *et al.*, 1985).

Na interação entre as fases no interior da coluna ocorre a transferência de massa da fase líquida para a fase vapor, por vaporização, e da fase vapor para a fase líquida por

condensação parcial. Os fenômenos que acontecem em cada prato inserido no interior da coluna são extensivos a todos os pratos ao longo da coluna o que resulta no enriquecimento dos componentes mais voláteis em direção ao topo e no esgotamento destes na base da coluna (BARROS, 1997).

3.5.1. Tipos de Destilação

Segundo Geankoplis (2003), a destilação pode ser realizada na prática por dois métodos principais. O primeiro método consiste em produzir um vapor aquecendo a mistura líquida a ser separada num passo único. O segundo método envolve o refluxo do vapor não condensado. Este segundo método é chamado destilação fracionada, destilação de refluxo ou retificação. Portanto existem três tipos principais de destilação que são verificados em um único estágio e não incluindo a retificação. O primeiro é a destilação instantânea de equilíbrio, a destilação simples ou diferencial é a segunda e a terceira é a destilação simples com arraste a vapor (GEANKOPLIS, 2003).

3.5.1.1. Destilação Instantânea de equilíbrio

A destilação instantânea de equilíbrio, destilação “flash”, consiste num processo que ocorre em apenas um único estágio e a mistura é vaporizada parcialmente, em que é necessário que o vapor estabeleça um equilíbrio com o líquido para que ocorra a separação das fases de vapor e de líquido. Este processo pode ser realizado em batelada ou em regime contínuo.

3.5.1.2. Destilação simples ou diferencial

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

3.5.1.3. Destilação por arraste a vapor

Em geral a destilação por arraste a vapor é aplicada no fracionamento e ou purificação de misturas líquidas constituídas por espécies químicas cuja temperatura de ebulição é elevada, as substâncias são quase insolúveis em água. Portanto, é possível alcançar uma separação a temperaturas mais baixas através de uma destilação simples por arraste a vapor, método que é utilizado com frequência para separar um componente de elevado ponto de ebulição de quantidades pequenas de impurezas não voláteis. A destilação por arraste a vapor é utilizada na purificação de misturas líquidas homogêneas.

3.5.1.4. Destilação fracionada

A destilação fracionada é um método de separação de líquidos presentes em misturas homogêneas. Consiste em elevar a temperatura até o ponto de ebulição do líquido que apresente valor mais baixo para essa propriedade. Os componentes com baixo ponto de ebulição, os mais voláteis, conseguem contornar os obstáculos da torre e chegar ao topo da coluna, com isso, podem ser separadas. Espécies químicas com pontos de ebulição mais altos (menos voláteis) não conseguem chegar ao topo, acumulando-se nos diversos níveis da torre da destilação, até que a temperatura do sistema alcance a temperatura de ebulição dessas substâncias, de forma que, assim, elas possam ser separadas, cada uma, na sua respectiva temperatura de ebulição. Quanto mais próximos forem os pontos de ebulição dos líquidos, menor o grau de pureza das frações destiladas (PERRY, 2008).

A eficiência de uma coluna de fracionamento depende do seu comprimento e do seu empacotamento. Para colunas com o mesmo comprimento, a eficiência aumenta com a área superficial e a capacidade térmica do material de empacotamento. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura, maior deve ser a eficiência da coluna. Depende, também, da intensidade do aquecimento do balão e da velocidade com que o líquido é destilado. Para um bom fracionamento é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo (razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo). Para evitar perda de eficiência da coluna costuma-se isolá-la do ambiente com lã de vidro, barbante, algodão, etc. (STEFANI, 1976). Segundo Ferreira (2009), os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações. Quanto maior a quantidade de estágios de

vaporização – condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final.

A coluna do tipo *Vigreux* (Figura 6) é mais prática segundo o autor Carney (1949), o mesmo cita que ela possui uma fácil operação, fácil construção e eficiência relativamente alta. Quanto menor for à altura equivalente a um prato teórico (AEPT) tanto maior será o número de pratos teóricos da coluna e, portanto, mais eficiente ela será. Quanto menor a diferença de ponto de ebulição, maior será o número de pratos teóricos necessários para uma separação eficiente. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final (SOARES, 1988).



Figura 6 - Coluna *Vigreux*
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

3.5.2. Destilação Aplicada ao Fracionamento do Produto Líquido Orgânico

A destilação dos produtos de pirólise permite a produção de combustível com propriedades físico-químicas comparáveis aos combustíveis baseados em petróleo. Há o interesse em destilar o produto líquido orgânico para obter combustíveis refinados, encontrado às faixas de destilação para gasolina, querosene e diesel próximos ao que é estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (LIMA *et al.*, 2004).

Devido à sua complexa composição, a temperatura de ebulição do PLO inicia com valores inferiores a 100°C, sobre pressão atmosférica, e, em seguida, a destilação prossegue

na faixa de 250°C a 280°C. Porém, a sensibilidade térmica do PLO limita a temperatura de operação da destilação a pressão atmosférica. Diante dessa circunstância, alguns pesquisadores têm aplicado a destilação a vácuo para reduzir a temperatura de ebulição dos componentes presentes no PLO (WANG, 2013).

A partir da caracterização da fração orgânica destilada, concluiu-se que a mesma apresenta uma qualidade muito melhor do que o PLO bruto, visto que a fração orgânica destilada contém pouca água, compostos oxigenados em menor quantidade e valor de aquecimento mais elevado (WANG, 2013).

Prado & Antoniosi Filho (2009) realizaram o craqueamento térmico e térmico catatalítico em três sistemas diferentes, os quais consistiam de um reator acoplado a uma coluna de destilação e foram denominados de: craqueamento simples (CS), craqueamento simples modificado (CSM) e craqueamento fracionado (CF). O último sistema consistiu de uma coluna Vigreux de 31 cm. Estes autores relataram que os sistemas de craqueamento fracionado e craqueamento simples modificado foram mais eficientes na decomposição de ácidos graxos de cadeias longas. Isso se deve ao fato dos sistemas de condensação, que compõem o aparato experimental, provocar o retorno dos referidos ácidos ao reator, submetendo-os desta forma a ao craqueamento novamente.

No trabalho de Wiggers (2009), realizou-se processo contínuo de pirólise produzindo biocombustíveis a partir de óleo de soja com algumas características semelhantes aos dos combustíveis fósseis. Os experimentos realizados a 525°C oferecia melhores condições para maximizar a fração líquida. O GCFID, GC-MS e TPB mostraram que os biocombustíveis obtidos contêm compostos semelhantes às frações de gasolina e de diesel do petróleo. Um processo de destilação simples foi realizado para obter produtos purificados na faixa da gasolina e diesel. Esses biocombustíveis e amostras de gasolina e diesel foram submetidos a análise do ponto de ebulição verdadeiro (TPB) e (ASTM D86), para comparação.

Twaiq *et al.* (2003) e Twaiq *et al.* (2004) realizaram o fracionamento de produto líquido em uma micro unidade de destilação a vácuo nas condições de 10 Pa e 200 C por 30 minutos. Além disso, os referidos autores denominaram a fração destilada de produto líquido orgânico o produto de fundo foi considerado como óleo residual.

Santos *et al.*, (2010) estudaram o melhor rendimento para o craqueamento de resíduos industriais graxos na ausência de catalisadores. Em todos os casos, misturas de hidrocarbonetos orgânicos e compostos oxigenados foram obtidas. Estas misturas foram destiladas e frações de diesel foram encontradas. As principais características físico-químicas do combustível diesel (densidade, viscosidade, curva de destilação, resíduos de carbono, teste

de corrosão de cobre, índice de acidez e o valor de aquecimento) foram determinadas combinando os métodos da norma ASTM com a especificação brasileira para o diesel. Como resultado, duas frações líquidas foram obtidas no coletor: Uma fração aquosa e uma fração orgânica. As frações foram separadas por decantação e a fase orgânica foi destilada por meio de técnicas laboratoriais. A fase orgânica foi separada em quatro frações com diferentes temperaturas de destilação com frações: (a) $TD < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq TD < 140\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $140^{\circ}\text{C} \leq TD < 200^{\circ}\text{C}$; e (d) $200^{\circ}\text{C} \leq TD$ (fração pesada). A fração (d) correspondente a propriedades semelhantes às de combustível diesel e as frações a, b e c parecem produzir composições variando de compostos orgânicos leves, gasolina e querosene, respectivamente.

Lima *et al.*, (2004) estudaram a pirólise de soja, palmeira, e óleos de rícino 350-400°C. Os produtos de pirólise foram destilados em quatro frações e fração pesada ($TD > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram analisadas. Verificou-se que a pirólise dos produtos do óleo de palma, que contém uma maior percentual de ácidos graxos saturados, continha a maior fração pesada. Os produtos primários formados incluem hidrocarbonetos oxigenados e compostos orgânicos tais como alcanos, alcenos, alcadienos, e ácidos carboxílicos. Não aromáticos foram detectados, o que é contrário aos resultados anteriores (SCHWAB *et al.*, 1988).

No trabalho de Ooi (2004) foi definida a composição de PLO de acordo com o intervalo de destilação de produtos petrolíferos em três categorias, ou seja, fração de gasolina (60-120°C), fração de querosene (120-180°C) e fração diesel (180-200°C).

Mota *et al.* (2014) realizaram o fracionamento de PLO em uma coluna de destilação do tipo *Vigreux* com três estágios, cujo objetivo obter frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel de petróleo. Os autores fixaram a faixa de temperatura de destilação em 235-305°C e, denominaram a fração destilada de diesel verde, o qual consistiu de hidrocarbonetos que variaram de C6 a C21. Apesar de o diesel verde apresentar ampla faixa de hidrocarbonetos em relação ao número de carbonos, constatou-se que os maiores teores correspondiam a hidrocarbonetos C12-C15, que é semelhante a gama de hidrocarbonetos presentes no diesel derivado do petróleo. A Tabela 17 mostra as propriedades físico-químicas da destilação fracionada e na Tabela 18 se observa as principais substâncias contidas no biocombustível.

Tabela 17 – Propriedades físico-químicas do Diesel Verde (235–305 °C) obtido através do fracionamento do produto produzido no craqueamento termocatalítico do óleo de palma a 20%.

Propriedades físico-químicas	Diesel verde	ANP
Densidade (kg/m ³)	790	820–880
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	1.48	2–5
Ponto de Fulgor (°C)	10	38
Resíduo de Carbono (wt.%)	0.02	0.25
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1.68	0.5
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	7.93	-

Fonte: MOTA, 2014.

Nota: dados trabalhados pelo autor

Tabela 18 - Análise química composicional da Fração de 235 - 305 °C referente ao teor de oxigenados e hidrocarbonetos.

Parâmetros	Quantidade (%)
Parafínicos Normais	31,27
Parafínicos Ramificados	0
Naftênicos	5,67
Aromáticos	0
Olefínicos	54,44
Hidrocarbonetos	91,38
Compostos oxigenados	8,62
Outros	8,62

Fonte: MOTA, 2014.

Nota: dados trabalhados pelo autor

Corrêa (2015) estudou o fracionamento do produto obtido após craqueamento termocatalítico em Unidades de Bancada, Semipiloto e Piloto, utilizando a gordura residual como matéria-prima. Frações de hidrocarbonetos na faixa da gasolina (40°C-175°C), não foram obtidas no processo de destilação em escala de bancada e nem no processo de destilação piloto, confirmando que mesmo ocorrendo à variação das escalas do processo de destilação os resultados foram os mesmos, ou seja, todos os PLO's (5%, 10% e 15% de Na₂CO₃), após serem destilados não produziram frações de gasolina. O PLO produzido utilizando o teor de 10% de carbonato de sódio apresentou um total de 78,98% de hidrocarbonetos em sua composição, enquanto o querosene verde obtido após a destilação deste mesmo PLO apresentou um total de 92,64% de hidrocarbonetos em sua composição. A

Tabela 19 mostra esta composição de hidrocarbonetos produzida pelo autor, que relata a não produção de compostos oxigenados.

Tabela 19 - Composição dos compostos presentes no querosene verde obtido após a destilação em escala de bancada do PLO produzido com o teor de 10% carbonato de sódio.

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

Fonte: CORRÊA, 2015.

Santos (2015) realizou o fracionamento em escala de bancada e piloto do produto obtido através do craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma. O autor mostra que a fração de querosene, cuja faixa de corte foi entre 175°C a 235°C produzida do PLO com 15% de catalisador carbonato, possibilitou a obtenção de frações ricas em hidrocarbonetos e ausentes de compostos oxigenados, como mostra a Tabela 20.

Tabela 20 - Composição dos compostos presentes na faixa do querosene da destilação em bancada do PLO.

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

Fonte: SANTOS, 2015.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o melhor entendimento do que foi realizado neste trabalho, foi elaborado o fluxograma, ver Figura 7, em que resume o método aplicado na elaboração do trabalho.

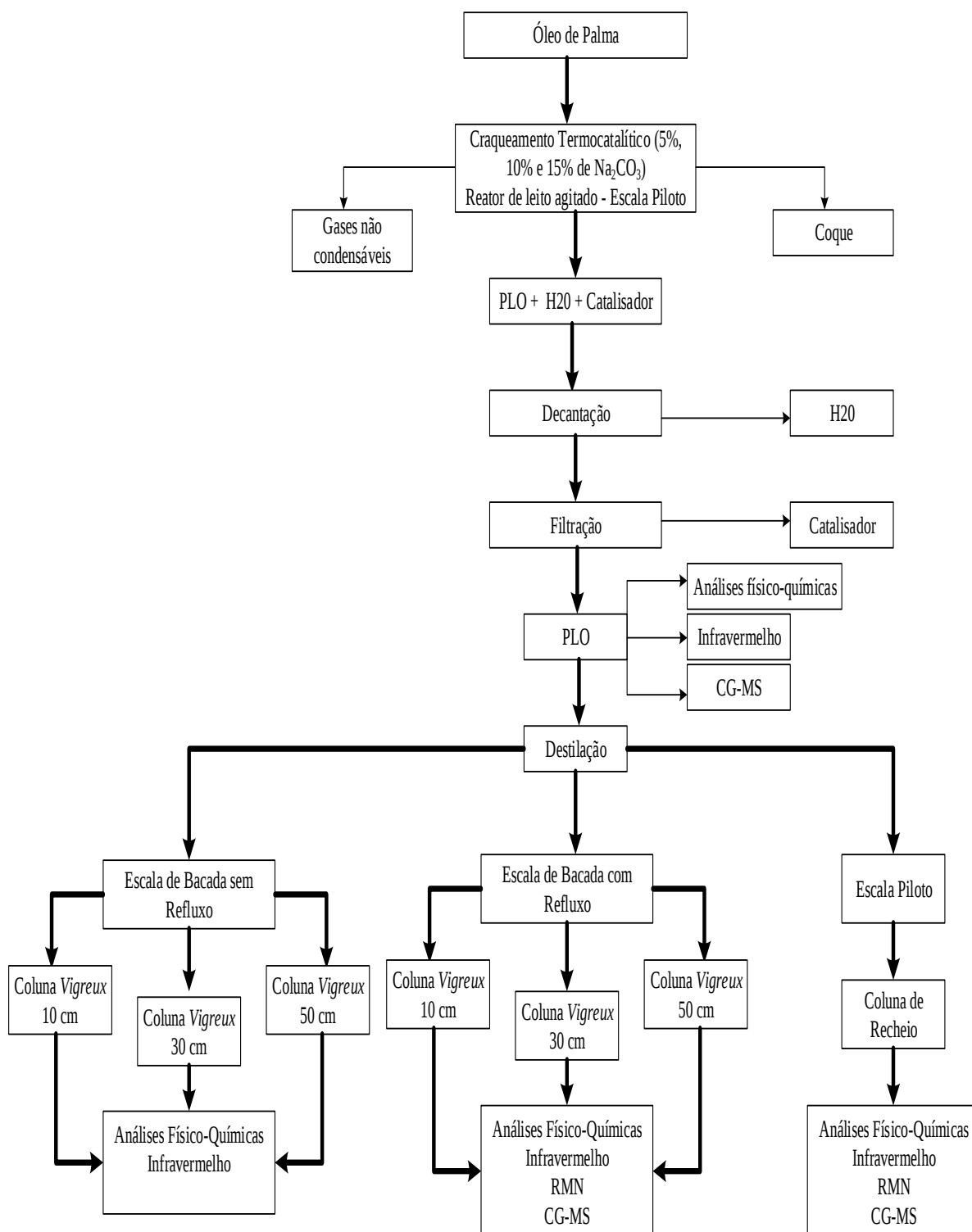


Figura 7 – Fluxograma do planejamento experimental.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1. MATÉRIA PRIMA

Inicialmente para a produção do produto líquido orgânico foi realizado o experimento de craqueamento termocatalítico em escala piloto com carbonato de sódio como catalisador, empregando como matéria prima o óleo de palma bruto (*Elaeis guineenses*, Jacq) fornecido pela empresa ENGEFAR Ltda (Ananindeua-Pará)

4.2 REAGENTES QUÍMICOS

- Tolueno, Vetec;
- Álcool Isopropílico, Vetec;
- Álcool Etílico 95%, Vetec;
- Hidróxido de Potássio PA, Vetec;
- Acetona;
- Ácido Clorídrico PA, Vetec;
- Hidróxido de Sódio Anidro PA, B. Herzog;
- Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool isopropílico;
- Cicloexano PA, Vetec;
- Ácido Fosfórico (85%) PA, Merck;
- Etanol Anidro PA, Vetec;
- Solução indicadora de fenolftaleína – 1,0% em álcool etílico 95%.

4.3. CATALISADOR

O catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3), comerciais leves Soda Ash (D50), com pureza de 98,0% (p.) Foi fornecido pela Solvay Chemicals International SA (Bruxelas, Bélgica). O catalisador foi submetido à secagem durante um período de 03 (três) horas a 110 ° C utilizando um forno de recirculação de ar, a fim de remover a umidade residual.

4.3.1. Espectrometria por Fluorescência de Raio-X

A fluorescência de raios X foi realizada utilizando um espectrômetro de raios-X (PANanalytical, Modelo: Epsilon 3-XL). Os tubos de raios-X foram de 50 kV e o programa utilizado foi Epson X3.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de carbonato de sódio foi realizada usando um microscópio eletrônico de varrimento (Hitachi / TM, Modelo: 3000). Uma pequena amostra de pó foi colocada numa fita de face dupla de carbono e montados sobre suporte adequado. Em seguida, a amostra foi inserido na câmara de amostras de um microscópio electrónico de varrimento, analisada a 15 kV e uma distância de 7,90 mm.

4.4. OBTENÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO ATRAVÉS DO CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO

O craqueamento termocatalítico em escala piloto (Ver Figura 8), consistiu inicialmente na pesagem do óleo de palma bruto, cuja massa correspondeu a 49,1, 30,45 e 34,9 para os experimentos 1, 2 e 3, utilizando o catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) com variação de 5%, 10% e 15%, respectivamente. Em seguida, o óleo de palma, foi introduzido em um tanque denominado (TQ01) constituído de polietileno, com capacidade de 200L. Após o acondicionamento do óleo de palma no sistema de alimentação, preparou-se e acondicionou-se o catalisador no sistema reacional.

Após a pesagem, o catalisador foi submetido a um tratamento térmico, o qual consistiu na sua introdução em uma estufa previamente aquecida e mantida a uma temperatura de 150°C, onde permaneceu por um período de 30 min. Após este período de tempo o carbonato de sódio foi dividido e acondicionado em sacos plásticos com capacidade para comportar uma massa de aproximadamente 500 g. Após o preparo do carbonato de sódio, este foi introduzido em um reator de leito agitado denominado (R01), constituído de aço inox com sistema de agitação mecânico e uma capacidade de operação de 125L. Em seguida, o óleo palma contido no tanque (TQ01) foi bombeado por uma bomba dosadora B01 para um trocador de calor cilíndrico, de aço inox e aquecimento por resistência elétrica, com potência de 15 kW. Após alcançar a temperatura de 200°C, o óleo de palma foi direcionado para o reator de craqueamento (R01). Posteriormente, ligou-se o sistema de queima ou combustão do reator, fixando a temperatura de operação em 450°C e agitação de 150 rpm.

Com o início da quebra das moléculas do óleo de palma, os gases formados, foram direcionados ao sistema de condensação, o qual é constituído por um condensador multitubular, casco e tubos com área de troca térmica de 1,30 m² e vazão de 4,5 m³/h. Após o término do craqueamento, o produto contido no vaso de coleta foi transferido para um recipiente constituído de polietileno e com capacidade de 50L, no qual ficou armazenado. Subsequentemente, este material denominado de produto líquido orgânico (PLO) foi

submetido a análises físico-químicas e de composição, segundo as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); American Society for Testing and Materials (ASTM); assim como a American Oil Chemists Society (AOCS).

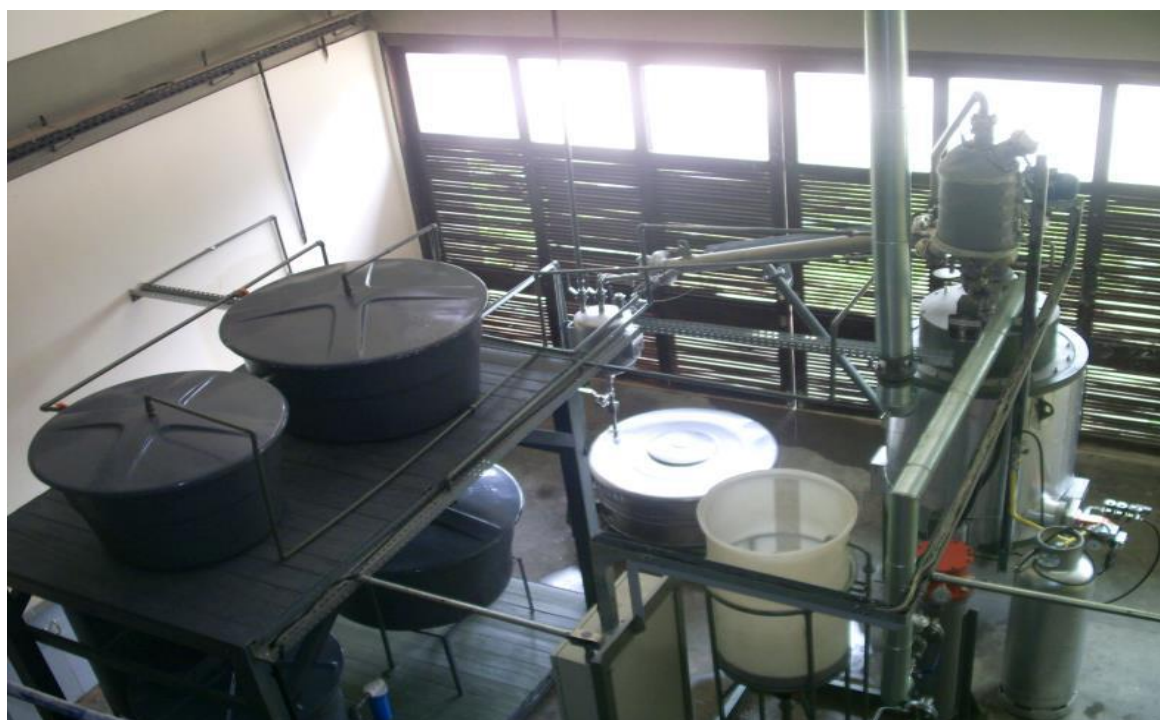


Figura 8 - Unidade Piloto de Craqueamento/THERMTEK/LEQ/ITEC/IME/UFPA

A Figura 9 corresponde à ilustração do aparato experimental utilizado no processo de craqueamento termocatalítico em escala piloto realizado na Unidade Piloto de Craqueamento (THERMTEK/LEQ/IME/UFPA).

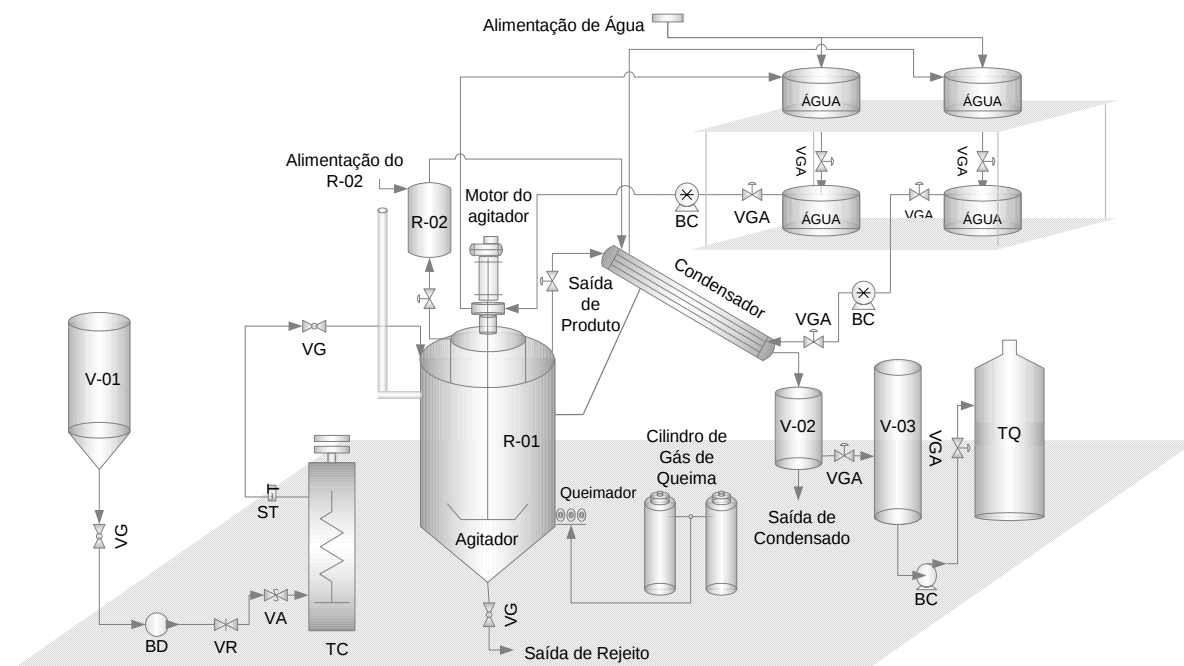


Figura 9 - Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.

Fonte: MOTA, 2013.

O rendimento do Produto Líquido Orgânico, a partir de cada experimento realizado na escala Piloto foi calculado em termos da sua massa em relação à massa inicial do óleo de palma adicionado no reator. O resíduo (coque) revovido do reator foi pesado para obter o seu rendimento (a massa do catalisador foi subtraída da massa do coque para que o rendimento do resíduo fosse calculado). O rendimento do gás produzido no processo de craqueamento foi determinado por diferença, considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 1, 2 e 3.

$$\text{Rendimento do PLO}(\%) = \frac{M_{PLO}}{M_{OP}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Rendimento do Coque}(\%) = \frac{M_{coque}}{M_{OP}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Rendimento do Gás}(\%) = \left(1 - \frac{M_{PLO}}{M_{OP}} - \frac{M_{coque}}{M_{OP}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{(M_{GÁS} + M_{PLO} + M_{coque})}{M_{OP}} \times 100\% \quad (4)$$

Onde:

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

M_{OP} - Massa do Óleo de Palma;

$M_{GÁS}$ – Massa do Gás produzido

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

4.4.1. Pré-Tratamento do Produto Líquido Orgânico

O produto obtido nos experimentos de Craqueamento Térmico-catalítico na escala Piloto foi submetido inicialmente ao Pré-tratamento por meio das operações de decantação e filtração (Ver Figura 10), com o objetivo de visar à remoção da água resultante da reação de craqueamento, assim como eliminar a presença de material particulado (catalisador) no produto líquido, resultante do processo de arraste do catalisador juntamente com vapor formado pelo sistema de condensação.

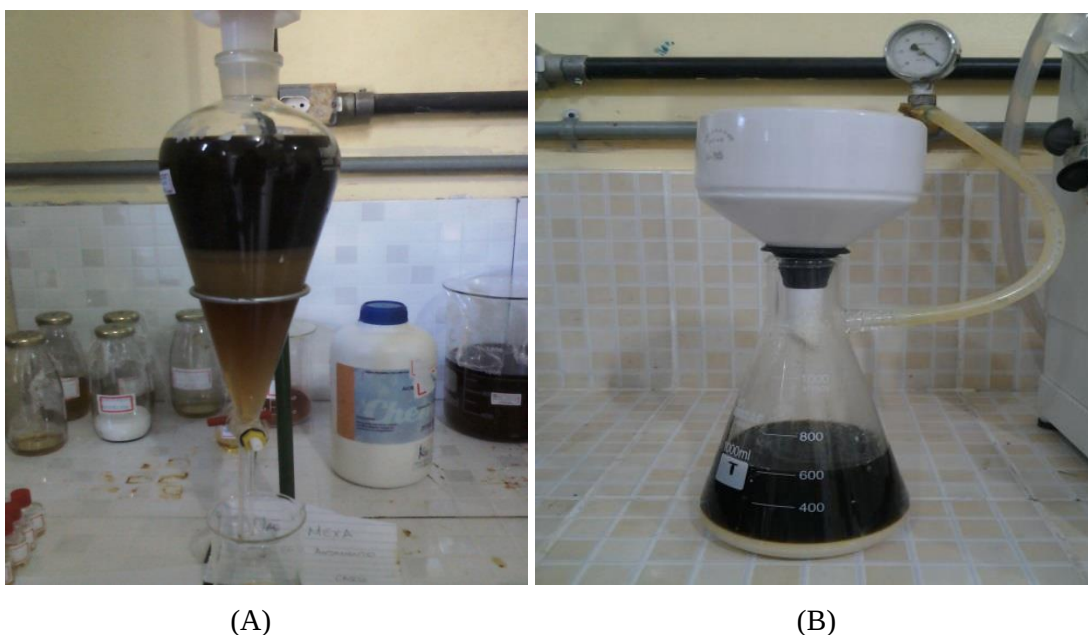


Figura 10 – Processos de Separação: (a) Decantação e (b) Filtração do PLO.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

4.5. DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

4.5.1. Destilação em Escala de Bancada

O produto líquido orgânico obtido no craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, em escala piloto, foi fracionado numa coluna de destilação, em escala de bancada, com

o objetivo de obter frações destiladas na faixa de temperatura dos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel).

Amostras do produto líquido orgânico foram pesadas e inseridas em um balão de fundo redondo com capacidade de 1L, o qual foi introduzido em uma manta térmica (modelo Quimis Q321A25, número 515 e potência de 315W) com a finalidade de aquecer o material a ser destilado. O balão foi acoplado a uma coluna de destilação do tipo *Vigreux* sem empacotamento. Em seguida, acoplou-se a coluna de destilação a um condensador multitubular constituído de borosilicato e comprimento de 70 cm, o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL para coleta do material destilado. Para o acompanhamento da variação da temperatura da amostra durante o aquecimento, foi utilizado um termômetro digital modelo POLI PM-1010, com capacidade de medição de temperatura de 0°C a 1000°C. O balão e a coluna *Vigreux* foram revestidos com uma camada de lã de vidro e papel de alumínio com objetivo de reduzir a perda de calor com o meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo. Após o término da montagem do aparato experimental (ver Figura 11), ligou-se o aquecimento da manta térmica e anotou-se a temperatura e o tempo no qual se iniciou a destilação, conforme a temperatura atingia as faixas das frações destiladas, as quais foram adotadas as faixas de temperatura de destilação dos derivados do petróleo segundo Thomas *et al.*, (2001): 40 a 175°C, faixa de temperatura de destilação da gasolina; 175 a 235°C, correspondente à faixa de temperatura de destilação do querosene; 235 a 305°C, correspondente à faixa de temperatura de destilação do diesel denominado diesel leve; 305 a 400°C, faixa de temperatura de destilação do diesel denominado de diesel pesado. Todas estas frações produziram frações aquosas e frações orgânicas, conforme Figura 12. As frações aquosas obtidas em cada faixa de temperatura de destilação foram coletadas e armazenadas, enquanto as frações orgânicas foram submetidas às análises físico-químicas e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

A montagem do aparato experimental de destilação e o procedimento experimental descrito acima foram adotados para três variações de alturas das colunas *Vigreux*, as quais foram de dez, trinta e cinquenta centímetros.

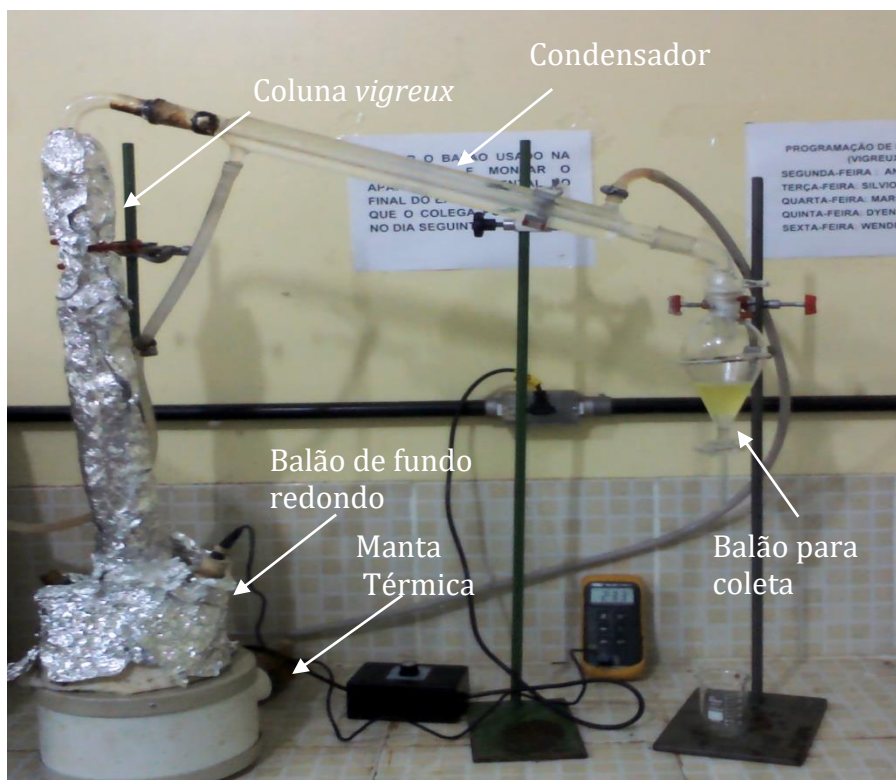
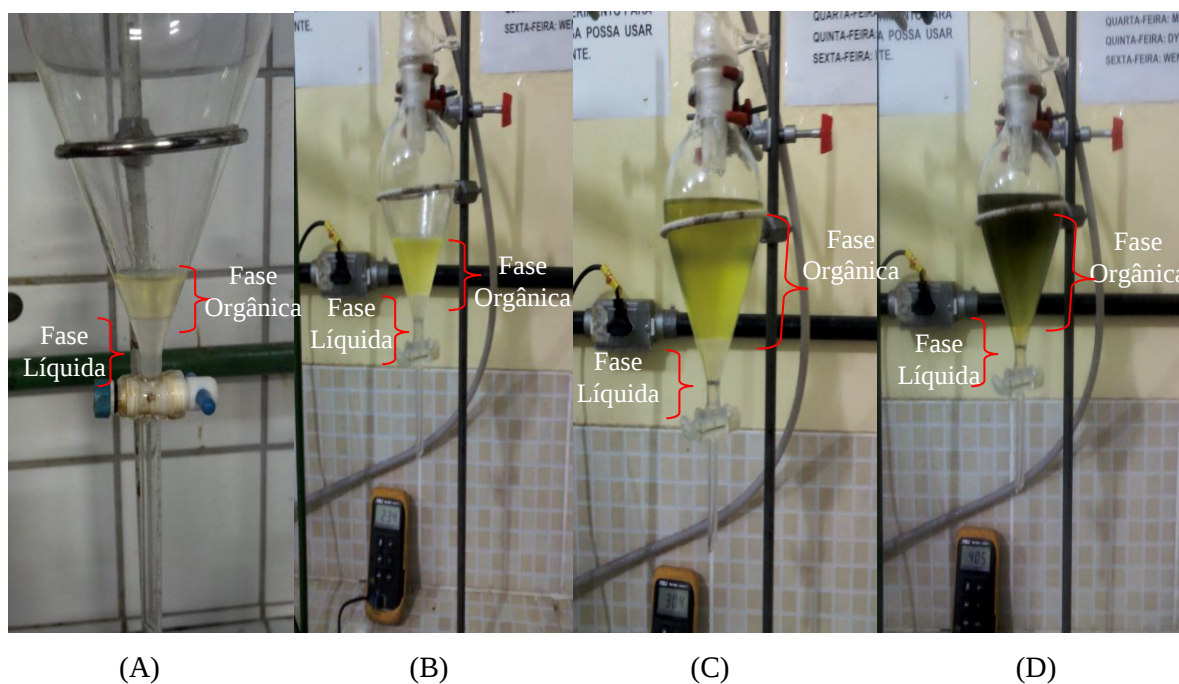


Figura 11 - Aparato experimental de destilação.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.



(A) (B) (C) (D)
Figura 12 - Frações destiladas na faixa de corte: (a) Gasolina, (b) Querosene, (c) Diesel Leve e (d) Diesel Pesado.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

O rendimento (η) das frações destiladas foi determinado pela equação abaixo.

$$\eta = \frac{m_f}{m_i} \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

m_i = massa inicial do PLO antes de ser fracionada (g);

m_f = massa coletada como fração destilada (g).

4.5.2. Destilação com Refluxo em Escala de Bancada

A descrição do aparato experimental da destilação com refluxo se assemelha ao item 4.5.1. A amostra para o fracionamento também foi obtida no craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto, em escala piloto, com objetivo de obter frações destiladas na faixa de temperatura dos derivados do petróleo (gasolina, querosene e diesel).

Amostras do produto líquido orgânico foram pesadas e inseridas em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 mL, o qual foi introduzido em uma manta térmica (modelo Fisatom 202E – classe 300 e potência de 480 W) com a finalidade de aquecer o material a ser destilado. O balão foi acoplado a uma coluna de destilação do tipo *Vigreux* sem empacotamento. Em seguida, acoplou-se a coluna de destilação a um condensador (ver Figura 13), o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL para coleta do material destilado. Para o acompanhamento da variação da temperatura da amostra durante o aquecimento, foi utilizado um termômetro digital conectado ao topo da coluna, com capacidade de medição de temperatura de 0°C a 1000°C. O balão e a coluna *Vigreux* foram revestidos com uma camada de lã de vidro e papel de alumínio com objetivo de reduzir a perda de calor com o meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo. Após o término da montagem do aparato experimental (ver Figura 14), ligou-se o aquecimento da manta térmica e anotou-se a temperatura de equilíbrio do refluxo e o tempo no qual foi atingido. A fim de controlar a taxa de refluxo e a melhor pureza do destilado, abriu-se a válvula para o gotejo de duas gotas/segundo, com o objetivo de controlar a velocidade da destilação. O procedimento foi repetido para todas as faixas de cortes das frações destiladas, as quais foram adotadas as faixas de temperatura de destilação dos derivados do petróleo segundo Thomas *et al.*, (2001): 40 a 175°C, faixa de temperatura de destilação da gasolina; 175 a 235°C, correspondente à faixa de temperatura de destilação do querosene; 235 a 305°C,

correspondente à faixa de temperatura de destilação do diesel. Algumas faixas de temperaturas produziram frações aquosas, que foram coletadas e armazenadas. Porém, todas as faixas de cortes produziram frações orgânicas, estas foram submetidas às análises físico-químicas, espectroscopia na região do infravermelho (IV), Ressonância Nuclear Magnética (RMN) e CG-MS.

A montagem do aparato experimental de destilação e o procedimento experimental descrito acima foram adotados para três variações de alturas das colunas *Vigreux*, as quais foram de dez, trinta e cinquenta centímetros.

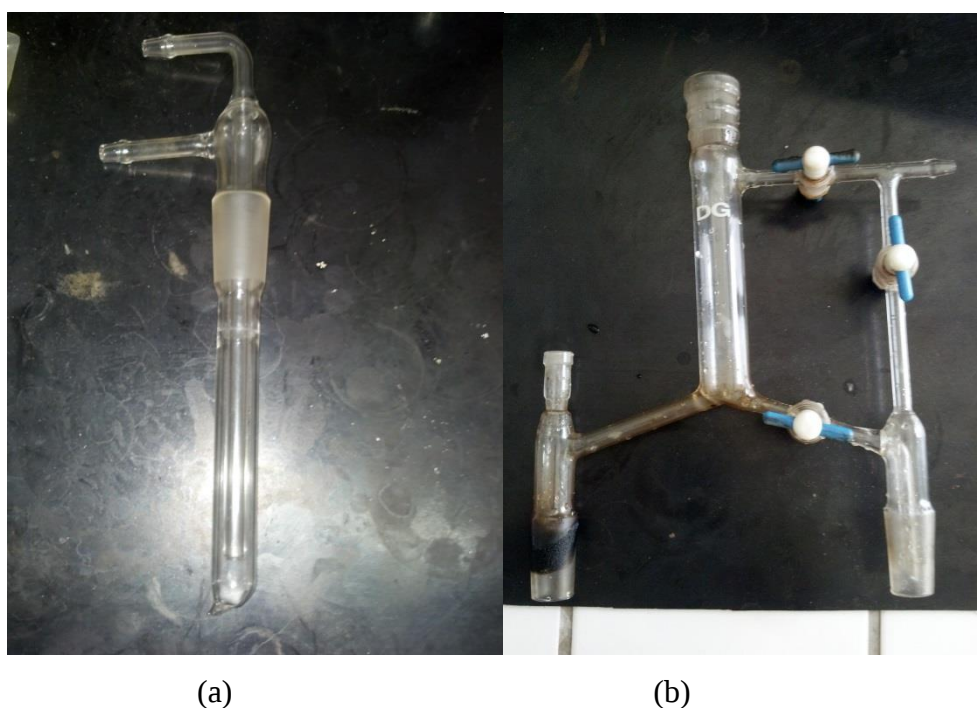


Figura 13 – (a) Dedo do condensador usado no fracionamento com refluxo; (b) Suporte que conecta a coluna, condensador e o vaso coletor.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.



Figura 14 - Aparato experimental de destilação com refluxo.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

4.5.3. Destilação em Escala Piloto

A unidade de destilação em escala piloto (ver Figura 15) utilizada nos experimentos será apresentada de acordo a descrição relatada por Mota (2013). As amostras dos PLO's foram destiladas pela unidade constituída por 3 (três) balão de vidro borosilicato, sendo dois de menor volume utilizados para a coleta das frações, e um terceiro de 50 ml utilizado como vaso de alimentação da amostra. A coluna de destilação foi constituída ainda por um banho de aquecimento (capacidade 50L), no qual o fluído térmico foi aquecido por uma resistência elétrica de imersão com formato de anéis circulares. A coluna de destilação possui também controle de temperatura com sensor tipo PT -100. A torre da coluna de destilação apresenta 100 cm de altura, além de ter formato cilíndrico com sistema de recheio constituído por anéis do tipo Raschig com 15 mm de comprimento cada um, a fim de propiciar o contato das fases líquido-vapor. O sistema de condensação é constituído por dois condensadores de vidro borosilicato tipo bobina com um passe para o vapor e o outro passe para o fluído de resfriamento, o qual foi utilizado água a temperatura ambiente. As frações coletadas, assim como o resíduo de fundo (coletado por uma válvula de descarga no fundo do vaso de alimentação) foram pesados, a fim de determinar o rendimento do processo de destilação.



Figura 15 - Unidade de Destilação Piloto.
Fonte: MOTA, 2013.

4.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PRODUTOS

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

4.6.1. Densidade

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

Neste procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL (estabelecido pelo fabricante). Os dados obtidos do picnômetro foram: volume vazio e a pesagem do mesmo vazio e cheio de amostra. A análise foi realizada em duplicata, obtendo-se uma média dos valores como resultado. A Equação 6 foi utilizada para determina a densidade (g/cm³).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \quad (6)$$

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - Massa do picnômetro cheio

m_1 - Massa do picnômetro vazio

v- volume do picnômetro

4.6.2. Índice de Acidez

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

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

KOH gasto na titulação. O cálculo para a determinação do índice de acidez foi realizado de acordo a Equação 7.

$$IA = \frac{f_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot 56,11}{m_a} \quad (7)$$

Onde:

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

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

m_a - Massa da amostra (g)

4.6.3. Viscosidade

A viscosidade foi determinada segundo Normas EN/ISO 3104, ASTM 446 e ASTM D 2515, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23), com tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1.26$ mm) mostrado na Figura 16.

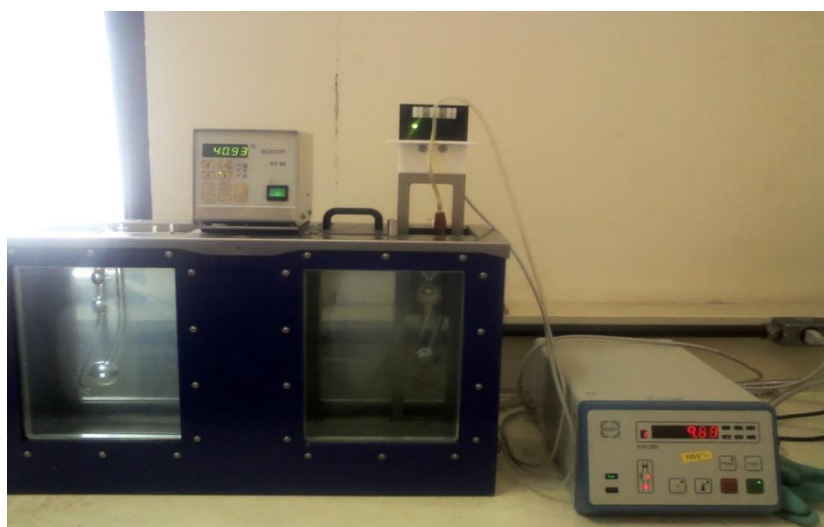


Figura 16 - Viscosímetro Cannon-Fenske.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

O procedimento experimental é programar o viscosímetro para operar na temperatura de 40 °C e realizar três leituras dos tempos de escoamento da amostra. Foram feitas as contagens do tempo de escoamento em triplicata e a partir dos resultados se obteve a média aritmética dos mesmos

A equação 8 mostra o cálculo da viscosidade cinemática, cuja unidade é Cst (mm^2/s).

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

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

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

4.6.4. Índice de Saponificação

O Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Este parâmetro expressa o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1,0 g de amostra. O índice de saponificação (Figura 17) foi determinado segundo a metodologia oficial AOCS Cd 3-25.

O procedimento experimental foi medir aproximadamente 2,0 g de óleo foram postas em Erlenmeyer's de 250 ml, nos quais foram adicionados 25 mL de uma solução alcoólica de NaOH (Vetec, PA 97%). Em seguida, os Erlenmeyer's foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando placas aquecedoras (QUIMIS, Q-308.26). Após uma hora retirou-se o aquecimento deixando os Erlenmeyer's esfriarem e titulou-se a mistura com solução de HCl (SYNTH, Teor 37%) 0,5 N, utilizando-se Fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. A análise foi realizada em triplicata e o mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

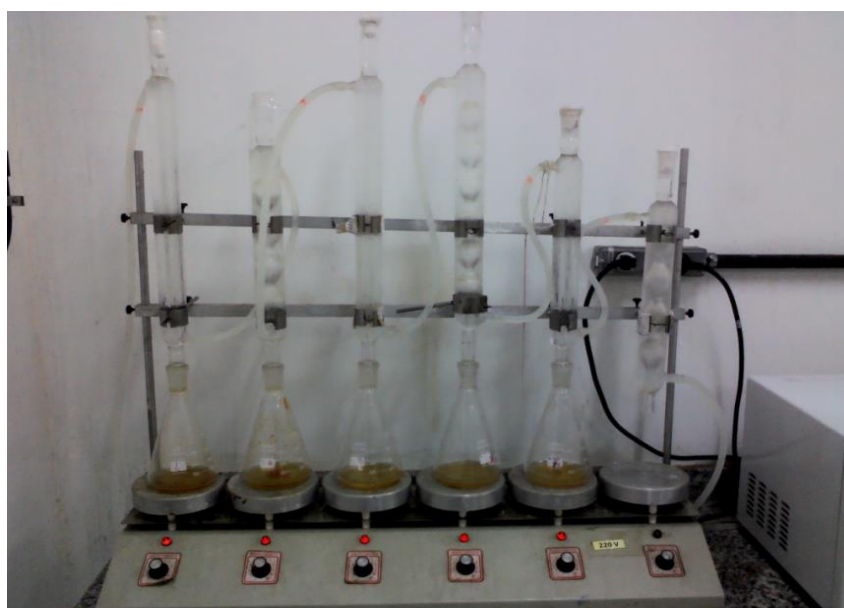


Figura 17 - Aparato experimental para a determinação do índice de saponificação.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

O índice de Saponificação é calculado com a utilização da equação 9.

$$I.S = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (9)$$

Onde:

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

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

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.6.5. Índice de Refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, ou seja, está intimamente relacionado com o seu grau de saturação, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Ele foi determinado de acordo o método oficial AOCS Cc 7-25 (1997). Este procedimento foi realizado a partir de um prévio ajuste do Refratômetro de ABBÉ (modelo AR 4D) com água destilada (IR a $20\text{ }^{\circ}\text{C} = 1,333$). O procedimento consistiu em colocar três gotas da amostra sobre o prisma opaco do equipamento, em seguida fechou-se o sistema rapidamente para evitar a evaporação da amostra, especialmente às frações leves da destilação. Foi verificado o escurecimento parcial da luz na ocular, na qual a área clara deverá estar na parte superior do campo e a linha escura exatamente sobre o cruzamento das linhas no visor, em seguida foi estabelecido o valor do índice de refração na escala de leitura. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, a fim de obter uma melhor precisão dos resultados. A Figura 18 mostra o Refratômetro de ABBÉ utilizado para determinar o índice de refração.



Figura 18 - Refratômetro de Abbé.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

4.6.6. Corrosividade em Lâmina de Cobre

Este valor define as características de proteção corrosiva do óleo lubrificante, diesel, óleo combustível destilado, solventes de limpeza, ou outros hidrocarbonetos cuja pressão de vapor seja menor do que 124kPa a 37,8°C. Este ensaio determina o comportamento do óleo em relação ao cobre e as suas ligas. As normas para este ensaio são ASTM D130 e NBR 14359.

Inicialmente uma lâmina de cobre foi lixada deixando-a polida, e depois fotografada para posterior comparação. Uma amostra de 30 mL de diesel vegetal foi colocada no tubo de ensaio de 25 mm x 50 mm, no qual a lâmina de cobre foi imersa, depois foi colocado no banho do equipamento (PETROTEST DP, E 25-0600) a uma temperatura programada de 60°C, e ali permaneceu por 3 horas. Após esse tempo desligou-se o banho, retirou-se o tubo de ensaio e com cuidado, transferiu-se o diesel vegetal e a lâmina para um becker, e deste, com uma pinça de aço inoxidável transferiu-se a lâmina para um outro tubo de ensaio contendo o solvente de lavagem. Depois de lavada com o solvente, a lâmina foi seca e colocada em outro tubo de vidro, para ser fotografada. Finalmente foi feita a comparação com o conjunto padrão ASTM.

A Figura 19 mostra o equipamento onde é feita a análise de corrosividade em lâmina de cobre.



Figura 19 - Análise de corrosividade em lâmina de cobre.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2015

4.6.7. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar (LÔBO et al., 2009). O ensaio é definido pela ASTM D92 e o valor é medido em Graus Celsius.

No teste foram utilizados 75 ml de amostra, programada a uma temperatura de partida à amostra com uma margem de segurança de 10 °C com base na temperatura observada no visor do aparelho.

Após a programação da temperatura, a válvula de gás foi aberta seguida do acionamento da chama de ignição, que deve ter aproximadamente 0,4 cm de diâmetro. A chama de ensaio foi injetada cada vez que a temperatura do termômetro se elevou de 2 °C. Em seguida, a temperatura ficou sendo monitorada de 10 em 10 °C até o fim do processo e por último, o valor do ponto de fulgor foi lido diretamente no visor do aparelho.

A Figura 20 mostra a análise de ponto de fulgor em andamento.



Figura 20 - Análise do ponto de fulgor
 .Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

4.7. CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS

4.7.1. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

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

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

4.7.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

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

4.7.3. Cromatografia - Análise de GC-MS

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

A composição química dos PLO's e das frações destiladas foram determinadas através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (aparelho Shimadzu GC-MS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons). A coluna utilizada para a análise foi RTX-5Ms ($L=30\text{m}$; $d=0,25\text{mm}$). Como gás de arraste foi utilizado o Hélio com um fluxo de $37,2\text{ mL/min}$, taxa de separação igual a 20 e o seguinte programa de temperatura foi aplicada: a temperatura do forno foi aumentada de 15°C/min até 150°C , de 8°C/min até 200°C , de 2°C/min até 240°C e, em seguida, foi mantida durante 4 minutos. Em seguida, o forno foi aquecido a 15°C/min até 300°C . A temperatura do injetor e do detector foi de 280°C . Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB. Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por um gás de arraste através uma coluna cromatográfica onde ocorre a separação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR CARBONATO DE SÓDIO

5.1.1. Espectrometria por Fluorescência de Raio-X

A Tabela 21 mostra a fluorescência de Raios X do carbonato de sódio. Os resultados nos dizem que o carbonato de sódio tem mais de 98% de pureza. Além disso, a composição mineralógica mostra a presença de SiO_2 com 0,773% e a ausência de enxofre.

Tabela 21 - Espectrometria por Fluorescência de Raio-X do carbonato de sódio (Na_2CO_3)

Componentes	SiO_2 (%)	P (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	Na (%)	Cl (%)	Ag (%)
Na_2CO_3	0,773	0,153	0,08	0.092	98.118	0.427	0.358

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de carbonato de sódio apresentado na Figura 21 mostram que catalisador (Na_2CO_3) apresentam partículas de forma cilíndricas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão de acordo com as micrografias obtidas por Forryan *et al.* (2006), que relataram que a forma cilíndrica das partículas proporcionam uma representação morfológica mais realista do Carbonato de Sódio.

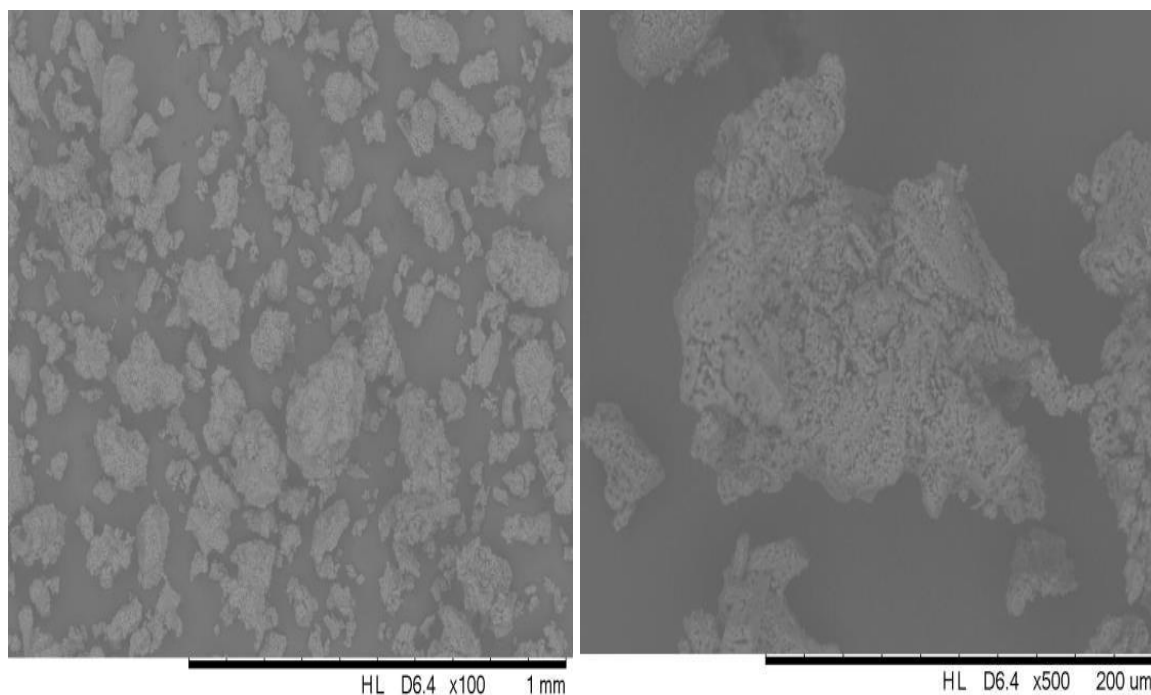


Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3).

Fonte: MANCIO, 2015.

5.2. PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Na investigação do processo de Craqueamento termocatalítico em escala Piloto foram utilizados os dados segundo Mancio (2015), a qual realizou inicialmente 3 (três) experimentos nos quais foram investigados o teor do catalisador carbonato de sódio, a variação da temperatura e o tempo de craqueamento.

A Tabela 22 apresenta os parâmetros do processo para todos os experimentos de craqueamento termocatalítico a 450°C e 1 atm, utilizando óleo de palma bruto como matéria prima e o carbonato de sódio como catalisador.

Tabela 22 - Parâmetros do processo de craqueamento termocatalítico

Parâmetros	Catalisador (%)		
	5	10	15
Temperatura de craqueamento (°C)	450	450	450
Massa de alimentação (Kg)	49.10	30.45	34.90
Massa de catalisador (Kg)	2.58	3.01	5.24
Tempo de craqueamento (min)	275	110	100
Agitação (rpm)	150	150	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	348	337	320

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 22, pode-se observar que a temperatura inicial do craqueamento diminui quando se aumenta a porcentagem do catalisador (Na_2CO_3), ratificando que o catalisador empregado e a variação do teor do mesmo acabaram contribuindo significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas do óleo de palma, favorecendo na redução do tempo reacional dos processos, isto é ilustrado na Figura 22 e 23. Isso é corroborado pelo trabalho de Crossley *et al.* (1962), a 300 ° C, as primeiras reações de craqueamento de triglicerídeos ocorrem, o que resulta na formação de ácido graxo e acroleína (aldeído). Posteriormente, a temperaturas mais elevadas entre 400°C e 500 ° C, reações de craqueamento produz mais hidrocarbonetos, e menos desoxigenados. Além disso, Santos (2015), utilizando borra do óleo de palma com 5% de carbonato de sódio, obteve temperatura inicial de craqueamento a 357°C; Mota (2013) observou a temperatura inicial de craqueamento a 318°C, este adotou o óleo de palma como matéria prima e 10% de carbonato de sódio; Já Corrêa (2015) evidenciou a 306°C o início do

craqueamento, sua matéria prima foi a gordura residual e 10% de carbonato de sódio como catalisador.

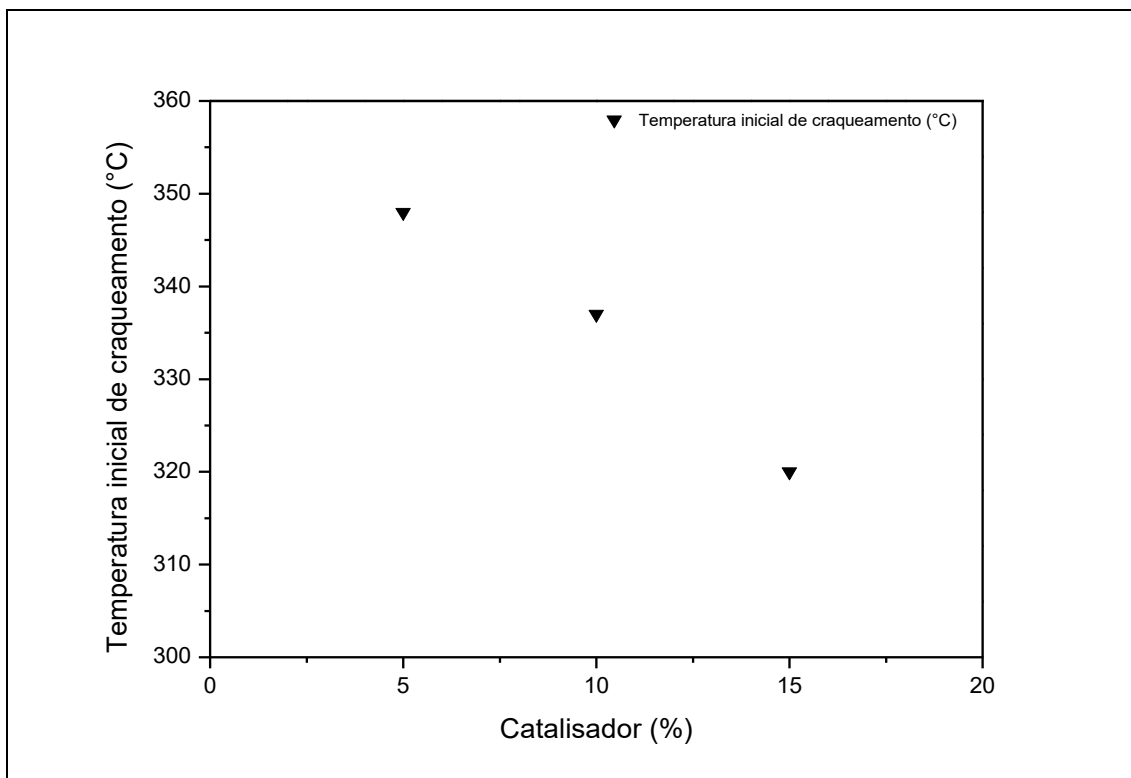


Figura 22 – Gráfico da temperatura inicial de craqueamento em função do catalisador.

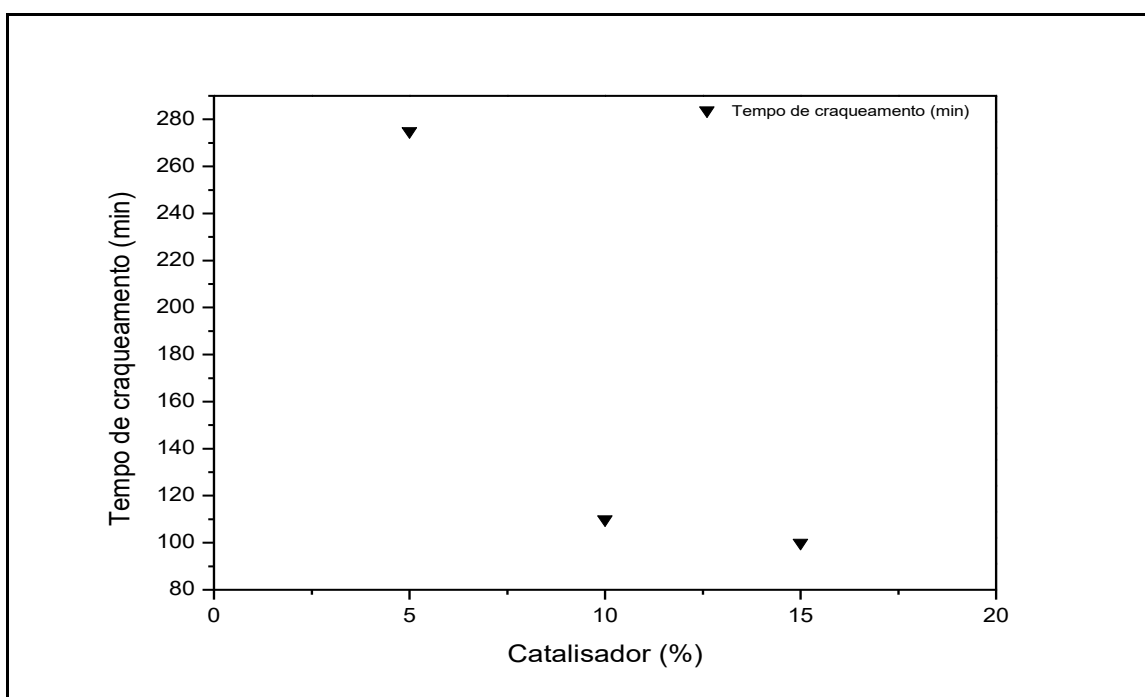


Figura 23 – Gráfico do tempo de craqueamento em função do catalisador.

5.2.1. Balanço Material Global do Craqueamento Termocatalítico do óleo de Palma

A Tabela 23 mostra o desempenho do catalisador no balanço global para todos experimentos de craqueamento termocatalítico do óleo de palma efetuados a 450°C e 1 atm, utilizando o carbonato de sódio como catalisador.

Tabela 23 - Conversão e rendimento dos produtos do craqueamento termocatalítico do óleo de palma, utilizando o Na_2CO_3 como catalisador.

Produtos	Porcentagem do Na_2CO_3		
	5%	10%	15%
Conversão	82,6	90,84	86,36
Rendimento dos Produtos (%)			
PLO	62,32	47,15	58,74
Óleo de Palma	14,56	0,00	0,00
Gás	5,09	29,07	12,15
Água	2,83	9,16	13,64
Coque	15,19	14,62	15,47
Total	100	100	100

Na análise dos resultados apresentados na Tabela 23, ela mostra uma tendência quando ocorre o aumento no catalisador na conversão do óleo de palma bruto (PLO, coque e gás) entre 82,6% e 90,84%, nota-se que a água para essa conversão já foi separada do produto líquido; já o rendimento do produto líquido orgânico variou de 47,15% a 62,32%. Estes resultados são superiores aos valores relatados por Dandik & Aksoy (1998) para o craqueamento catalítico de óleo de girassol térmica residual a 400 ° C e 420 ° C, utilizando-se diferentes concentrações de carbonato de sódio como catalisador, em que as conversões entre 42% e 83% em massa foram obtidas. Mota *et al* (2014) obteve um rendimento de 68,6 % na reação de craqueamento com carbonato de sódio a 20 %. Twaiq *et al* (2003), o qual investigou a obtenção de combustíveis líquidos constituídos de hidrocarbonetos, a partir de óleo de palma via craqueamento termocatalítico utilizando-se catalisadores mesoporosos constituídos de alumino-silicatos a temperatura de 500 °C, o qual obteve conversões de óleo de palma em PLO de 80-90% em peso, com elevada seletividade para os produtos de hidrocarbonetos líquidos. Corrêa (2015) obteve rendimento do PLO de 50,26 % para o craqueamento termocatalítico de gordura residual, ressaltando que este experimento utilizou

teor de 5% de catalisador, entretanto o rendimento do PLO de 10% de Na_2CO_3 aumentou para 66,57%.

5.2.2. Caracterização Físico-Química do Produto Líquido Orgânico

Neste item serão mostrados e discutidos os resultados das análises físico-químicas dos PLO'S produzidos após reação de craqueamento em escala piloto utilizando óleo de palma bruto a 450°C e 1 atm, com 5, 10, 15 % em massa de carbonato de sódio como catalisador, além de confrontar tais resultados com os dados encontrados na literatura.

A Tabela 24 mostra os resultados das análises físico-químicas dos experimentos de craqueamento realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA).

Tabela 24 - Resultados das análises físico-químicas obtidas para o PLO.

Análises	Unidades	Catalisador (%)		
		5%	10%	15%
Densidade	g/cm ³	0.849	0.834	0.830
Viscosidade	mm ² /s	6.59	5.67	4.82
Ind. de acidez	mg KOH/g	51.56	4.10	3.55
Índice Saponificação	mg KOH/g	70.95	64.91	54.15
Índ. de refração	-	1.458	1.458	1.454
Corrosividade	-	1A	1 ^a	1A
Ponto de fulgor	°C	87	28	27

Os resultados resumidos na Tabela 24 mostram uma forte dependência do teor de catalisador nas propriedades físico-químicas no PLO. A diminuição dessas propriedades quando se aumenta a porcentagem do catalisador indica que o craqueamento termocatalítico do óleo de palma tem a tendência em ser eficiente quando relaciona à conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos dos mais variados tipos e outros compostos característicos da rota tecnológica empregada. Um parâmetro que pode explicar isso é o índice de

saponificação, que informa o número de miligrama de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 24 e com Farah (2012), tomando como base as propriedades físicas como densidade e viscosidade, os hidrocarbonetos que fazem parte do PLO obtido se enquadram na classe parafínica devido esta classe ser caracterizada por hidrocarbonetos com densidade inferior a 0,85 e apresentarem viscosidade relativamente baixa. Pode-se notar nas Figuras 24 e 25 a influência do teor de catalisador nas propriedades da Densidade e Viscosidade Cinemática, mostrando para ambas uma tendência linear em diminuir com o aumento do carbonato de sódio.

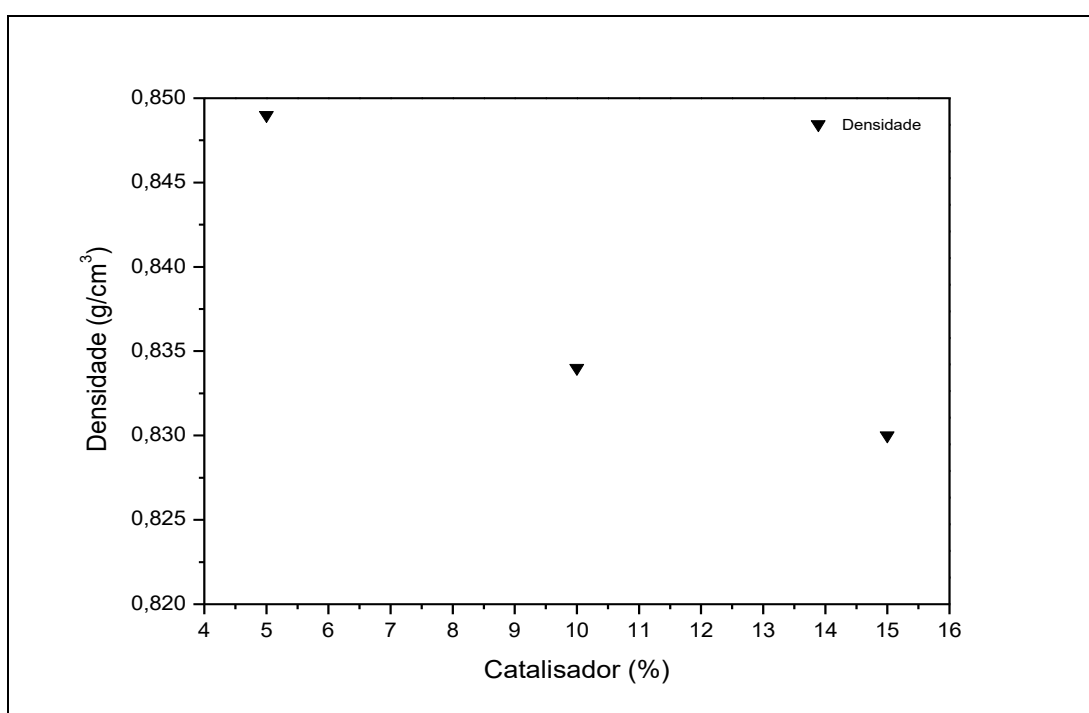


Figura 24 – Gráfico da Densidade dos PLO'S

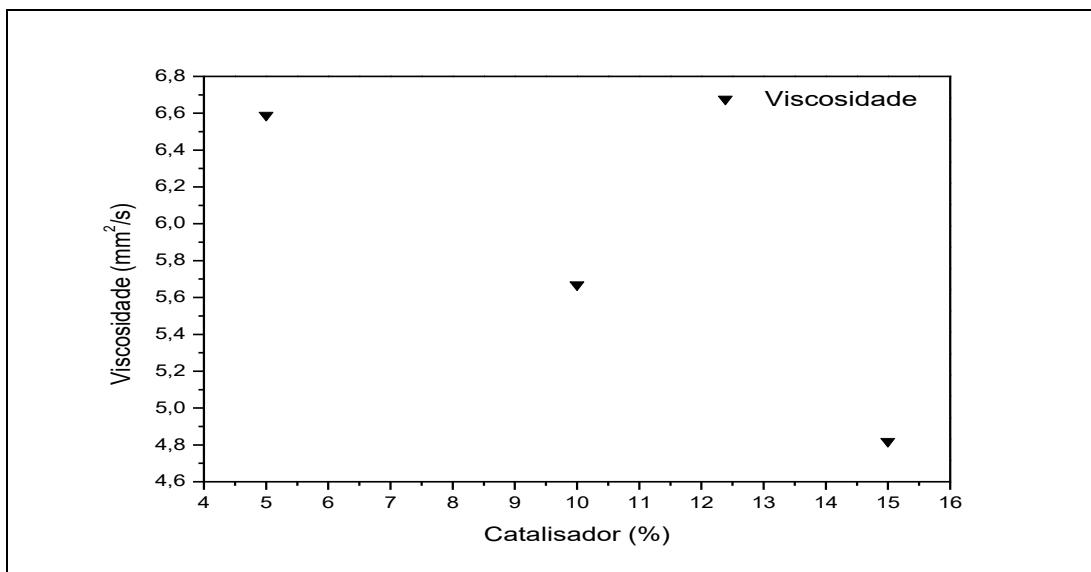


Figura 25 – Gráfico da Viscosidade Cinemática dos PLO'S

Este comportamento é, provavelmente, devido ao aumento nas frações hidrocarbonetos leve com o aumento do teor de catalisador (Na_2CO_3). Corrêa (2015) analisou os valores das densidades apresentadas pelos PLO's, e foi verificado que os valores obtidos estão dentro da faixa dos valores especificados pela norma (ANP N° 50 para o óleo Diesel S10). Ao relacionar o aumento no percentual dos catalisadores com este parâmetro, não foram observados variações significativas no valor das densidades dos PLO's. Os valores da viscosidade cinemática em sua maioria apresentaram conformidade com a norma supracitada, podendo destacar a viscosidade apresentada pelo PLO com 10% Na_2CO_3 , pois o mesmo apresentou o menor valor deste parâmetro (3,48 mm^2/s). Ao comparar os parâmetros analíticos densidade e viscosidade cinemática com o trabalho de Mota *et al* (2014), que estudou a utilização de óleo de palma residual na reação de craqueamento termocatalítico utilizando o carbonato de sódio como catalisador a 10 % em massa, os resultados mostram valores próximos.

Quando comparado com outros trabalhos relatados na literatura, os valores de índice de acidez apresentado na Tabela 24 são relativamente baixos. Isso se deve ao fato do craqueamento em temperaturas mais altas possuírem os melhores resultados; Ademais, o incremento do teor do carbonato de sódio provoca a quebra dos produtos oxigenados e faz com que o craqueamento secundário das moléculas se efetue, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos. Quanto menor o teor de oxigênio nos produtos, menor será a acidez livre da amostra. A influência do teor de catalisador sobre as propriedade da Acidez é ilustrada na Figura 26. Corrêa (2011) empregou o mesmo catalisador a 10%, resultando na obtenção de

um valor igual a 8,9 mg KOH/g para o índice de acidez, valor um pouco acima referente à este trabalho (4,1 9 mg KOH/g). Portanto, constatou-se que o incremento do catalisador carbonato de sódio, bem como as condições operacionais adotadas para o craqueamento termocatalítico do óleo de palma, resultaram na redução do índice de acidez. Este fato enfatiza a importância do craqueamento termocatalítico com carbonato de sódio, pois a maioria dos trabalhos relatados na literatura apresentam valores de índice de acidez relativamente altos como os valores de 77 a 141 mg KOH/g encontrados por Buzetzki *et al.* (2011) ao empregar vários tipos de catalisadores e os valores de 44,6, 82,7 e 90,8 mg KOH/g encontrados por Prado e Filho (2009) ao empregar a bauxita como catalisador.

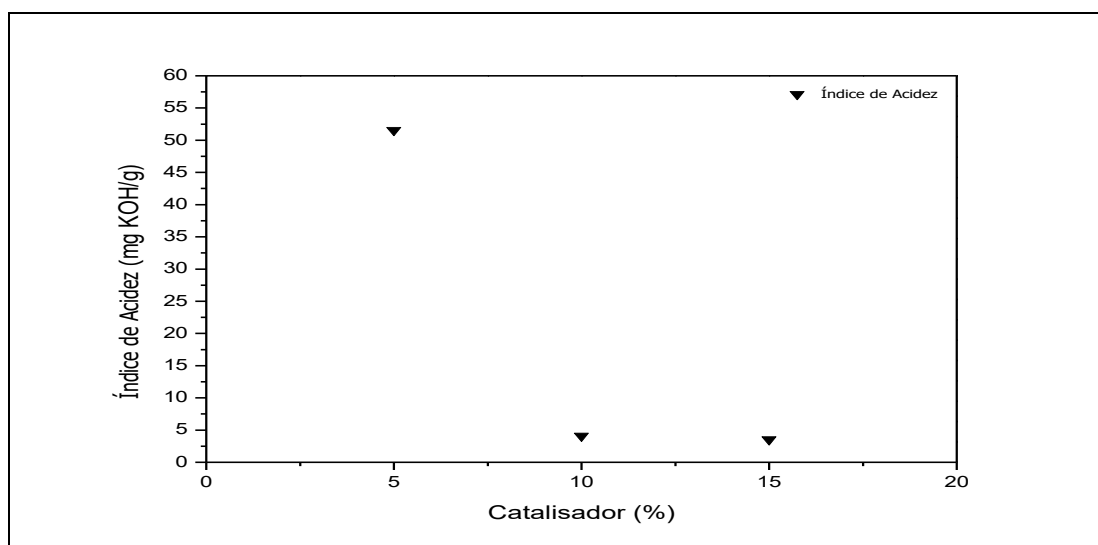


Figura 26 - Gráfico do índice de Acidez dos PLO'S

Estes resultados evidenciam a eficiência da atividade do carbonato de sódio para as reações de craqueamento secundárias, isto é, um aumento na quantidade no teor do catalisador tem um efeito direto sobre a desoxigenação de ácidos graxos formados durante as reações de craqueamento primárias, no qual resulta numa redução significativa do valor da Acidez do produto líquido orgânico.

Em relação ao Valor de Saponificação, pode-se observar na Figura 27 que o aumento da porcentagem do carbonato de sódio se verifica uma redução gradual no Valor de Saponificação do PLO. Estes valores devem ser baixos, o que evidencia a transformação da matéria-prima (à quebra das moléculas dos sais de ácidos graxos) em frações de hidrocarbonetos. Esses valores apresentados na Tabela 24 é corroborado por Corrêa (2015), que apresentou o maior valor para este índice (60,96 mg KOH/g) foi justamente aquele que foi produzido com o menor teor de catalisador, isto é, o PLO com 5% de Na_2CO_3 , enquanto os

PLO's de 10 e 15% apresentaram valores bem inferiores para o índice de saponificação (21,21 e 33,15 mg KOH/g, respectivamente).

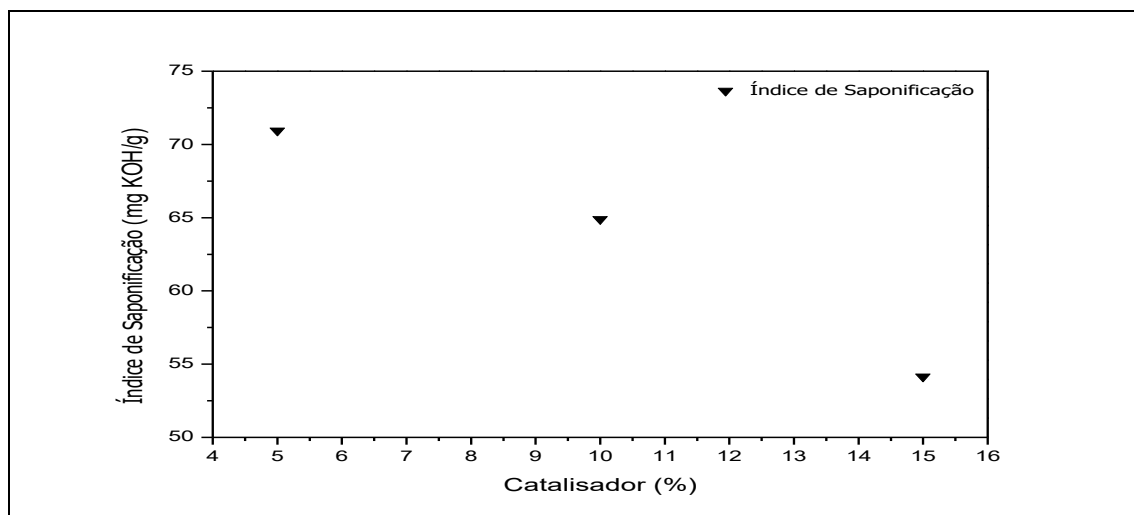


Figura 27 - Gráfico do índice de Saponificação dos PLO'S

Na análise dos resultados da Tabela 24 para a propriedade ponto de fulgor, mostra também a influência da porcentagem do catalisador sobre o Ponto de Fulgor do PLO. Verificou-se que o aumento na porcentagem de carbonato de sódio promoveu a redução do PLO. No entanto os valores baixos ao especificado, como são experimentos com 10 e 15% de catalisador, estão relacionados à presença de frações mais voláteis nos PLOs, o que certa maneira acaba contribuindo na redução da temperatura mínima de queima desses vapores, isto é, quanto menor for o Ponto de Fulgor, maior a concentração de hidrocarbonetos leves.

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

5.2.3. Espectros de Infravermelho dos Produtos Líquidos Orgânicos

Nos espectros de infravermelho apresentados abaixo, ver Figura 28, foram identificadas a presença de bandas de deformação axial de C-H faixas de picos: 2954 – 2852 cm^{-1} , assim como, as bandas entre 1300 – 1000 cm^{-1} correspondentes às ligações C-O. Os picos 1747-1745 cm^{-1} representam a carbonila do éster. Notou-se também cetona alifática

saturada referente ao pico de 1712 cm^{-1} no PLO com 5% de carbonato de sódio, assim como o modo de deformação angular de CH_3 e CH_2 possibilitou a identificação de bandas na faixa de $1465 - 1377\text{ cm}^{-1}$ correspondendo aos alcanos, o que corrobora os picos de 1159 a 810 cm^{-1} , que correspondem às bandas de alcanos de vibrações axiais de C-C. Os picos identificados em 721 cm^{-1} e 908 cm^{-1} caracterizam-se como sendo alquenos de deformação angular fora do plano de C-H, que ocorre entre 1000 e 700 cm^{-1} .

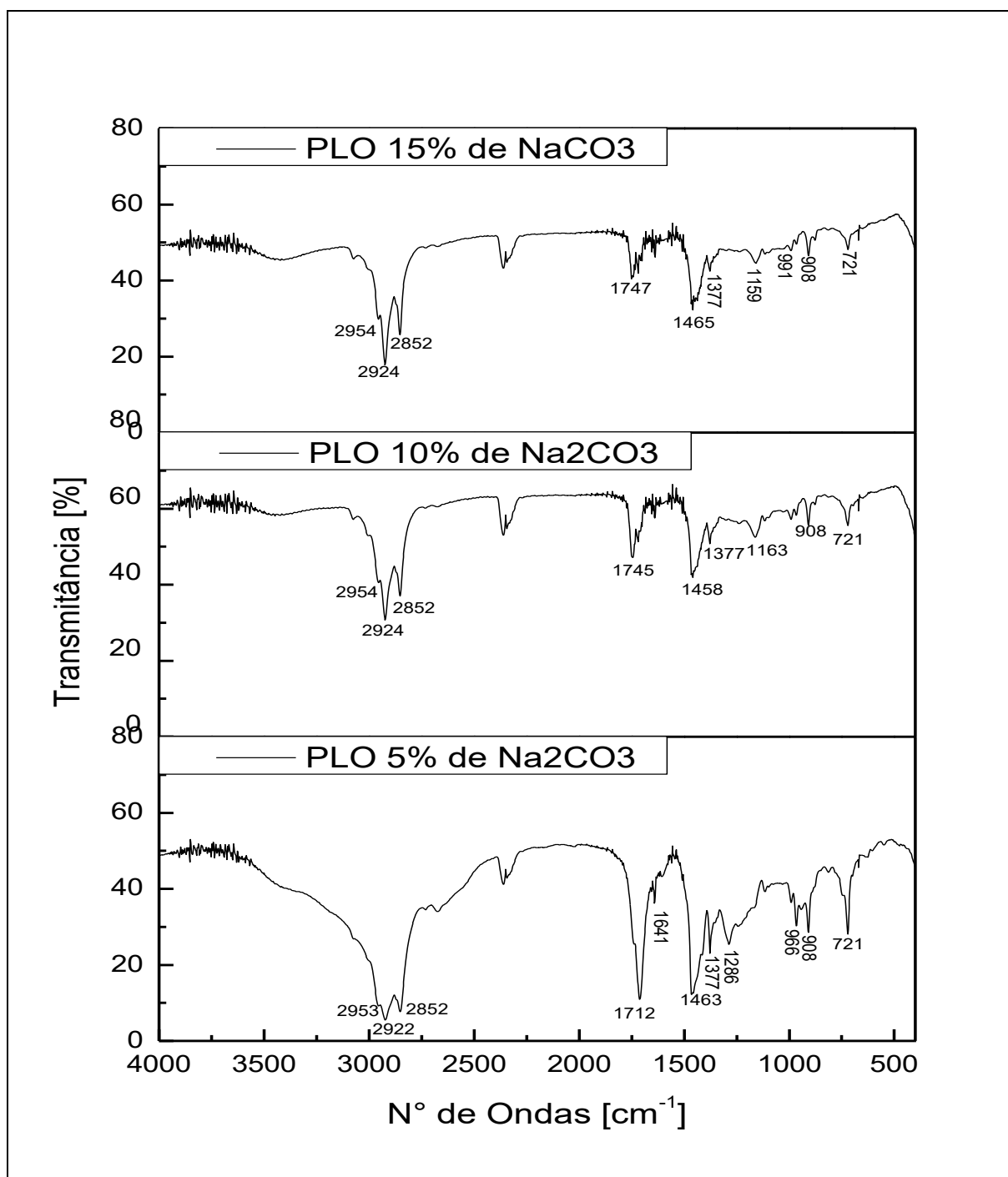


Figura 28 - Espectros do PLO com 5, 10 e 15% de Na_2CO_3 .

5.2.4. Influência do Catalisador na Composição Química do PLO

A Tabela 25 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 5% de Na_2CO_3 , através da análise de Cromatografia Gasosa Associada a Espectro de Massa (GC-MS).

Tabela 25 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 5% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	61.01
Parafínicos normais	23.40
Olefinas	31.10
Naftênicos	6.51
Oxigenados	38.99
Ácidos Carboxílicos	15.17
Álcoois	0.41
Cetonas	4.46
Ésteres	18.95
Total	100.00

A análise por GC-MS do PLO obtido por craqueamento termocatalítico de óleo de palma com 5% (em relação à matéria prima) e carbonato de sódio a 450 ° C e 1 atm indicou que o PLO é composto por 61,01% (m./m.) de hidrocarbonetos e 38,99% (m./m.) de oxigenados. Pelo grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar 03 (três) distintas classes químicas: parafina normal (23,40% m./m.), Olefinas (31,10% m./m.) e naftênicos (6,51% m./m.). Os produtos oxigenados são compostos por ácidos carboxílicos (15.17.% m./m.), Álcoois (0,41% m./m.), Cetonas (4,46 % m./m.) e ésteres (18,95 % m./m.), indicando a presença de óleo de palma que não reagiu no PLO.

A Tabela 26 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

Tabela 26 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 10% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	89.24
Parafínicos normais	41.93
Olefinas	25.34
Naftênicos	21.97
Oxigenados	10.76
Ácidos Carboxílicos	2.63
Álcoois	3.37
Cetonas	4.62
Outros	0.14
Total	100.00

A análise por GC-MS do PLO obtido por craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 10% (em peso) e carbonato de sódio a 450 ° C e 1 atm indicou que o PLO é composto por 89,24% (em peso) de hidrocarbonetos e 10,76% (em peso) de oxigenados. Pelo grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar 03 (três) distintas classes químicas: parafina normal (41,93% em peso.), Olefinas (25,34% em peso.) e naftênicos (21,97% em peso.). Os produtos oxigenados são compostos por ácidos carboxílicos (2,63% em peso), Álcoois (3,37% em peso), Cetonas (4,62% em peso) e outros compostos (0,14 % em peso). Com maior incremento do catalisador se percebe o aumento de hidrocarbonetos e a diminuição de compostos oxigenados.

A Tabela 27 apresenta a composição percentual em hidrocarbonetos e compostos oxigenados do PLO produzido na Unidade Piloto de Craqueamento utilizando o teor de 15% de Na_2CO_3 .

Tabela 27 - Composição do PLO produzido na Unidade Piloto utilizando o teor de 15% de Na_2CO_3 .

Compostos	Área (%)
Hidrocarbonetos	92.84
Parafínicos normais	27.53
Olefinas	54.78
Naftênicos	10.53
Oxigenados	7.16
Álcoois	2.66
Cetonas	4.50
Total	100.00

A análise por GC-MS do PLO obtido por craqueamento termocatalítico de óleo de palma com 15% (em peso) e carbonato de sódio a 450 ° C indicou que o PLO é composto por 92,84% (em peso) de hidrocarbonetos e 7,16% (em peso) de oxigenados. Pelo grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar 03 (três) distintas classes químicas: parafina normal (27,53% em peso.), Olefinas (54,78% em peso.) e naftênicos (10,53% em peso.). Os produtos oxigenados foram Álcoois (2,66% em peso) e Cetonas (4,5% em peso).

Segundo Thomas, 2004 os principais hidrocarbonetos presentes no diesel de petróleo são alcanos, olefinicos, naftênicos e aromáticos, deste modo, a obtenção deste resultado confirma a semelhança da composição do PLO com a composição do diesel derivado do petróleo, o que de certa maneira, ratifica a possibilidade do PLO se tornar um provável substituto ou até mesmo um aditivo do diesel. Ao analisar as tabelas 25, 26 e 27, pode-se concluir que, com maior incremento do catalisador, percebe-se o aumento de hidrocarbonetos e a diminuição de compostos oxigenados. A Figura 29 ilustra isso.

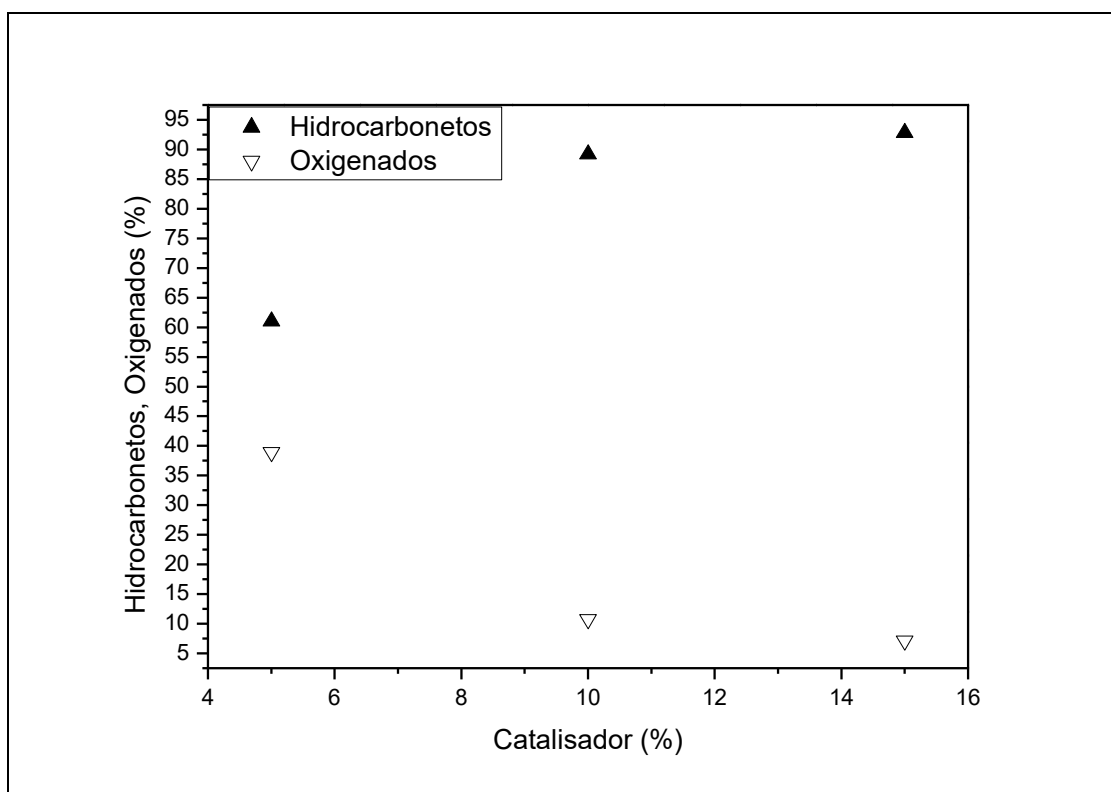


Figura 29 – Gráfico da distribuição de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados presentes no PLO em função do catalisador.

Ao analisar a GC-MS da composição química dos orgânicos líquidos os produtos obtidos por craqueamento termocatalítico de óleo de palma em bruto a 450°C e 1 atm, usando 5, 10 e 15% de carbonato de sódio como catalisador, resumidos na Tabela 28, a qual pode ser observada a presença de classes químicas de compostos semelhantes, embora com uma pequena diferença na concentração. A Cromatografia Gasosa de compostos líquidos orgânicos detectados quantidades relativamente grandes de hidrocarbonetos em C15, seguido de hidrocarbonetos C14. As concentrações mais elevadas níveis de ácidos graxos e ésteres foram observadas no craqueamento termocatalítico usando 5% de carbonato de sódio, o que pode explicar o índice de acidez mais elevado (51,56 mg de KOH / g). Ademais, comprova-se ao aumentar o teor do catalisador, aumentam-se também os produtos de hidrocarbonetos.

Tabela 28 – Composição química dos hidrocarbonetos presente no PLO .

Número do Carbono	Catalisador		
	5%	10%	15%
C9	-	-	0.71
C10	1.77	6.85	11.78
C11	4.29	9.51	5.62
C12	2.31	15.43	15.89
C13	9.82	5.45	13.88
C14	11.72	13.41	14.34
C15	14.21	25.57	20.17
C16	2.12	5.67	0.75
C17	3.83	4.63	6.96
C18	0.33	1.82	0.47
C19	1.09	0.82	2.27
C20	3.15	0.08	-
C21	-	-	-
C22	-	-	-
C23	6.37	-	-
Total de Hidrocarbonetos	61.01	89.24	92.84

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

5.3.1. Destilação de Bancada sem Refluxo

As Tabelas 29, 30 e 31 mostram os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos dos produtos proveniente do fracionamento dos PLO'S obtidos por craqueamento termocatalítico de óleo de palma a 450°C em diferentes porcentagens de catalisador durante a realização dos experimentos de destilação fracionada, realizados em escala de bancada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFGA). Foram empregadas colunas *Vigreux* de 10 (dez), 30 (trinta) e 50 (cinquenta) centímetros.

Tabela 29 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃, utilizando coluna Vigreux de 10 cm.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	604,55	728,1	694,1
Temperatura inicial do processo (°C)	26	25	27
Temperatura final de processo (°C)	371	400	400
Tempo total de destilação (min)	102	96	85
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	-	154	158
Fração destilada (175-235°C)	187	187	190
Fração destilada (235-305°C)	243	243	241
Fração destilada (305-400°)	310	314	310
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	-	12,08	10,75
Fração Aquosa	-	0,23	-
Fração destilada (175-235°C)	10,66	69,98	77,55
Fração Aquosa	3,2	0,4	-
Fração destilada (235-305°C)	108,91	127,74	148,41
Fração Aquosa	-	-	-
Fração destilada (305-400°C)	100,24	253,56	227,14
Fração Aquosa	0,58	1,1	0,89
Massa de produto de fundo	371,78	252,05	205,48
Massa de Gás não condensável	9,18	15,96	24,77
Rendimento Total (%)	36,4	63,6	66,8

Ao analisar a Tabela 29, não houve formação de fração destilada na faixa de temperatura de 40-175°C para o experimento com 5% de Na₂CO₃. Esta mesma porcentagem de catalisador, nota-se que a destilação não atingiu a meta de 400 °C, pois começaram a formar produtos parafínicos de cadeias grandes, com isso, decidiu-se interromper o experimento quando a temperatura atingiu 371 °C. Em relação ao tempo total da destilação, assim como foi relatado no craqueamento termocatalítico, observou-se a diminuição deste parâmetro quando se varia o catalisador, de 102 min a 85 min para 5 e 15%, respectivamente.

Percebe-se ao aumentar a porcentagem do catalisador houve um aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, conseqüentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 36,4 para 66,8%. A figura 30 ilustra o rendimento das frações destiladas.

Pode-se destacar a formação de grandes quantidades formadas nas faixas de temperaturas mais elevadas, isso mostra que os biocombustíveis produzidos possuem cadeias

maiores. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, há diminuição de 371,78 para 205,48g com o acréscimo do catalisador.

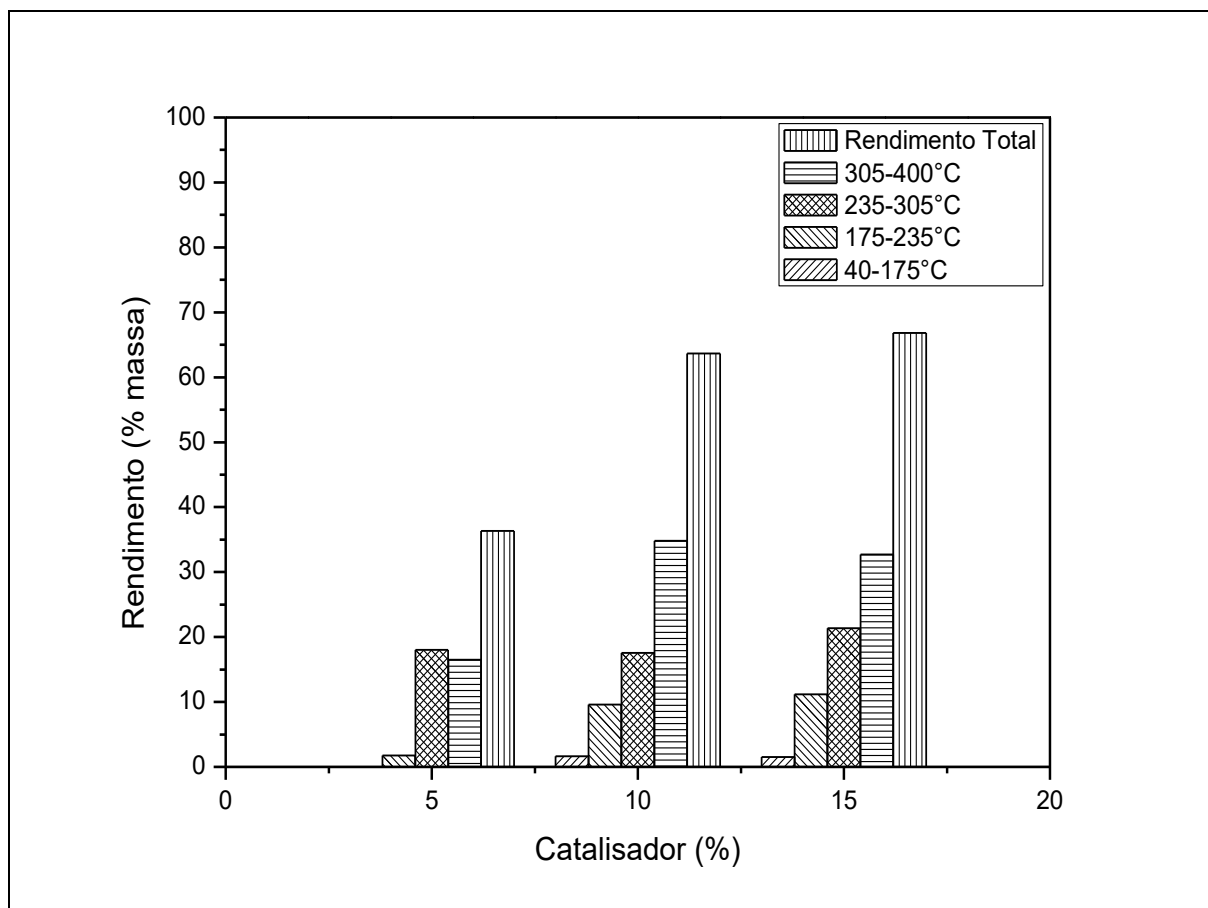


Figura 30 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 10 cm em função da porcentagem do catalisador.

Tabela 30 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃, utilizando coluna Vigreux de 30 cm.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	695,47	673,52	636,05
Temperatura inicial do processo (°C)	26	26	26
Temperatura final de processo (°C)	400	400	400
Tempo total de destilação (min)	105	98	91
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	-	165	166
Fração destilada (175-235°C)	188	189	185
Fração destilada (235-305°C)	242	244	241
Fração destilada (305-400°)	315	313	311
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	-	12,43	14,24
Fração Aquosa	-	-	0,17
Fração destilada (175-235°C)	16,76	63,32	78,74
Fração Aquosa	3,6	-	-
Fração destilada (235-305°C)	118,08	119,84	136,32
Fração Aquosa	0,31	0,45	-
Fração destilada (305-400°C)	234,01	220,42	285,53
Fração Aquosa	0,98	0,75	1,2
Massa de produto de fundo	306,62	238,95	97,74
Massa de Gás não condensável	15,11	17,36	52,11
Rendimento (%)	53	61,8	80,9

Ao analisar a Tabela 30, não houve formação de fração destilada na faixa de temperatura de 40-175°C para o experimento com 5% de Na₂CO₃. Em relação ao tempo total da destilação, foi observado que este diminuiu quando se varia o catalisador, indo de 105 min a 91 min para 5 e 15%, respectivamente.

Percebe-se ao aumentar a porcentagem do catalisador houve um aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, consequentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 53 para 80,9%. A figura 31 ilustra o rendimento das frações destiladas.

Cumprе destacar a formação de grandes quantidades formadas nas faixas de temperaturas mais elevadas, isso mostra que os biocombustíveis produzidos possuem cadeias maiores. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, os valores de rendimento reduziram com o aumento do incremento da porcentagem de catalisador, à qual foi de 306,62g para 97,74g.

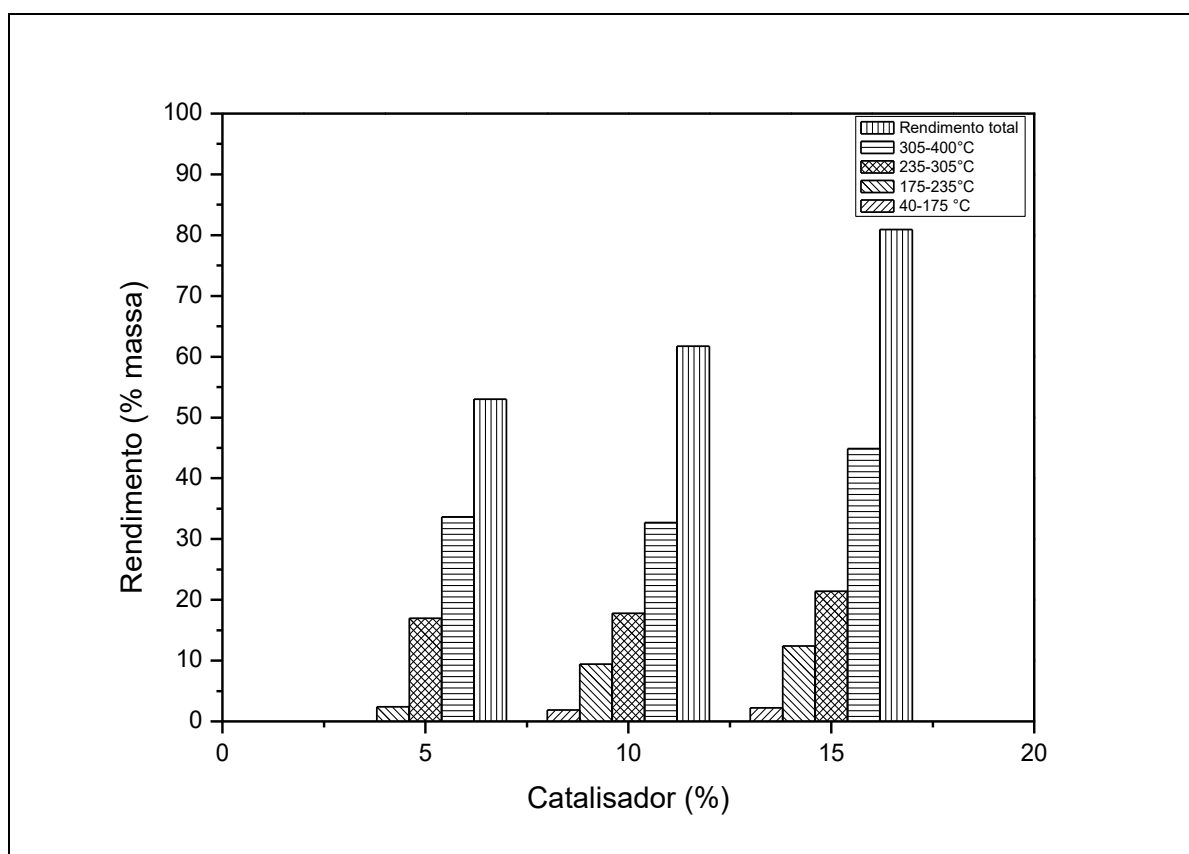


Figura 31 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 30 cm em função da porcentagem do catalisador.

Tabela 31 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃, utilizando coluna Vigreux de 50 cm.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	692,63	660,39	685,21
Temperatura inicial do processo (°C)	26	26	26
Temperatura final de processo (°C)	400	400	400
Tempo total de destilação (min)	122	112	104
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	-	174	165
Fração destilada (175-235°C)	180	188	190
Fração destilada (235-305°C)	251	244	244
Fração destilada (305-400°)	308	315	311
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	-	4,77	12,03
Fração Aquosa	-	-	-
Fração destilada (175-235°C)	20,71	57,5	79,13
Fração Aquosa	4,08	0,92	-
Fração destilada (235-305°C)	108,3	106,04	138,6
Fração Aquosa	-	-	-
Fração destilada (305-400°C)	113,74	201,2	196,14
Fração Aquosa	1,31	2,13	-
Massa de produto de fundo	426,24	269,02	235,84
Massa de Gás não condensável	18,25	18,81	23,47
Rendimento (%)	35,64	55,96	62,16

Ao analisar a Tabela 31, não houve formação de fração destilada na faixa de temperatura de 40-175°C para o experimento com 5% de Na₂CO₃. Em relação ao tempo total da destilação foi observado que, ao variar o catalisador, há diminuição de 112 min a 104 min para 5 e 15%, respectivamente.

Percebe-se ao aumentar a porcentagem do catalisador que houve aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, consequentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 35,05 para 62,16 %. A figura 32 ilustra o rendimento das frações destiladas.

Cumpramos ressaltar a formação de grandes quantidades formadas nas faixas de temperaturas mais elevadas, isso mostra que os biocombustíveis produzidos possuem cadeias maiores, com valores de ponto de ebulição elevados. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, há redução de 426,24 para 235,84g.

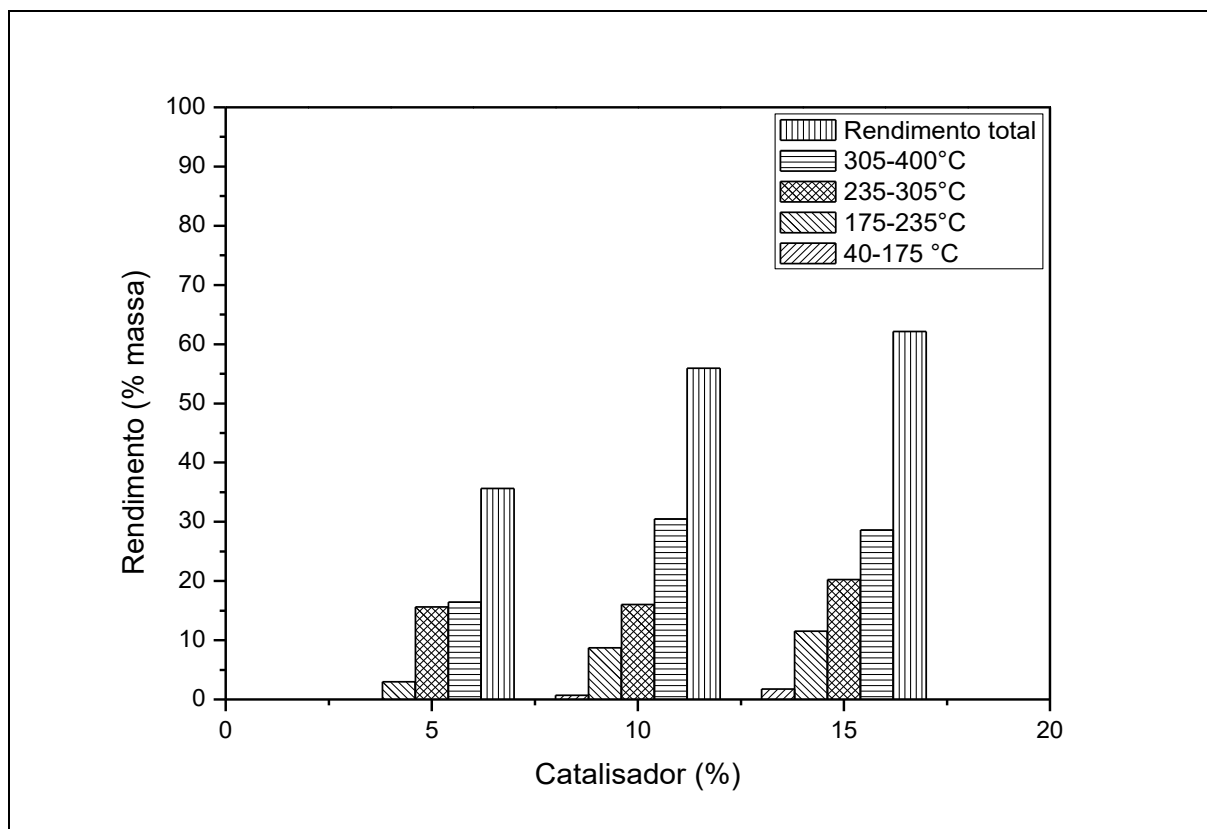


Figura 32 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 50 cm em função da porcentagem do catalisador.

Ao comparar As Tabelas 29, 30 e 31, pode-se notar que o tempo total das destilações diminui quando se aumenta a porcentagem do catalisador (Ver Figura 33) (nas três variações da altura da coluna), o que mostra a eficiência deste teor de catalisador na formação de moléculas menores e na desoxigenação de compostos oxigenados. Por outro lado, quando se analisa a variação da altura da coluna *Vigreux*, é notório o acréscimo do tempo nos experimentos quando se aumenta o tamanho da coluna, exemplo disso é o fracionamento com produto líquido orgânico oriundo de 5% do catalisador, cuja variação foi de 102 min a 122 min com colunas de 10 e 50 cm, respectivamente.

Em relação às temperaturas de cortes das frações, observa-se que não há mudanças significativas tanto ao analisar a porcentagem do Na_2CO_3 quanto ao tamanho da coluna de destilação. Sobre as frações destiladas, nota-se que não foram formados produtos na temperatura de corte de 40-175°C (gasolina verde) para todos os fracionamentos que utilizou o PLO com 5% de catalisador, isso pode ser explicado por o fato desta porcentagem não ter sido suficiente na produção em hidrocarbonetos com cadeia de hidrocarbonetos menores, ou seja, mais voláteis.

Diferente de Wang (2013) que obteve um percentual em água de cerca 70% em suas frações destiladas, neste trabalho, observa-se a presença de quantidades ínfimas da fase aquosa (fase densa). As frações aquosas obtidas em cada faixa de temperatura de destilação foram coletadas e armazenadas, enquanto as frações orgânicas foram submetidas às análises.

Os resultados apresentados indicam que o craqueamento termocatalítico de óleo de palma com carbonato de sódio favorece a formação de hidrocarbonetos pesados ou de cadeias longas, com formação de rendimentos maiores nas faixas de cortes do diesel verde leve e pesado, 235-305°C e 305-400°C, respectivamente. Comparando os rendimentos totais, foi observado que o melhor é o experimento com 15% de catalisador e coluna *Vigreux* de 30 cm, com valor de 80,9% de rendimento. Cabe mencionar a conformidade destes resultados com os dados apresentados por diferentes autores (WIGGER, 2009; RODRIGUES, 2007; LHAMAS, 2013; MOTA, 2013; CORRÊA, 2015).

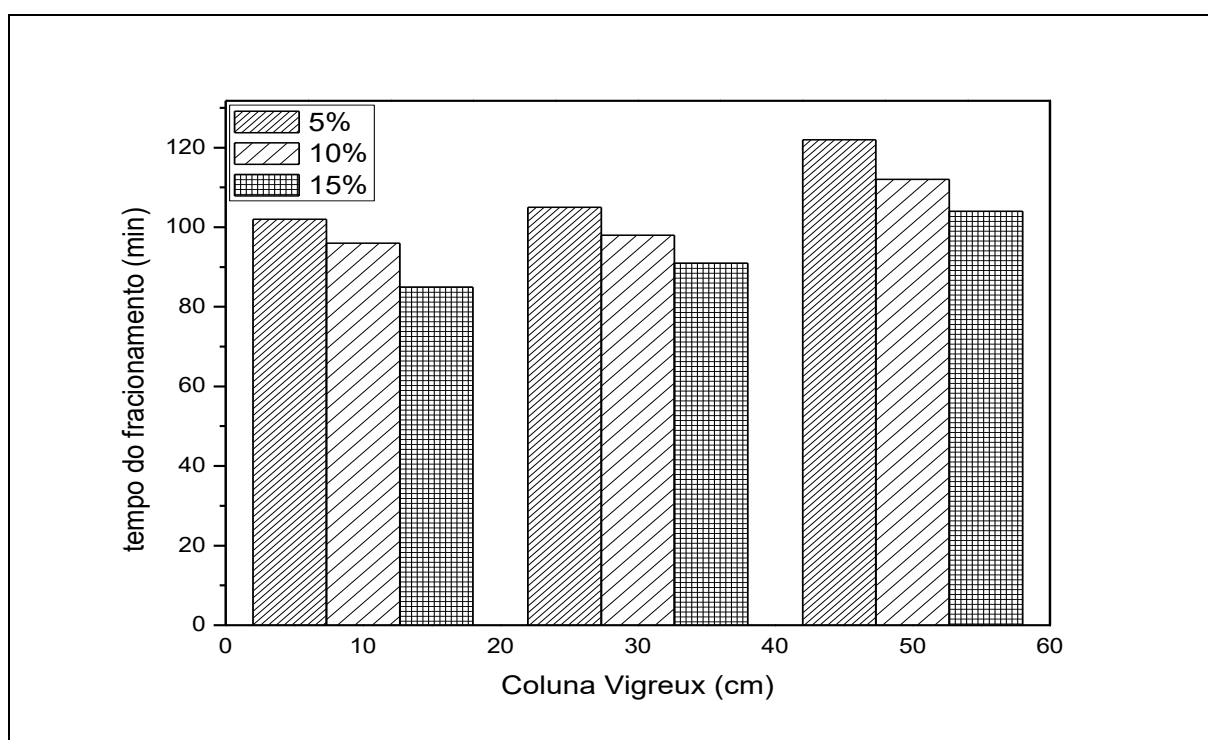


Figura 33 – Gráfico dos tempos totais para as destilações fracionadas sem refluxo dos PLO'S com 5,10 e 15% de Na_2CO_3 na escala de bancada, em função do tamanho da coluna *Vigreux* (10, 30 e 50 cm).

5.3.1.1. Caracterização Físico-química das frações destiladas em bancada

As Tabelas 32, 33, 34 e 35 apresentam os resultados referentes à caracterização físico-química das frações destiladas provenientes dos PLOs produzidos com diferentes porcentagens de catalisador e variando a altura da coluna *Vigreux*; A primeira apresenta os resultados obtidos para as análises físico-químicas da fração na faixa de corte correspondente à gasolina automotiva (40 a 175°C). Para a gasolina, a ANP não estabelece limites para as características descritas abaixo, apenas sugere que estes valores sejam anotados; A segunda apresenta os resultados das frações destiladas na faixa de corte correspondente ao querosene (175-235°C) e foram confrontados com os valores estabelecidos pela agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP N° 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014); A terceira mostra os resultados para o corte da fração correspondente ao diesel leve (235° a 305°C) e com as especificações dispostas na resolução da ANP N° 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013; A quarta possui os valores da fração na faixa de corte correspondente ao diesel pesado (305° a 400°C) e confrontados com as especificações dispostas na resolução da ANP N° 50 DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

Tabela 32 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina verde (40 – 175°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>		
		10 cm	30 cm	50 cm
Destilação Fracionada do Experimento 2				
Densidade	g/cm³	0,7364	0,7345	0,7311
Ind. de acidez	mg KOH/g	1,9	14,1	14,9
Índice Saponificação	mg KOH/g	-	-	-
Índice de refração	-	1,411	1,416	1,418
Corrosividade	-	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 3				
Densidade	g/cm³	0,7312	0,7389	0,7376
Ind. de acidez	mg KOH/g	5,29	3,9	1,99
Índice Saponificação	mg KOH/g	8,76	12,86	35,81
Índice de refração	-	1,4	1,413	1,415
Corrosividade	-	1A	1A	1A

Tabela 33 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do querosene verde (175 – 235°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			Limites (ANP)**
		10 cm	30 cm	50 cm	
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm³	0,739	0,7345	0,7298	0,77-0,837
Viscosidade	mm²/s	0,7214	0,7295	0,7189	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	48,21	62,5	78,46	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	103,26	96,73	95,17	-
Índice de refração	-	1,413	1,418	1,418	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm³	0,7457	0,7475	0,7418	0,77-0,837
Viscosidade	mm²/s	0,7576	0,7661	0,7566	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	0,72	2,5	2,96	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	18,56	2,64	5,27	-
Índice de refração	-	1,421	1,421	1,425	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm³	0,7536	0,7497	0,7492	0,771-0,837
Viscosidade	mm²/s	0,8811	0,8431	0,8133	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	1,96	1,65	1,49	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	10,56	6,39	11,87	-
Índice de refração	-	1,412	1,412	1,419	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A

(**) Especificações de acordo com a resolução ANP Nº 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014.

Tabela 34 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel leve verde (235 – 305°C).

		Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			
Analises	Unidades	10 cm	30 cm	50 cm	Limites (ANP)**
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm³	0,7958	0,7947	0,7945	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	1,6772	1,6732	1,6160	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	46	48,62	49,09	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	58,52	53,47	51,74	-
Índice de refração	-	1,435	1,437	1,441	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1ª
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm³	0,7867	0,7881	0,7833	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	1,4431	1,4462	1,3698	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	2,76	3,55	2,62	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	15,39	3,89	9,13	-
Índice de refração	-	1,438	1,44	1,439	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1ª
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm³	0,7887	0,7904	0,7873	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	1,8075	1,6111	1,5947	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	1,47	1,07	0,98	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	27,51	3,78	13,63	-
Índice de refração	-	1,442	1,441	1,442	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1ª

(***) Especificações de acordo com a resolução ANP N° 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

Tabela 35 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel pesado verde (305 – 400°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			
		10 cm	30 cm	50 cm	Limites (ANP)**
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm³	0,8212	0,8289	0,8189	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	3,8075	5,4	5,0750	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	52,05	60,3	65,28	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	59,05	69,97	64,1	-
Índice de refração	-	1,442	1,446	1,445	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm³	0,8221	0,8337	0,8246	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	4,8625	4,8175	4,3367	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	5,486	5,128	3,42	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	74,29	63,06	44,61	-
Índice de refração	-	1,448	1,451	1,445	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm³	0,8298	0,8470	0,8267	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	4,9825	4,4	4,0308	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	3,57	3,37	2,98	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	30,42	64,62	40,23	-
Índice de refração	-	1,45	1,448	1,5	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A

(****) Especificações de acordo com a resolução ANP N° 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 32 a 35, verificaram-se parâmetros físico-químicos, dentre os quais, mostra o comportamento da densidade tanto em relação às temperaturas de cortes das frações destiladas quanto à variação da altura da coluna *Vigreux*. Com isso, observou-se que o valor da densidade às frações na faixa de corte do querosene verde ficou próximo da norma da ANP N° 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014, esta conformidade também foi obtida para a fração do diesel pesado. Já para a fração na faixa de corte da gasolina não há nada especificado pela norma, apenas sugere que estes valores sejam anotados. Analisando o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, verificou-se que não houve mudanças significativas nos valores da densidade. Porém, são notórios os aumentos das densidades com o aumento das faixas de temperatura de destilação. Isto pode ser explicado pelo aumento no número de carbonos em cada faixa de temperatura de destilação, pois quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos, maior será sua densidade. Os resultados obtidos estão de acordo com Ferreira *et al.* (2012) e Flumignan (2007), o primeiro encontrou na fração de corte da gasolina, numa coluna com 3 estágios, o valor de 0,69 g/cm³; já o segundo destilou na faixa de corte do querosene, e encontrou valores que estão dentro dos limites estabelecidos da ANP do querosene de petróleo. Santos (2015) também verificou que a densidade na faixa de corte do diesel pesado (305–400°C) apresentou valores em conformidade ao diesel S10.

Sobre o comportamento da viscosidade tanto em relação às temperaturas de cortes das frações destiladas quanto à variação do tamanho, no qual observa que assim como os valores da propriedade densidade, os valores da viscosidade apresentam efeitos significativos quando se altera a faixa de temperatura de corte, resultando em um aumento gradativo à medida que a faixa de temperatura de corte aumenta, exemplo disso é a destilação do experimento 3 e altura de 50 cm, que foi de 0,8133 a 4,0308 para as frações de querosene verde e diesel pesado verde, respectivamente. Este fato é justificado pela presença cada vez maior de hidrocarbonetos com elevada massa molecular, pois se verificou que com o aumento da temperatura de destilação, têm-se hidrocarbonetos caracterizados por cadeias longas. Na faixa de corte do querosene verde (175-235°C), para altura de 50 cm, a viscosidade aumentou das destilações do experimento 1 para o experimento 3, que foi de 0,7189 a 0,8133 mm²/s, respectivamente. Vale ressaltar que não foram realizadas análises à faixa de corte da gasolina verde, haja vista que não foi produzida amostra destilada suficiente para sua realização. Pode-se mencionar que o diesel pesado verde foi o único que foi consoante com a norma da ANP N° 50, como é o caso da destilação do experimento 1 à altura de 10 cm. Analisando o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, verificou-se que, embora não há

mudanças significativas, a viscosidade cinemática diminui de forma linear com o aumento da altura da coluna, de modo que o aumento da altura da coluna provoca um enriquecimento e/ou concentração de compostos mais voláteis na fase de vapor, diminuindo assim a viscosidade dos destilados.

Em relação ao comportamento do índice de acidez, percebe-se que há uma tendência definida de ela diminuir da destilação do experimento 1 para a destilação do experimento 3, isso para todas faixas de cortes das frações. Pode-se dar como exemplo a faixa do querosene verde (175-235 °C), que foi de 48,21 mg KOH/g da destilação do experimento 1 e altura de 10 cm para 1,96 mg KOH/g da destilação do experimento 3 e altura de 10 cm, o que mostra mais uma vez a eficiência/qualidade da desoxigenação dos hidrocarbonetos quando se aumenta o catalisador. Cumpre destacar que, ao fazer uma comparação do índice de acidez da fração na faixa de corte do diesel pesado, o parâmetro analisado apresenta valores maiores, indicando que boa parte dos componentes ácidos se concentra na fração com faixa de corte do diesel pesado. Ao Analisar o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, verificou-se que nas frações mais leves a acidez aumentou nas destilações dos experimentos 1 e 2 quando se aumenta a altura da coluna, mas diminuiu no experimento 3. Já nas frações pesadas a acidez diminuiu a partir da destilação do experimento 2 quando se aumenta o coluna *Vigreux*. Deste modo, cabe mencionar que os valores do índice de acidez das faixas de destilação apresentaram resultados inferiores aos índices de acidez das faixas de destilação obtidos dos PLOs resultante do processo de craqueamento do óleo de palma com catalisador básico relatado por Lhamas (2013). Corrêa (2015) também encontrou o índice de acidez do querosene verde obtido através da destilação do PLO de 10% do Na_2CO_3 , o valor de 5,43 mg KOH/g. Já para acidez dos Querosenes Verdes de 5% e 15% de Na_2CO_3 , ele obteve 23,61 mg KOH/g e 14,72 mg KOH/g , respectivamente. Esses valores estudados por Corrêa (2015) ao comparar com este trabalho foram superiores.

O índice de saponificação corrobora com o que foi dito na acidez das frações pesadas, pois também nesta fração os valores ficaram elevados. Porém, ocorre diminuição quando se aumenta o tamanho da coluna *Vigreux*, que decresceu de 74,29 mg KOH/g a 44,61 mg KOH/g da destilação do experimento 2 às alturas 10 e 30 cm, respectivamente. O mesmo acontece à fração de corte do querosene verde (174-235°C), que diminuiu significamente das destilações do experimento 1 para o 2.

Os valores de Corrosividade a lâmina de cobre de todas as frações quando analisados foram consoantes à norma citada para querosene de aviação - ANP N° 63 e na resolução ANP N° 50 para diesel de petróleo, as quais estabelecem um valor igual a 1 (um), deste modo às

frações são caracterizadas como de baixa capacidade em causar corrosão em peças metálicas dos veículos automotores.

Sobre o parâmetro índice de refração analisado, observa-se que há aumento nos valores quando se aumenta a faixa de corte das frações destiladas para as três variações de alturas empregadas. Este fato está condizente com a literatura e com o comportamento das propriedades como densidade e viscosidade relatada nos parágrafos acima, pois se sabe que quanto maior o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos maior o índice refração. Os valores do índice de refração das faixas de destilação foram comparados aos valores obtidos por SUZUKI et al. (2008). Santos (2015) encontrou valores para a gasolina (1,409), para o querosene (1,448) e para o diesel de petróleo (1,460).

5.3.1.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas

Também foi realizada a caracterização por análises de espectros na região de infravermelho das frações destiladas. A Figura 34 apresenta os espectros de Infravermelho da faixa da gasolina verde (40–175°C) para a destilação do experimento 2 variando as três colunas *Vigreux* (10, 30 e 50 cm).

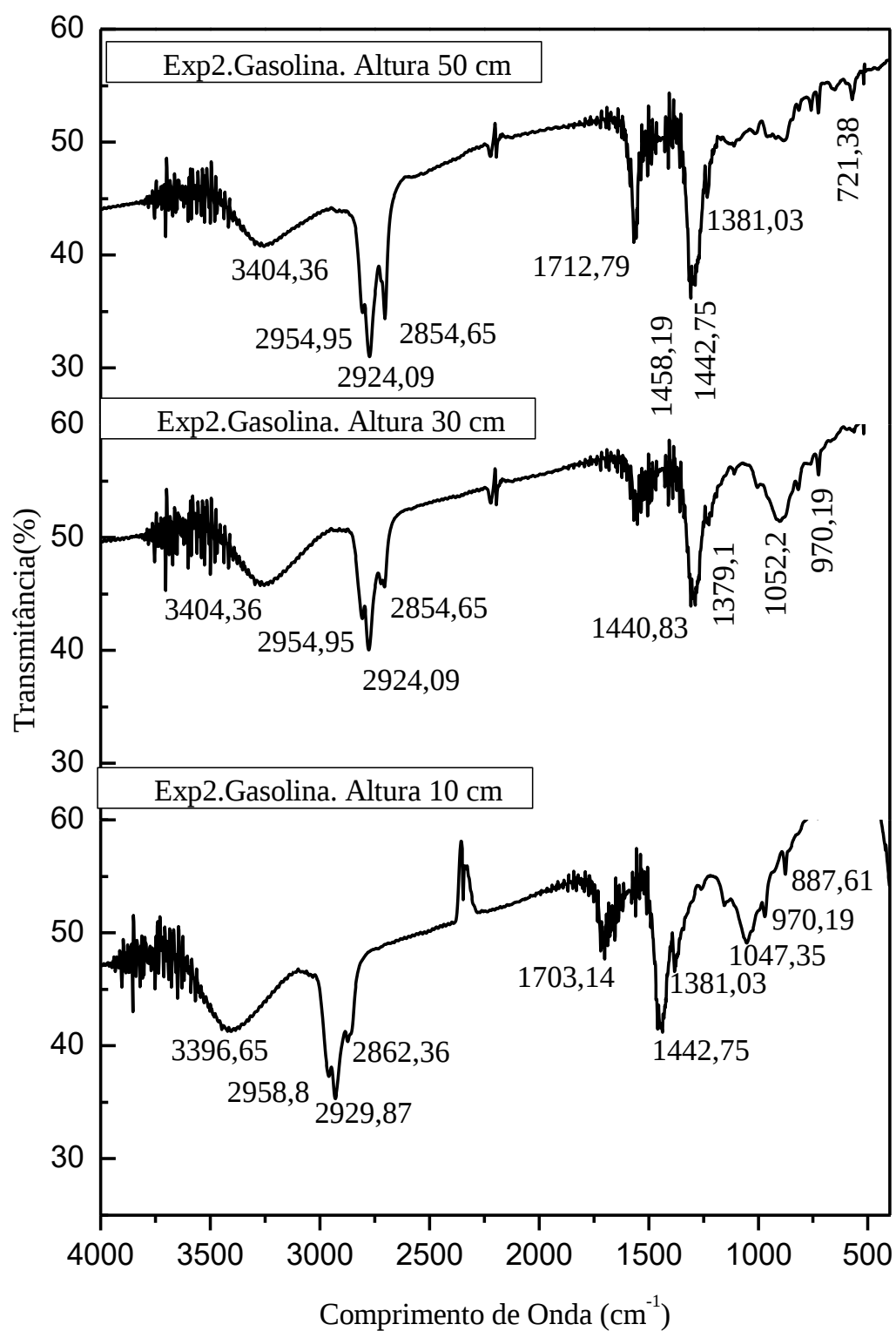


Figura 34 - Espectros de FT-IR da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna Vigreux.

Ao analisar a Figura 34, montou-se a Tabela 36 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR.

Tabela 36 – Identificação das bandas da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux* em escala de bancada.

Experimentos (Gasolina Verde)			Comprimento de onda (cm⁻¹)
Exp. 2 Altura 10 cm	Exp. 2 Altura 30 cm	Exp. 2 Altura 50 cm	
2958,8	2956,36	2954,95	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$: 2956,88 cm ⁻¹
2929,87	2927,94	2924,09	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$: 2924,09
2862,36	2856,58	2854,65	Simétrica de ν_sCH_2
1703,14	1705,07	1712,79	C=O
-	-	1458,19	Deformação angular C-H
1442,75	1440,83	1442,75	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_2$
1381,03	1379,10	1381,03	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$

Nos espectros de infravermelho apresentados acima, foram identificadas a presença de bandas correspondentes à deformação axial de O-H dos dímeros de ácidos carboxílicos e fenóis (3600 – 3200 cm⁻¹). As bandas características da presença de hidrocarbonetos com deformações axiais alifáticas C-H do grupo CH₂ e CH₃ foram observadas em todas as frações de gasolinas. Notou-se que as bandas correspondentes aos dímeros de ácidos alifáticos saturados possibilitaram a identificação da deformação axial de carbonila (C=O) entre 1703 – 1712 cm⁻¹, possivelmente associado à presença de carbonila de uma cetona. O modo de deformação angular de C-H possibilitou a identificação de bandas na faixa de 1458 cm⁻¹.

A Figura 35 apresenta os espectros de Infravermelho da faixa do querosene verde (175–235°C) para o experimento 2 variando as três colunas *Vigreux* (10, 30 e 50 cm).

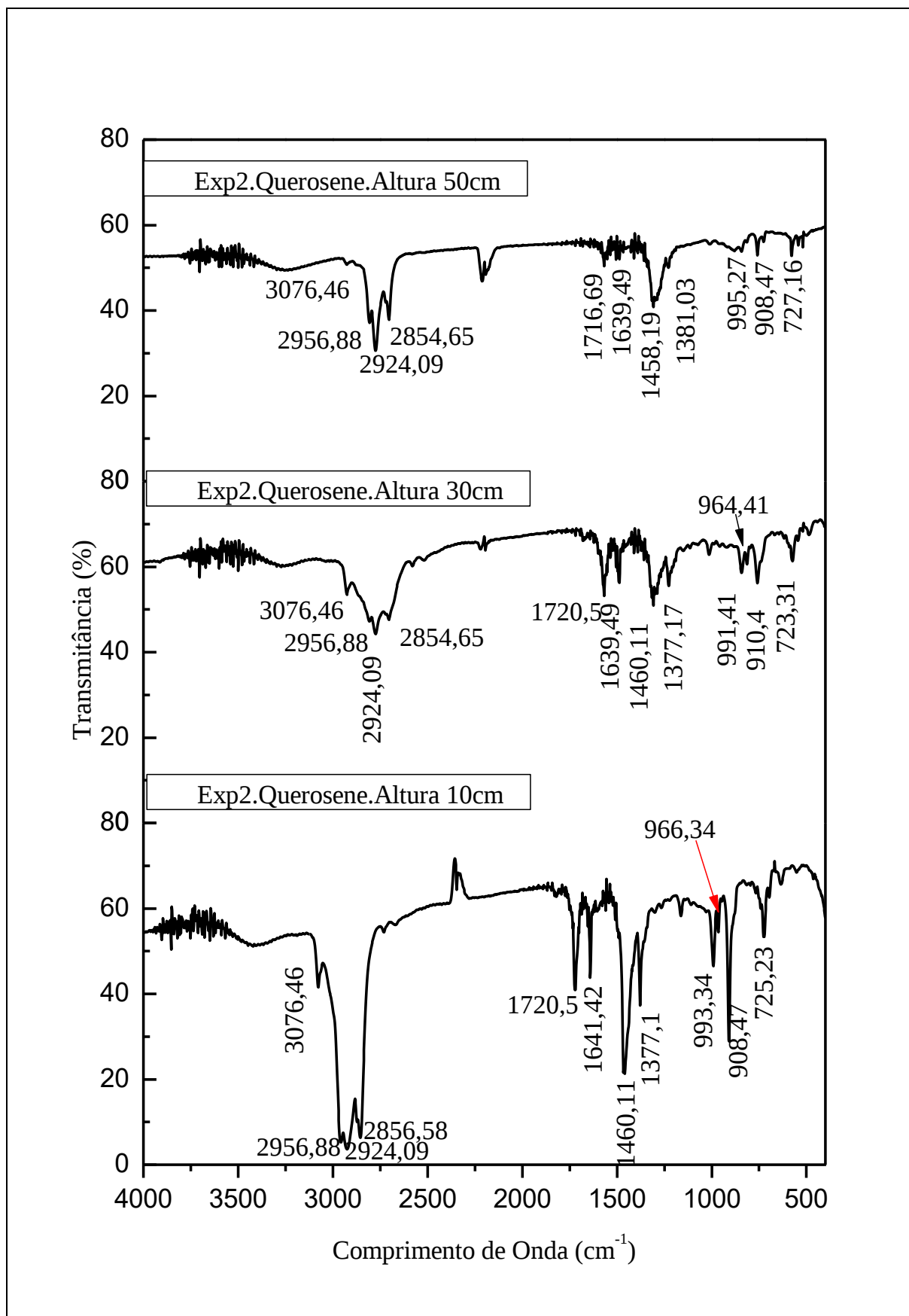


Figura 35 - Espectros de FT-IR da faixa do querosene verde (175-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

Ao analisar a Figura 35, montou-se a Tabela 37 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR.

Tabela 37 - Identificação das bandas da faixa da querosene verde (175°C-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux* em escala de bancada.

Experimentos (Querosene Verde)			Comprimento de onda (cm ⁻¹)
Exp. 2 Altura 10 cm	Exp. 2 Altura 30 cm	Exp. 2 Altura 50 cm	
3076,46	3076,46	3076,46	Deformação assimétrica de C=C-H
2956,88	2956,88	2956,88	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$: 2956,88 cm ⁻¹
2924,09	2924,09	2924,09	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$: 2924,09 cm ⁻¹
2856,58	2854,65	2854,65	Simétrica de ν_sCH_2
1720,5	1720,5	1716,69	C=O
1641,42	1639,49	1639,49	vibração axial C=C
1460,11	1460,11		Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_2$
		1458,19	Deformação angular C-H
1377,1	1377,17	1381,03	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$
966,34	964,41	-	R ₁ H-C=C-HR ₂
993,34 e 908,47	991,41 e 910,4	995,27 e 908,47	R ₁ H-C=CH ₂
725,23	723,31	727,16	Deformação assimétrica no plano ($\rho_{as}CH_2$)

Em relação à Tabela 37, percebeu-se a formação de alcenos nas três alturas visualizadas no pico 3076 cm⁻¹, em que pode ser corroborado pelos picos 908 a 995, que correspondem aos também aos alcenos. Nestes espectros foi observada a presença da carbonila como indicativo de cetona (1720-1716 cm⁻¹). Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos foram visualizadas próximas de 2956 cm⁻¹, 2924 e 2854 cm⁻¹, assim como bandas de média intensidade próximas de 1460 e 1377 cm⁻¹, o que indica à presença de hidrocarbonetos. O modo de deformação angular de C-H possibilitou a identificação de bandas na faixa de 1458 cm⁻¹.

Os picos 723 a 725 cm⁻¹ correspondem à deformação assimétrica de carbonos secundários.

A Figura 36 apresenta os espectros de Infravermelho da faixa do diesel leve verde (235-305°C) para o experimento 2 variando as três colunas *Vigreux* (10, 30 e 50 cm).

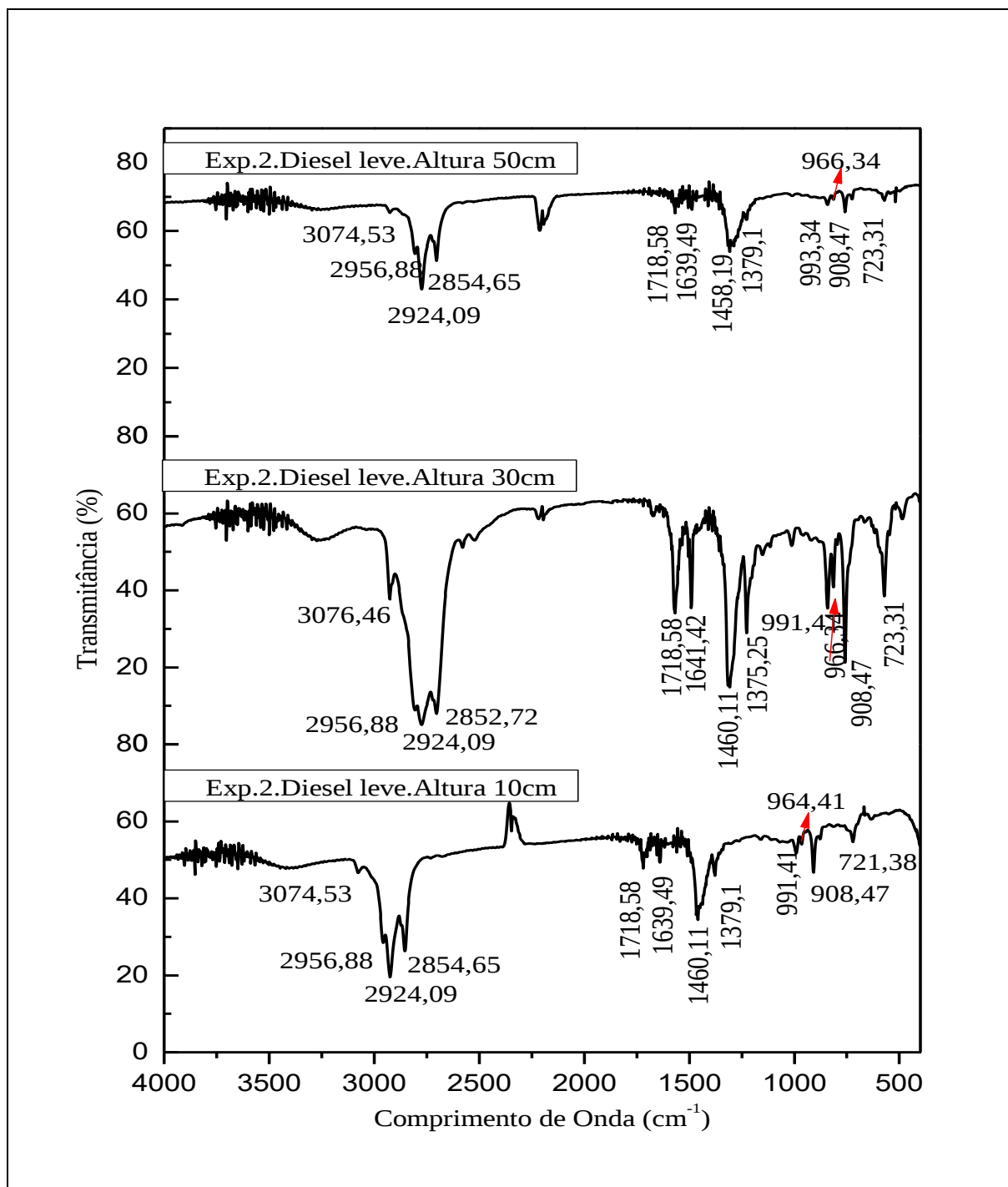


Figura 36 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel Leve Verde (235-305°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

Ao analisar a Figura 36, montou-se a Tabela 38 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR do diesel leve verde.

Tabela 38 - Identificação das bandas da faixa da Diesel leve verde (235-305°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux* em escala de bancada.

Experimentos (Diesel leve)			Comprimento de onda (cm⁻¹)
Exp. 2 Altura 10 cm	Exp. 2 Altura 30 cm	Exp. 2 Altura 50 cm	
3074,53	3076,46	3074,53	Deformação assimétrica de C=C-H
2956,88	2956,88	2956,88	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$: 2956,88 cm ⁻¹
2924,09	2924,09	2924,09	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$: 2924,09 cm ⁻¹
2854,65	2852,72	2854,65	Simétrica de ν_sCH_2
1718,58	1718,58	1718,58	C=O
1639,49	1641,42	1639,49	Vibração axial C=C
1460,11	1462,04		Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_2$
		1458,19	Deformação angular C-H
1379,1	1377,17	1379,1	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$
964,41	966,34	966,34	$R_1H-C=C-HR_2$
991,41 e 908,47	991,41 e 910,4	993,34 e 908,47	$R_1H-C=CH_2$
721,38	721,38	723,31	Deformação assimétrica no plano ($\rho_{as}CH_2$)

Em relação à Tabela 38, percebeu-se a formação de alcenos nas três alturas visualizadas no pico 3074 a 3076 cm⁻¹, em que pode ser corroborado pelos picos 908 a 993, que correspondem também aos alcenos. Nestes espectros foram observados a presença da carbonila como indicativo de cetona (1718 cm⁻¹). Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos também foram visualizadas próximas de 2956 cm⁻¹, 2924 e 2854 cm⁻¹, assim como bandas de média intensidade próximas de 1460 e 1379 cm⁻¹, indicando a presença de hidrocarbonetos.

Os picos 721 a 723 cm⁻¹ correspondem à deformação assimétrica de carbonos secundários.

A Figura 37 apresenta os espectros de Infravermelho da faixa do diesel pesado verde (305-400°C) para a destilação do experimento 2 variando as três colunas *Vigreux* (10, 30 e 50 cm).

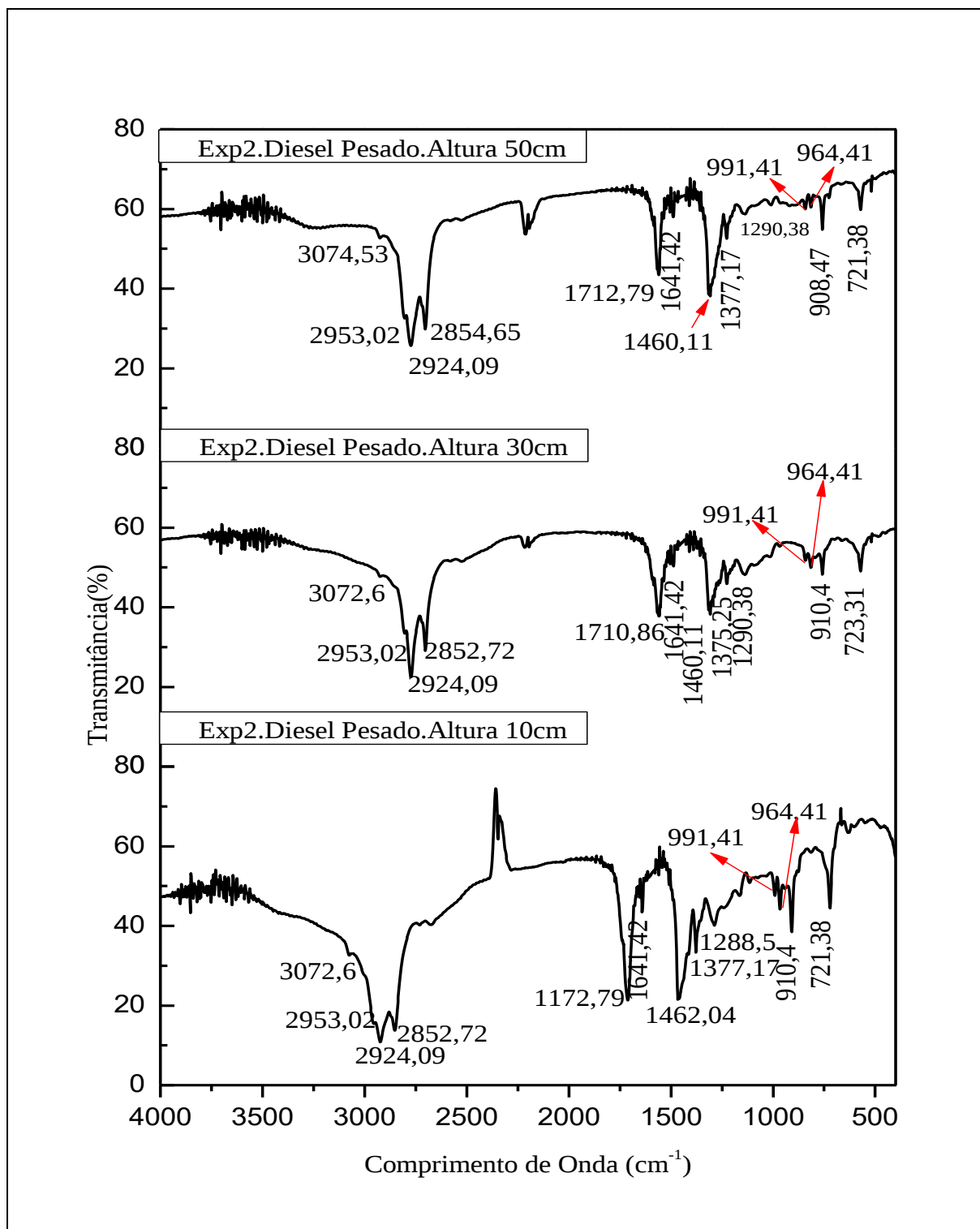


Figura 37 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

Ao analisar a Figura 37, montou-se a Tabela 39 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR do diesel pesado verde.

Tabela 39 - Identificação das bandas da faixa da Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux* em escala de bancada.

Experimentos (Diesel Pesado)			Comprimento de onda (cm ⁻¹)
Exp. 2 Altura 10 cm	Exp. 2 Altura 30 cm	Exp. 2 Altura 50 cm	
3072,6	3072,6	3074,53	Deformação assimétrica de C=C-H
2953,02	2953,02	2953,02	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$:
2924,09	2924,09	2924,09	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$:
2852,72	2852,72	2852,72	Simétrica de ν_sCH_2
1712,79	1710,86	1712,79	C=O
1641,42	1641,42	1641,42	Vibração axial C=C
1462,04	1460,11	1460,11	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_2$
1377,17	1375,25	1377,17	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$
991,41 e 910,4	991,41 e 910,4	991,41 e 910,4	$R_1H-C=C-HR_2$
964,41	964,41	966,34	$R_1H-C=CH_2$
721,38	723,31	721,38	Deformação assimétrica no plano ($\rho_{as}CH_2$)

Sobre a Tabela 39, percebeu-se a formação de alcenos nas três alturas visualizadas no pico 3072 a 3074 cm⁻¹, em que pode ser corroborado pelos picos 910 a 991 e 1641, que correspondem aos alcenos. Nestes espectros também foram observados a presença da carbonila como indicativo de cetona (1710-1712 cm⁻¹). Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos também foram visualizadas próximas de 2953 cm⁻¹, 2924 e 2852 cm⁻¹, assim como bandas de média intensidade próximas de 1460 e 1377 cm⁻¹, indicando a presença de hidrocarbonetos.

Os picos 721 a 723 correspondem à deformação assimétrica de carbonos secundários

Nos Anexos serão apresentados as Figuras correspondentes aos Espectros de FT-IR das frações do querosene verde, diesel leve verde e diesel pesado verde para as destilações dos experimentos 1 e 3 com suas respectivas colunas (10, 30 e 50 cm).

5.3.2. Destilação de Bancada com Refluxo

As Tabelas 40, 41 e 42 mostram os parâmetros operacionais e de processo adotados e obtidos dos produtos proveniente do fracionamento dos PLO'S obtidos por craqueamento termocatalítico de óleo de palma a 450°C em diferentes porcentagens de catalisador durante a realização dos experimentos de destilação fracionada, realizados em escala de bancada com refluxo no Laboratório de Preparação de Catalisadores e Craqueamento Catalítico do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). Foram empregadas colunas *Vigreux* de 10 (dez), 30 (trinta) e 50 (cinquenta) centímetros.

Tabela 40 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃, utilizando coluna *Vigreux* de 10 cm.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	302,76	300	300
Temperatura inicial do processo (°C)	26	25	25
Temperatura inicial do refluxo (°C)	65	58	51
Temperatura final de processo (°C)	320	305	305
Tempo inicial do refluxo (min)	17	10	9
Tempo total de destilação (min)	165	295	285
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	125	122	118
Fração destilada (175-235°C)	187	185	181
Fração destilada (235-305°C)	243	240	239
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	18,122	49,15	32,6
Fração Aquosa	1,556	1,88	-
Fração destilada (175-235°C)	34,906	33,37	46,16
Fração Aquosa	0,353	-	-
Fração destilada (235-305°C)	91,896	158,18	189,56
Fração Aquosa	0,149	0,9	1,9
Massa de produto de fundo	139,6	40,56	18,56
Massa de Gás NC	16,182	15,96	11,22
Rendimento dos hidrocarbonetos (%)	47,87	80,23	89,44

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Tabela 40, nota-se que o tempo inicial do refluxo diminuiu com o acréscimo do catalisador oriundo dos PLO's do craqueamento termocatalítico, à qual foi de 17 min a 9 min para as destilações dos experimentos 1 e 3, respectivamente. Percebe-se o

mesmo com a temperatura que se inicia o refluxo, cuja diminuição foi de 65°C a 51°C para os mesmos experimentos.

Cumpram-se destacar que o tempo total de destilação usando o refluxo é superior do que àquela sem refluxo, isso se deve ao fato para que haja um bom fracionamento, é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo (razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo). Com isso, o tempo da destilação tende a aumentar, porém, haverá um melhor refino do produto destilado. Exemplificam bem esse contexto o tempo de destilação do experimento 1 e altura de 10 cm; enquanto na destilação sem refluxo o tempo total de destilação foi de 102 min, o tempo total de destilação com refluxo para o mesmo experimento é de 165 min.

Em relação à temperatura inicial de destilação, nota-se uma influência significativa do incremento do catalisador na redução da temperatura inicial de destilação para todas as faixas de destilação. Ao contrário do que aconteceu com as destilações sem refluxo, a qual não produziu fração de gasolina verde, na destilação com refluxo produziu, o que mostra a importância na volta do produto mais volátil na eficiência desse tipo de destilação.

Pode-se destacar a formação de grandes quantidades de produtos nas faixas de temperaturas mais elevadas, isso mostra que os biocombustíveis produzidos possuem hidrocarbonetos com cadeias maiores. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, a massa residual diminuiu da destilação do experimento 1 para o 3, o qual foi de 139,6 para 18,56g, respectivamente.

Ao relacionar o efeito do catalisador dos PLO's e suas frações destiladas, percebe-se um aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, conseqüentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 47,87 para 89,44%. Estes valores foram superiores aos da destilação sem refluxo, o que corrobora a melhor eficiência, pois quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa e purificada é a separação da matéria final. A figura 38 ilustra o rendimento dos hidrocarbonetos com os diferentes catalisadores para coluna *Vigreux* de 10 cm.

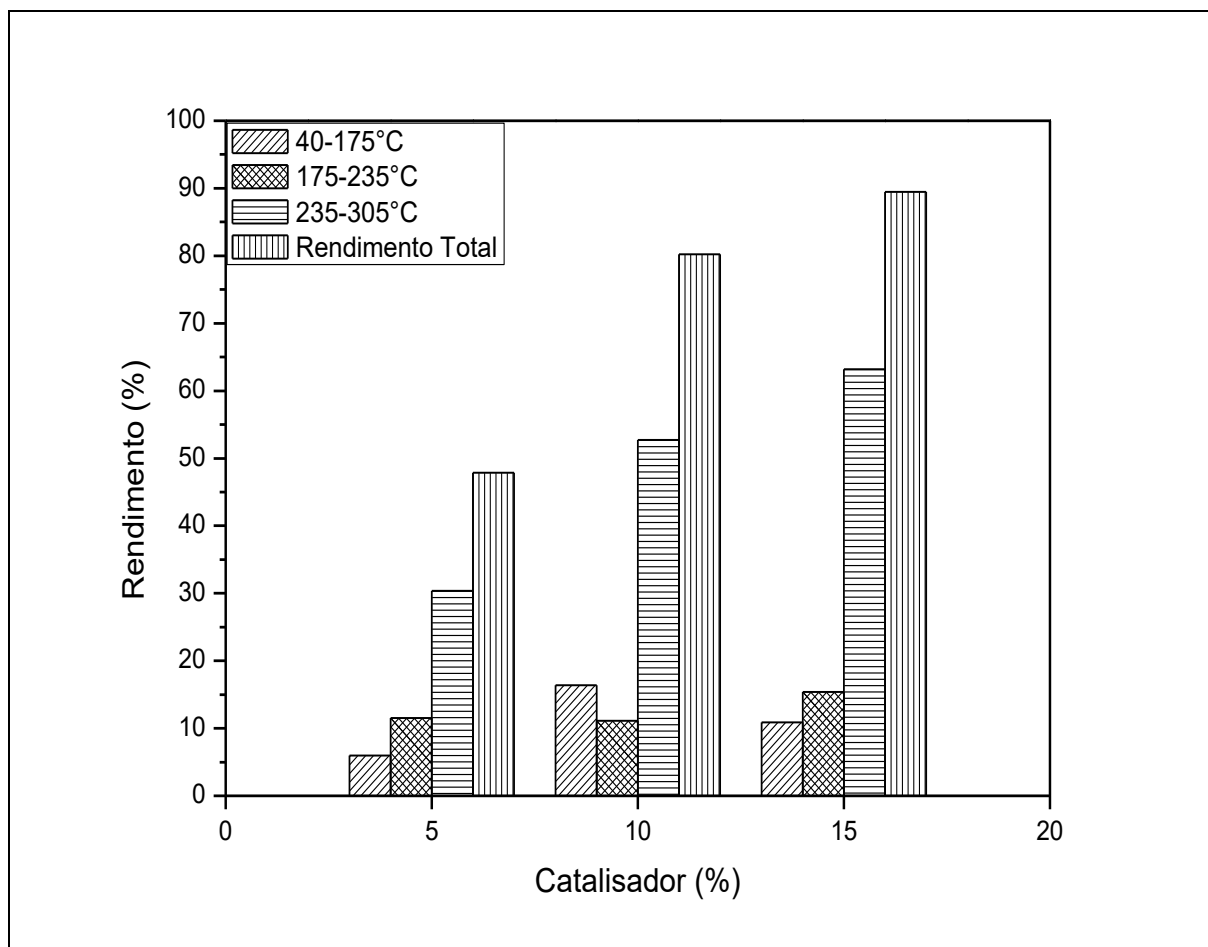


Figura 38 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 10 cm em função da porcentagem do catalisador.

Tabela 41 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃, utilizando coluna *Vigreux* de 30 cm.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	200	200	200
Temperatura inicial do processo (°C)	24	26	26
Temperatura inicial do refluxo (°C)	74	61	53
Temperatura final de processo (°C)	305	305	305
Tempo inicial do refluxo (min)	15	11	10
Tempo total de destilação (min)	180	267	247
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	127	112	113
Fração destilada (175-235°C)	195	186	187
Fração destilada (235-305°C)	247	241	240
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	7,06	26,514	27,33
Fração Aquosa	1,96	1,55	0,4
Fração destilada (175-235°C)	18,461	20,05	24,11
Fração Aquosa	-	0,4	-
Fração destilada (235-305°C)	113,15	95,912	115,17
Fração Aquosa	0,845	0,81	1,37
Massa de produto de fundo	39,48	43,56	20
Massa de Gás NC	9,8	11,2	11,62
Rendimento dos hidrocarbonetos (%)	69,33	71,24	83,3

Autor: Elaborador pelo autor.

Sobre a Tabela 41, quando comparada à Tabela 40, que relata características operacionais da coluna *Vigreux* de 10 cm, nota-se que, com o aumento da coluna, maior será o tempo inicial do refluxo, o que não significa dizer que ele não diminua quando há variação da destilação do experimento 1 para o 3, por exemplo, como mostra a Tabela acima, cujo decréscimo foi de 15 min para 10 min. Percebe-se o mesmo com a temperatura inicial do refluxo, cuja diminuição foi de 74°C a 53°C. Vale ressaltar a produção de biocombustíveis em menores faixas de temperatura das frações da gasolina verde em relação à coluna com 10 cm.

Em relação à temperatura inicial de destilação, percebe-se assim como ocorreu na destilação com 10 cm, os PLO's com maior porcentagem de catalisador foram essenciais para menor faixa de corte de temperatura para cada fração destilada, soma-se a isso, o fato da produção de fração da gasolina verde oriundo do experimento 1, o que não ocorreu nas destilações em que não houve o refluxo. Porém, ao comparar com as destilações sem refluxo, percebem-se temperaturas de corte próximas.

A mesma explicação referente aos dados apresentados na Tabela 40 repete-se na coluna *Vigreux* de 30 cm, o tempo total de destilação usando o refluxo é superior do que àquela sem refluxo. Cujas variações foram de 180 min para quase 247 min com 5% e 15%, respectivamente. Esse aumento do tempo pode ser explicado pelo aumento do rendimento, o que mostra maior formação de hidrocarbonetos, os quais requer um maior tempo de residência nas suas formações.

Assim como na destilação com 10 cm, há comportamento similar apesar da variação da altura da coluna, com isso, deve-se destacar a formação de grandes quantidades de produtos nas faixas de temperaturas mais elevadas. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, a massa residual diminuiu da destilação do experimento 1 para o 3, o qual foi de 39,48 para 20g.

Ao relacionar o efeito do catalisador dos PLO's e suas frações destiladas, percebe-se um aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, conseqüentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 69,33 para 83,3%, estes valores, assim como na coluna com 10 cm, foram superiores aos da destilação sem refluxo, o que corrobora a melhor eficiência. A figura 39 ilustra o rendimento dos hidrocarbonetos com os diferentes catalisadores para coluna *Vigreux* de 30 cm.

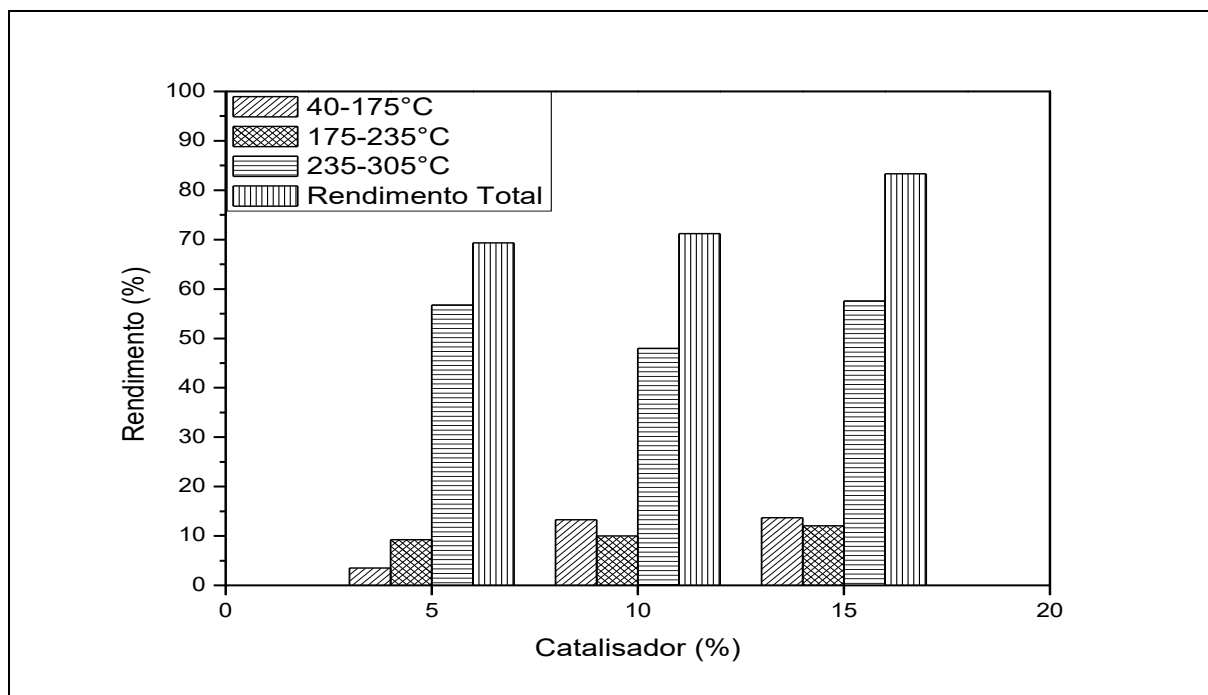


Figura 39 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 30 cm em função da porcentagem do catalisador.

Tabela 42 - Distribuição global e parâmetros operacionais da destilação fracionada com refluxo do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na_2CO_3 , utilizando coluna *Vigreux* de 50 cm.

Produtos	Porcentagem de Na_2CO_3		
	Exp1 (5%)	Exp2 (10%)	Exp3 (15%)
Massa inicial da amostra (g)	200	200	200
Temperatura inicial do processo (°C)	27	25	25
Temperatura inicial do refluxo (°C)	66	60	54
Temperatura final de processo (°C)	270	305	305
Tempo inicial do refluxo (min)	18	15	11
Tempo total de destilação (min)	151	235	250
Temperatura inicial de destilação (°C)			
Fração destilada (40-175°C)	104	84	90
Fração destilada (175-235°C)	194	186	186
Fração destilada (235-305°C)	245	236	244
Frações destiladas (g)			
Fração destilada (40-175°C)	10,3	24,78	20,69
Fração Aquosa	2,6	1,33	0,3
Fração destilada (175-235°C)	16,35	20,17	24,98
Fração Aquosa	1,31	0,156	-
Fração destilada (235-305°C)	105	92,096	97,64
Fração Aquosa	1,2	1	-
Massa de produto de fundo	55,44	50,27	44,49
Massa de Gás NC	7,8	10,2	11,9
Rendimento dos hidrocarbonetos (%)	65,83	68,52	71,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Tabela 42, como o tamanho da coluna aumentou para 50 cm, então o tempo inicial para atingir o refluxo será maior, o que não significa dizer que o tempo deste não diminua quando a destilação é com o PLO que tem origem um maior teor de catalisador, como mostra a Tabela acima, cujo decréscimo foi de 18 min para 11 min do experimento 1 e 3, respectivamente. Percebe-se o mesmo com a temperatura inicial do refluxo, cuja diminuição foi de 66°C a 54°C. Vale ressaltar a produção de biocombustíveis em menores faixas de temperatura das frações da gasolina verde em relação às colunas menores.

Em relação à temperatura inicial de destilação, percebe-se assim como ocorreu na destilação com 10 cm e 30 cm, os PLO's com maior porcentagem de catalisador foram de fundamental importância à menor faixa de corte de temperatura para cada fração destilada, além da produção da gasolina verde oriundo do experimento 1, o que não ocorreu nas destilação em que não houve o refluxo.

A variação do tempo total foi de 151 min para 250 min com 5% e 15%, respectivamente. O mesmo explicado nas colunas menores, aplica-se na de 50 cm, em que relaciona o tempo maior com o aumento da produção de hidrocarbonetos e por o fato da necessidade do melhor controle do aquecimento e da razão de refluxo.

No experimento com 5% de catalisador, interrompeu-se o processo antes de atingir a temperatura de corte final do diesel verde, pois vapores não condensáveis escapavam para o meio ambiente. Uma explicação para isso deve-se ao fato do condensador ser curto para grande quantidade de componentes voláteis ascendentes que precisavam ser condensadas.

Pode-se destacar a formação de quantidades significativas formadas nas faixas de temperaturas mais elevadas, isso mostra que os biocombustíveis produzidos possuem hidrocarbonetos com cadeias maiores. Em relação à massa do produto de fundo (resíduo), como era previsto, a massa do resíduo diminuiu com o aumento do incremento da porcentagem de catalisador, o qual foi de 55,44 a 44,49g.

Ao relacionar o efeito do catalisador dos PLO's e suas frações destiladas, percebe-se ao aumentar a porcentagem do catalisador houve um aumento significativo nos valores de rendimento, isso em comparação as mesmas faixas de temperatura e, conseqüentemente, os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 65,83 para 71,65%. Estes valores foram superiores aos da destilação sem refluxo, o que corrobora a melhor eficiência, como explicado nas alturas menores, pois quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final. Porém, em relação às alturas menores, nota-se um menor rendimento em hidrocarbonetos, pois numa maior coluna, mais barreiras e obstáculos os vapores ascendentes

terão que vencer para chegar ao topo e ser condensado. A figura 40 ilustra o rendimento dos hidrocarbonetos com os diferentes catalisadores para coluna *Vigreux* de 50 cm.

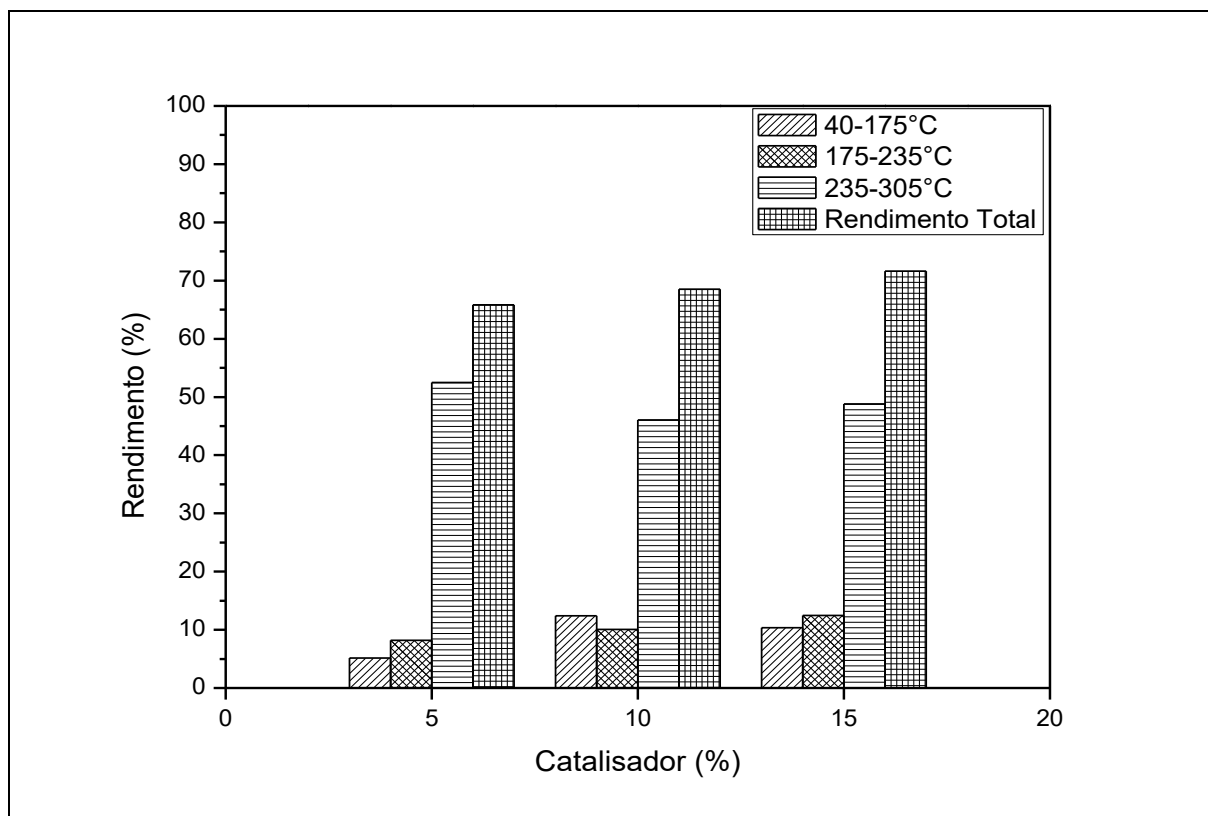


Figura 40 - Gráfico de Rendimento das frações destiladas para a coluna *Vigreux* de 50 cm em função da porcentagem do catalisador.

5.3.2.1. Caracterização Físico-química das frações destiladas em bancada com refluxo

As Tabelas 43, 44 e 45 apresentam os resultados referentes à caracterização físico-química das frações destiladas proveniente dos PLO's produzidos com diferentes porcentagens de catalisador e variando o tamanho da coluna *Vigreux*; A primeira apresenta os resultados obtidos para as análises físico-químicas da fração na faixa de corte correspondente à gasolina automotiva (40 a 175°C). Para a gasolina, a ANP não estabelece limites para as características descritas abaixo, apenas sugere que estes valores sejam anotados; A segunda apresenta os resultados das frações destiladas na faixa de corte correspondente ao querosene (175-235°C) e foram confrontados com os valores estabelecidos pela agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP N° 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014); A

terceira mostra os resultados para o corte da fração correspondente ao diesel leve (235° a 305°C) e com as especificações dispostas na resolução da ANP N° 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

Tabela 43 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação da gasolina verde (40 – 175°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			Limites (ANP)**
		10 cm	30 cm	50 cm	
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm³	0,778	0,808	0,803	
Viscosidade	mm²/s	1,056	1,278	1,156	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	58,86	73,92	94,42	
Índice Saponificação	mg KOH/g	61,89	43,55	36,34	-
Índice de refração	-	1,43	1,445	1,449	-
Corrosividade	-	1ª	1A	1A	
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm³	0,753	0,7473	0,753	
Viscosidade	mm²/s	1,339	1,253	1,212	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	2,77	3,21	3,14	
Índice Saponificação	mg KOH/g	21,14	23,83	22,45	-
Índice de refração	-	1,423	1,421	1,429	-
Corrosividade	-	1ª	1A	1A	
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm³	0,7494	0,7497	0,7492	
Viscosidade	mm²/s	1,373	1,259	1,251	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	2,08	2,57	2,96	
Índice Saponificação	mg KOH/g	5,29	5,29	5,73	-
Índice de refração	-	1,421	1,423	1,425	-
Corrosividade	-	1ª	1A	1A	

Tabela 44 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do querosene verde (175 – 235°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			
		10 cm	30 cm	50 cm	Limites (ANP)**
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm ³	0,805	0,805	0,809	0,77-0,837
Viscosidade	mm ² /s	2,345	2,45	2,43	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	55,94	62,68	80,2	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	55,48	52,61	48,89	-
Índice de refração	-	1,442	1,438	1,445	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm ³	0,789	0,791	0,782	0,77-0,837
Viscosidade	mm ² /s	2,055	2,14	2,16	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	4,7	4,6	3,4	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	14,48	18,52	19,82	-
Índice de refração	-	1,444	1,437	1,441	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm ³	0,782	0,787	0,788	0,771-0,837
Viscosidade	mm ² /s	1,845	1,778	1,733	-
Ind. de acidez	mg KOH/g	2,94	2,75	1,65	≤ 0,015
Índice Saponificação	mg KOH/g	9,27	5,28	5,22	-
Índice de refração	-	1,439	1,44	1,442	-
Corrosividade	-	1A	1A	1A	1A

Especificações de acordo com a resolução ANP N° 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014.

Tabela 45 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel leve verde (235 – 305°C).

Análises	Unidades	Tamanho da coluna <i>Vigreux</i>			
		10 cm	30 cm	50 cm	Limites (ANP)**
Destilação Fracionada do Experimento 1					
Densidade	g/cm³	0,828	0,825	0,819	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	4,326	3,638	3,54	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	46	48,62	49,09	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	66,07	44,8	39,2	-
Índice de refração	-	1,45	1,451	1,454	-
Corrosividade	-	1A	1ª	1A	1ª
Destilação Fracionada do Experimento 2					
Densidade	g/cm³	0,806	0,812	0,809	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	2,925	3,066	3,126	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	6,37	6,09	5,33	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	14,58	18,52	25,18	-
Índice de refração	-	1,45	1,451	1,451	-
Corrosividade	-	1A	1ª	1ª	1ª
Destilação Fracionada do Experimento 3					
Densidade	g/cm³	0,823	0,824	0,827	0,82-0,85
Viscosidade	mm²/s	3,61	3,528	3,245	2 - 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	4,68	3,9	3,39	-
Índice Saponificação	mg KOH/g	38,2	43,6	48,63	-
Índice de refração	-	1,451	1,451	1,453	-
Corrosividade	-	1A	1A	1ª	1ª

Especificações de acordo com a resolução ANP ANP N° 50 de 23.12.2013.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 43 a 45, verificaram-se parâmetros físico-químicos, dentre os quais, mostram o comportamento da densidade tanto em relação às temperaturas de cortes das frações destiladas quanto à variação do tamanho da coluna *Vigreux*. Com isso, observou-se que o querosene verde e diesel verde tiveram seus valores dentro de suas respectivas normas da ANP. Já para a fração na faixa de corte da gasolina não há nada especificado pela norma, apenas sugere que estes valores sejam anotados. Analisando o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, verificou-se que não houve mudanças significativas nos valores da densidade, o mesmo foi

analisado na destilação em escala de bancada sem refluxo. Porém, são notórios os aumentos das densidades com o aumento das faixas de temperatura de destilação. Isto pode ser explicado pelo aumento no número de carbonos em cada faixa de temperatura de destilação, pois quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos, maior será sua densidade. Em relação ao efeito do catalisador, percebe-se que para as mesmas frações de corte, ocorre a diminuição da densidade quando há o aumento no teor do catalisador carbonato de sódio no processo, o que pode explicado a formação de cadeias menores de hidrocarbonetos. Mota (2013) encontrou valores menores numa coluna com 3 estágios. Na fração de corte da gasolina, o valor foi de 0,69 g/cm³; já para faixa de corte do querosene, encontrou o valor de 0,75 g/cm³; Na fração de corte do diesel verde, ele achou o valor de 0,79 g/cm³.

Sobre o parâmetro viscosidade, os valores apresentam efeitos significativos quando se altera a faixa de temperatura de corte (isso também foi relatado na destilação de bancada sem refluxo), resultando no aumento gradativo à medida que a faixa de temperatura de corte aumenta, exemplo disso é a destilação do experimento 1 e altura de 10 cm, que foi de 1,056 a 4,326 mm²/s para as frações de gasolina verde e diesel verde, respectivamente. Este fato é justificado pela presença de hidrocarbonetos com elevada massa molecular, pois se verificou que com o aumento da temperatura de destilação, têm-se hidrocarbonetos caracterizados por cadeias longas. Pode-se mencionar que o diesel verde está consoante com a norma da ANP N° 50. Analisando o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, assim como ocorreu na destilação em bancada sem refluxo, verificou-se que, embora não há mudanças significativas, a viscosidade cinemática diminui de forma linear com o aumento da altura da coluna, de modo que o aumento da altura da coluna provoca um enriquecimento e/ ou concentração de compostos mais voláteis na fase de vapor.

Em relação ao comportamento do índice de acidez, como aconteceu da destilação sem refluxo, percebe-se que há uma tendência definida de ela diminuir da destilação do experimento 1 para a destilação do experimento 3, isso para todas faixas de cortes das frações. Pode-se dar como exemplo a faixa do querosene verde (175-235 °C), que foi de 80,2 mg KOH/g do experimento 1 e altura de 50 cm para 1,65 mg KOH/g do experimento 3 e altura de 50 cm, o que mostra mais uma vez a eficiência/qualidade da desoxigenação dos hidrocarbonetos quando se aumenta o catalisador. Ao Analisar o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações destiladas, verificou-se há aumento da acidez nas frações mais leves quando ocorre aumento da coluna, como se pode citar a fração da gasolina verde, a qual foi de 58,86 mg KOH/g e altura de 10 cm para 94,42 mg KOH/g e altura de 50 cm. Deste modo, cabe mencionar que os valores do índice de acidez das faixas de destilação com os respectivos

teores de catalisador, apresentaram resultados inferiores ao comparar com os obtidos dos PLO's resultante do processo de craqueamento do óleo de palma com catalisador básico, conforme foi relatado por Lhamas (2013).

O índice de saponificação corrobora com os dados obtidos na acidez, haja vista que, de uma forma geral, ela diminuiu do destilado do experimento 1 para o destilado do experimento 3, como mostra os resultados da gasolina para altura de 10 cm, que decresceu de 61,89 mg KOH/g para 5,29 mg KOH/g. Em relação à variação da coluna, os resultados não mostram um padrão bem definido.

Os valores de Corrosividade à lâmina de cobre de todas as frações quando analisados foram consoantes à norma citada N° 63 para querosene de aviação e na resolução ANP N° 50 para diesel de petróleo.

Sobre o parâmetro índice de refração analisado, observa-se que há aumento nos valores quando se aumenta a faixa de corte das frações destiladas para as três variações de alturas empregadas. Este fato está condizente com a literatura e com o comportamento das propriedades como densidade e viscosidade relatada nos parágrafos acima, pois se sabe que quanto maior o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos maior o índice refração. Em relação ao estudo da variação do tamanho da coluna *Vigreux*, não houve mudanças significativas entre elas. Os valores do índice de refração das faixas de destilação foram comparados aos valores obtidos por SUZUKI et al. (2008). Santos (2015) encontrou o valor para a gasolina (1,409); já Corrêa (2015) achou para o querosene (1,42) e para o diesel leve verde (1,44).

5.3.2.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas na bancada com refluxo

Objetivando-se a comparação com o experimento da destilação em bancada sem refluxo, realizou-se a caracterização por análises de espectros na região de infravermelho das frações destiladas da faixa do querosene verde (175–235°C) para a destilação do experimento 2 variando as três colunas *Vigreux* (10, 30 e 50 cm). A Figura 41 apresenta os espectros de Infravermelho.

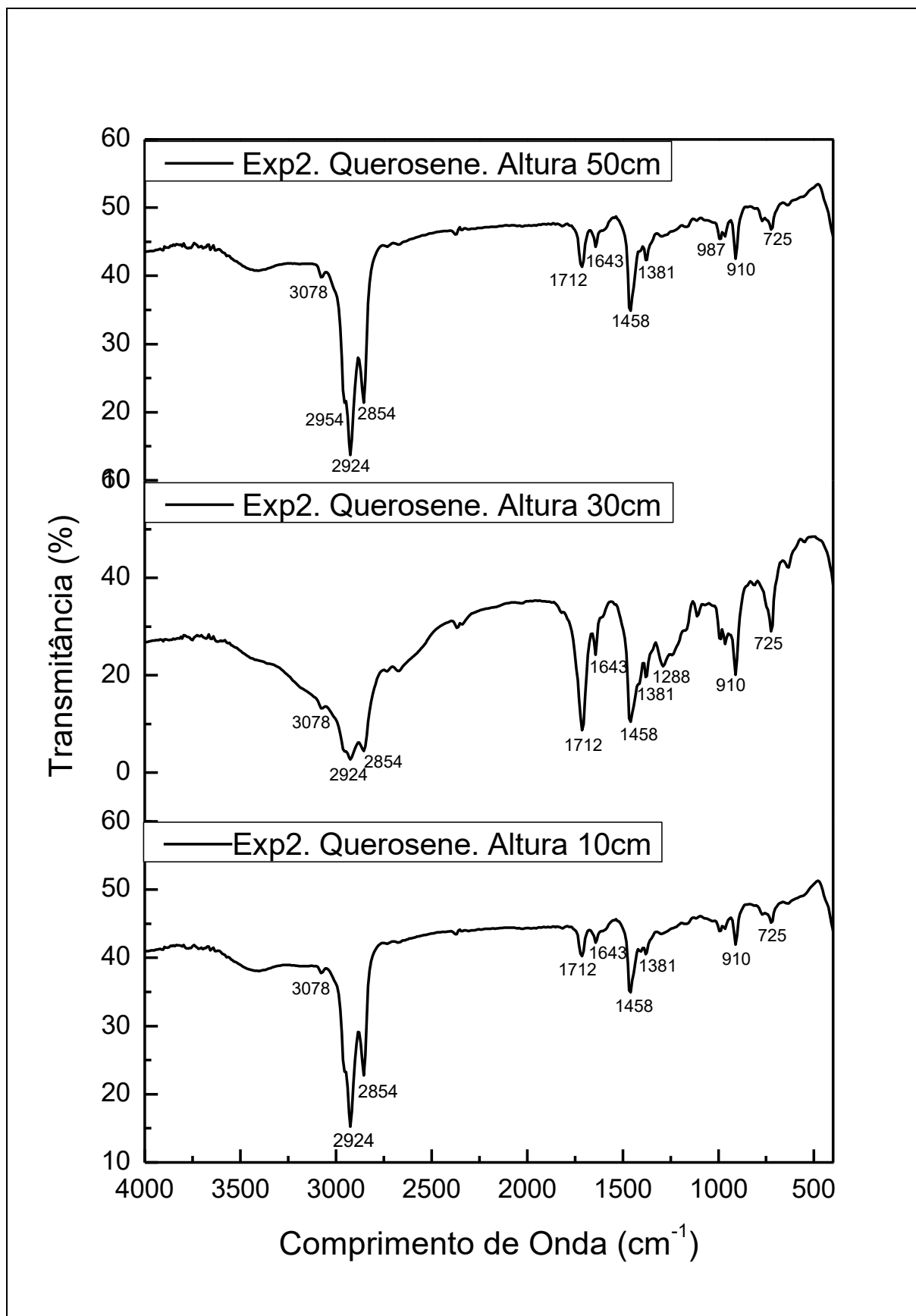


Figura 41 - Espectros de FT-IR da faixa da gasolina verde (40-175°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

Ao analisar a Figura 41, montou-se a Tabela 46 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR.

Tabela 46 – Identificação das bandas da faixa da querosene verde (175°C-235°C) do Experimento 2 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux* em escala de bancada com refluxo.

Experimentos (Querosene Verde)			Comprimento de onda (cm ⁻¹)
Exp. 2 Altura 10 cm	Exp. 2 Altura 30 cm	Exp. 2 Altura 50 cm	
3078	3078	3078	Deformação assimétrica de C=C-H
		2954	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$: 2954cm ⁻¹
2924	2924	2924	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$: 2924,09 cm ⁻¹
2854	2854	2854	Simétrica de ν_sCH_2
1712	1712	1712	C=O
1643	1643	16343	vibração axial C=C
1458	1458	1458	Deformação angular C-H
1381	1381	1381	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$
910	910	987 e 910	R ₁ H-C=CH ₂
725	725	725	Deformação assimétrica no plano ($\rho_{as}CH_2$)

Em relação à Tabela 46, percebeu-se, assim como nos infravermelhos da fração de querosene da destilação em bancada sem refluxo, a formação de alcenos nas três alturas visualizadas no pico 3078 cm⁻¹, em que pode ser corroborado pelos picos 910 a 987, que correspondem aos também aos alcenos. Nestes espectros foi observada a presença da carbonila (1712 cm⁻¹). Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos foram visualizadas próximas de 2954 cm⁻¹, 2924 e 2854 cm⁻¹, assim como bandas de média intensidade próximas de 1458 e 1381 cm⁻¹, o que indica à presença de hidrocarbonetos O modo de deformação angular de C-H possibilitou a identificação de bandas na faixa de 1458 cm⁻¹.

5.3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Realizaram-se análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das frações de corte obtidos das amostras (frações destiladas) dos biocombustíveis derivados do produto líquido orgânico (PLO), o qual foi produzido em escala piloto a partir de óleo de palma bruto e

carbonato de sódio como catalisador, e em seguida destilado, utilizando-se a destilação em escala de bancada com refluxo.

As Figuras 42 e 43 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra da Gasolina verde do experimento 2 (10% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 30 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

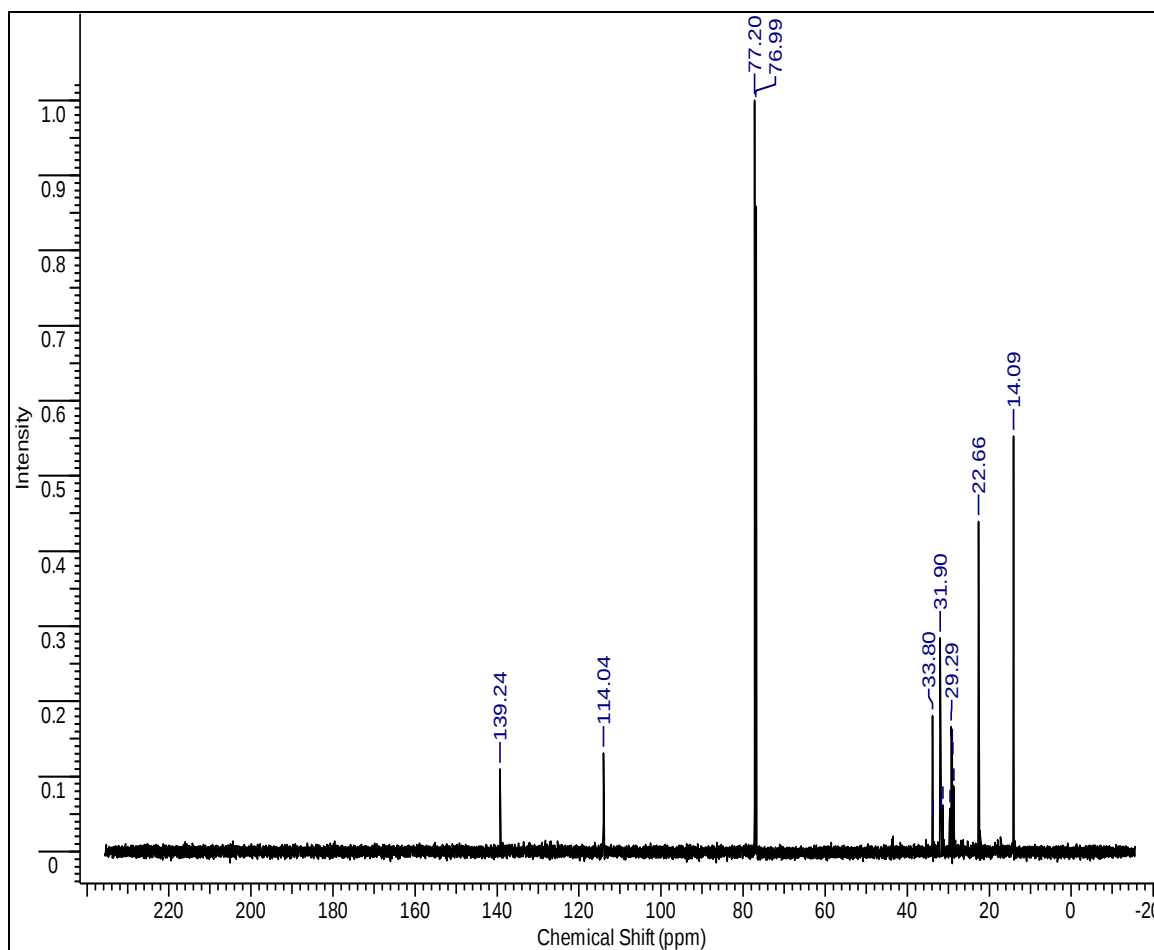


Figura 42 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina verde do experimento 2 (10% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 30 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

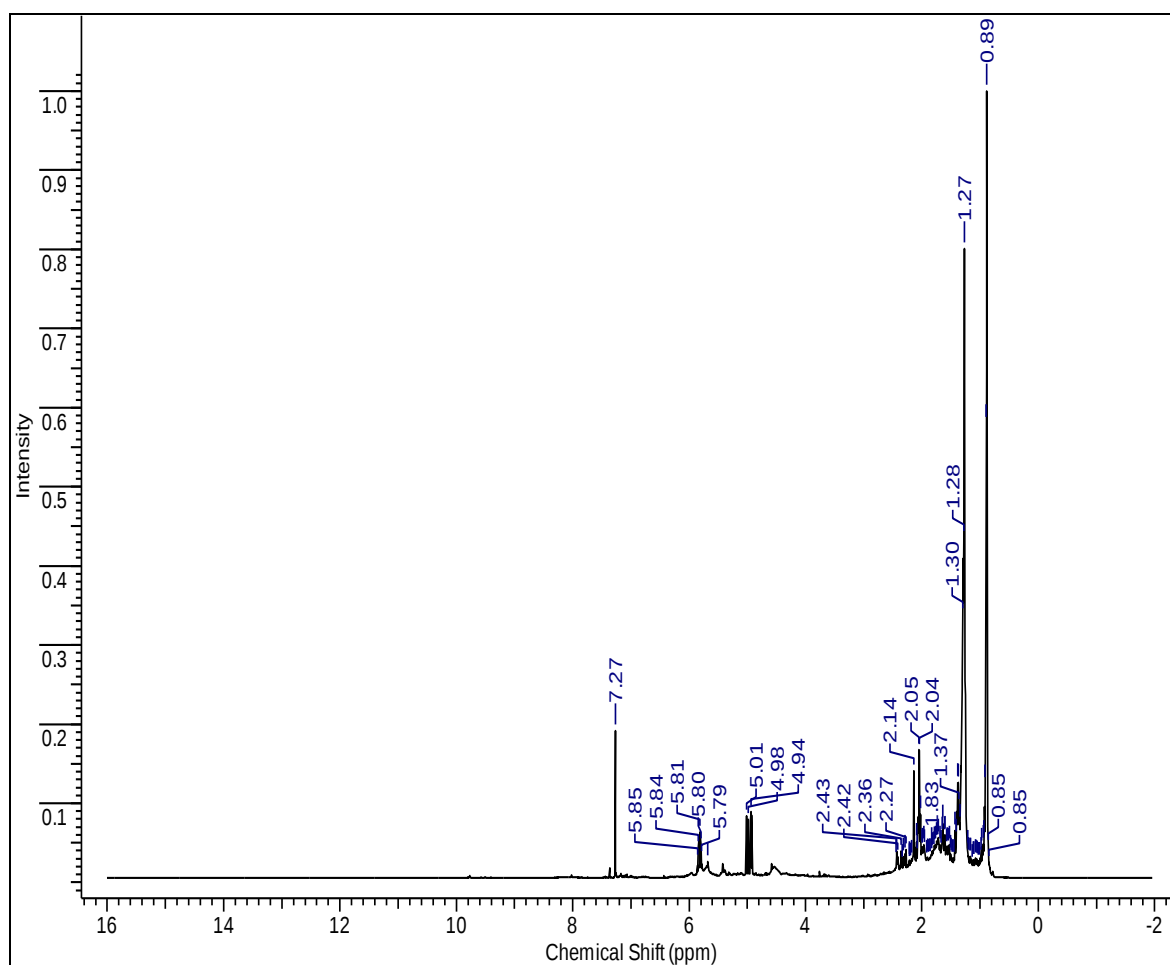
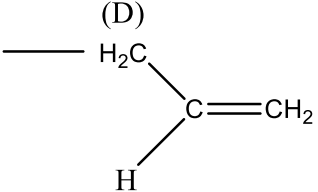
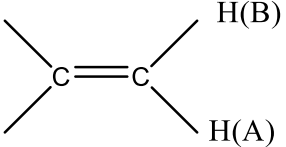
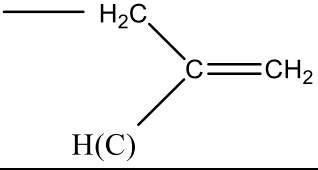


Figura 43 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina verde do experimento 2 (10% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 30 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

A Tabela 47 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde produzido do experimento 2 e altura da coluna *Vigreux* com 30 cm na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 47 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 2 e altura da coluna Vigreux com 30 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.

Gasolina (Experimento 2 e altura Vigreux com 30 cm)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,09ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,66-33,80	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,99-77,20 ppm	Clorofórmio deuterado
114,04 e 139,24ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,89ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3(\text{F})$
1,27ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2(\text{E})\text{-R}_2$
2,04-2,43 ppm para H(D)	
4,94 ppm para H(B) 4,98-5,01 ppm para H(A)	
5,79-5,85 ppm para H(C)	
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,09 a 33,8 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,04 e 139,24 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio ligado em carbonos com picos entre 0,89 a 1,27 ppm, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com picos entre 2,04-2,43. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,85 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos, o que ratificam a presença de hidrocarbonetos olefínicos mostrados também no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de

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

As Figuras 44 e 45 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Gasolina verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

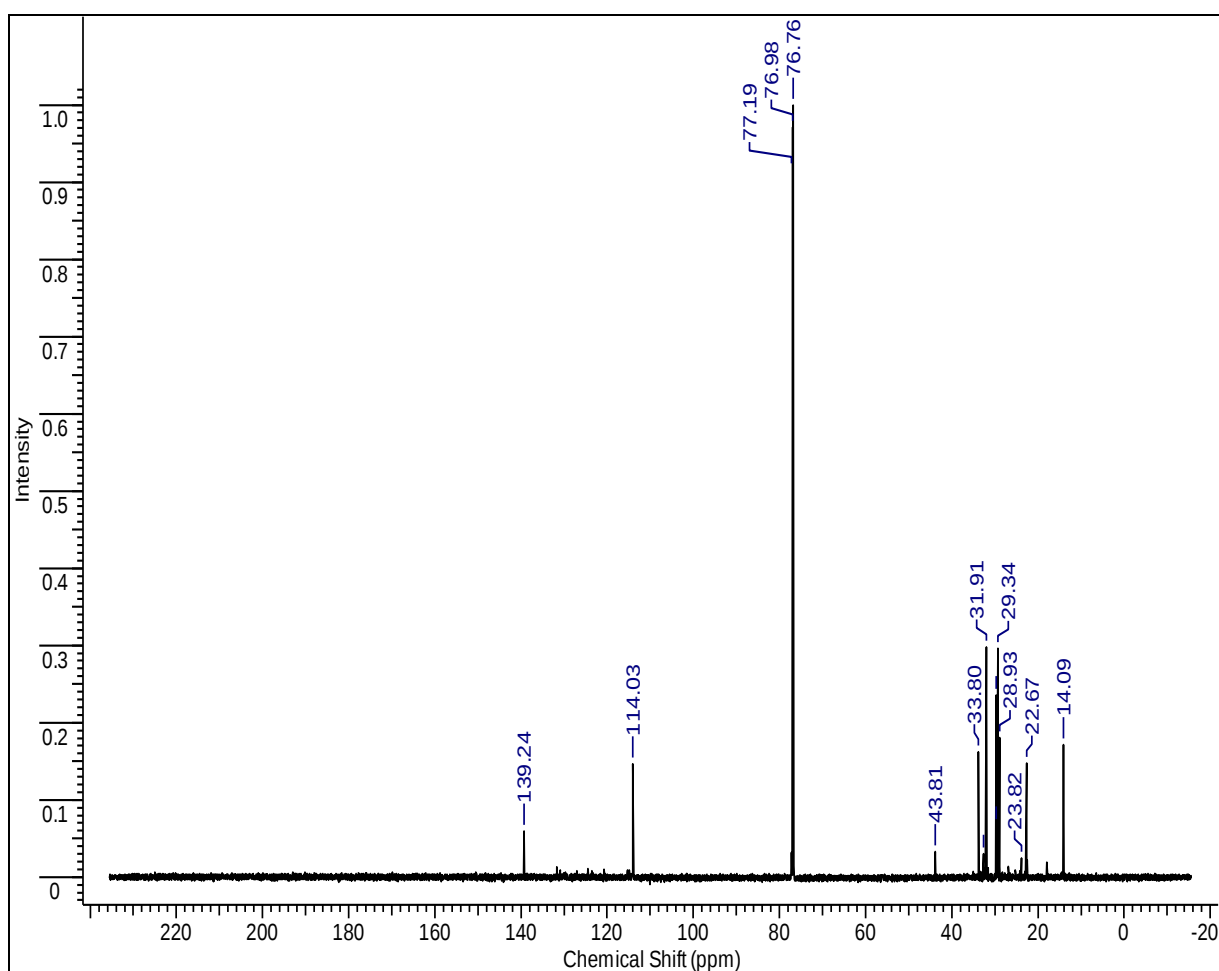


Figura 44 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

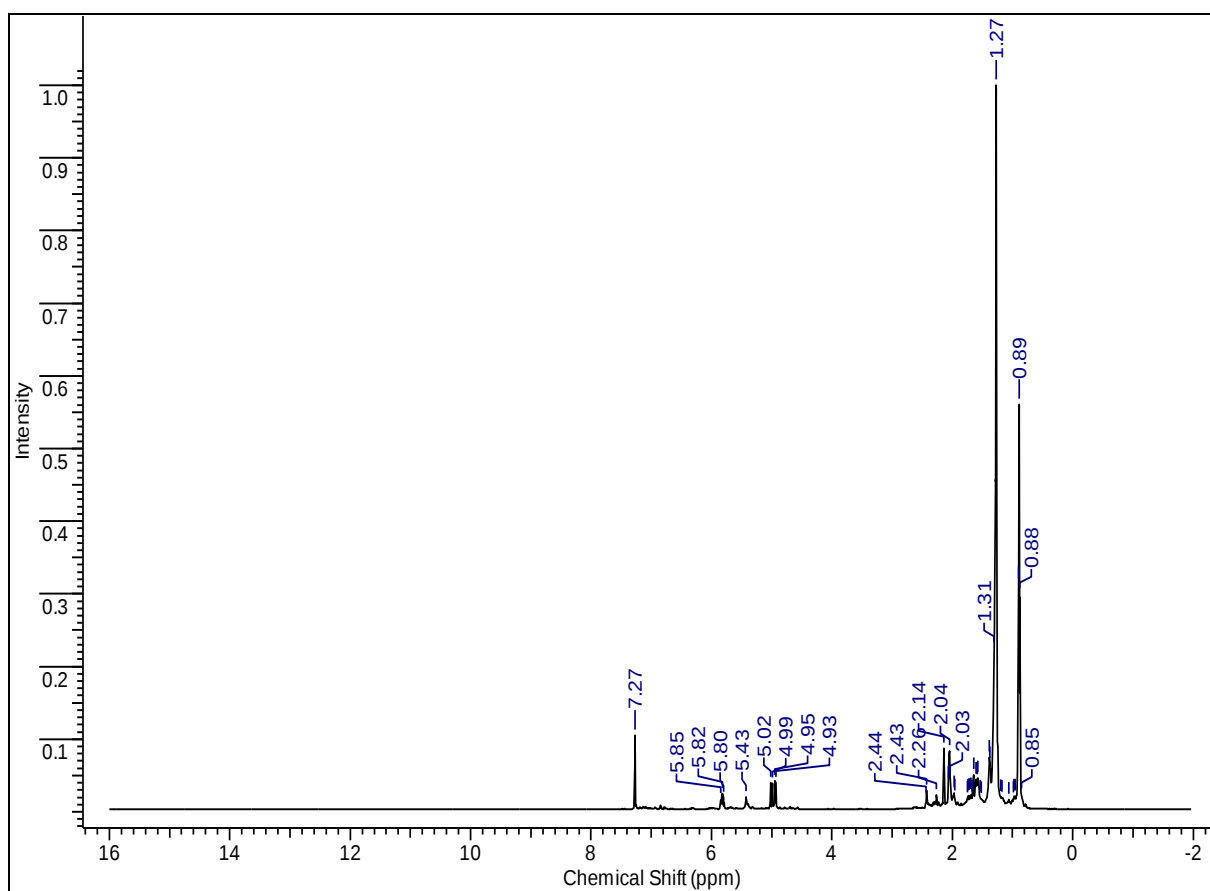


Figura 45 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

A Tabela 48 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde produzido do experimento 3 e altura da coluna *Vigreux* com 50 cm na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 48 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 3 e altura da coluna Vigreux com 50 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.

Gasolina (Experimento 3 e altura Vigreux com 50 cm)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,09ppm	R_1-CH_3
22,66-33,80	$\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{R}_2$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,04 e 139,24ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,89ppm para o H(F)	$\text{R}_1-\text{CH}_3(\text{F})$
1,27ppm para o H(E)	$\text{R}_1-\text{CH}_2(\text{E})-\text{R}_2$
2,03-2,44 ppm para H(D)	$\begin{array}{c} \text{(D)} \\ \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
4,93-4,95 ppm para H(B) 4,99-5,02 ppm para H(A)	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H(B)} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{H(A)} \end{array}$
5,80-5,85 ppm para H(C)	$\begin{array}{c} \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H(C)} \end{array}$
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar os espectros de RMN de ^{13}C e RMN de ^1H dos experimentos 2 (Tabela 47) com a do experimento 3 da gasolina (Tabela 48), notaram-se os mesmos compostos, mas com intensidades e deslocamentos diferentes.

Em relação à Tabela 48, observa-se nos espectros de RMN de ^{13}C deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,09 a 33,8 ppm. Eles também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,04 e 139,24 ppm, os mesmos encontrados no Experimento 2.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio ligado em carbonos com picos entre 0,89 a 1,27 ppm/ 2,03 a 2,44 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,85 ppm

indicam a presença de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos, o que corrobora no que dito no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de destilação.

Não foi constatado tanto no espectro de ^{13}C quanto no ^1H presença de carbonila e ao hidrogênio da carboxílica.

As Figuras 46 e 47 representam os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Querosene verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

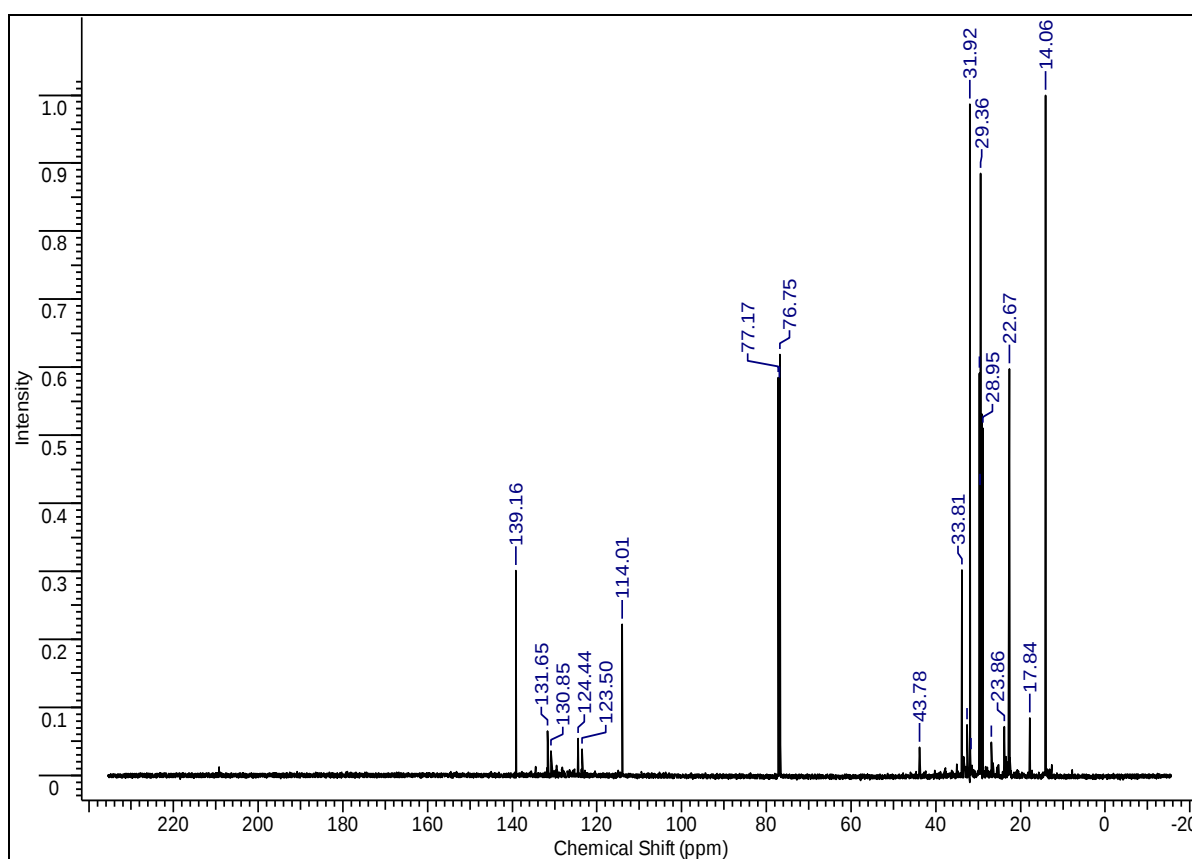


Figura 46 - Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

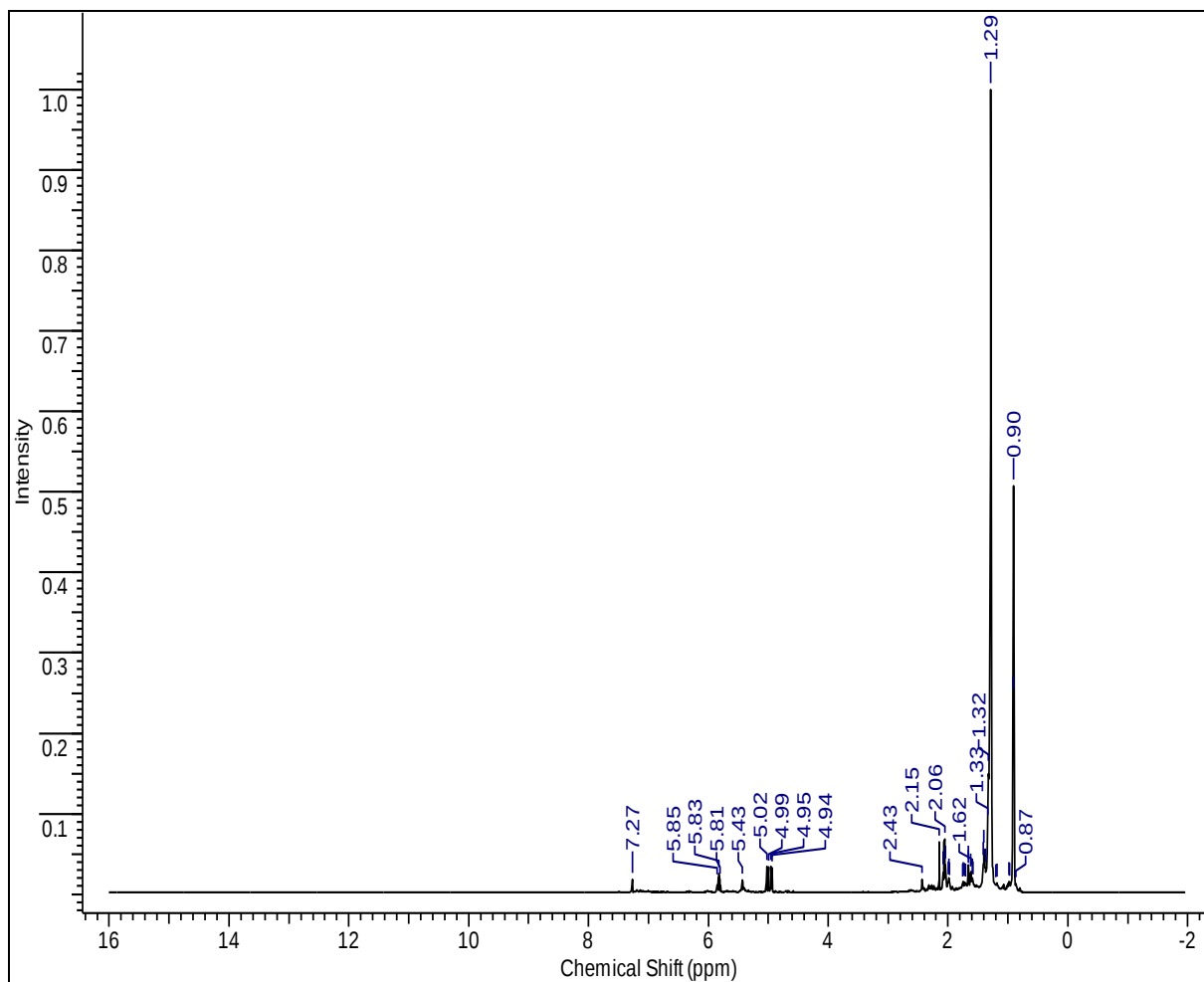


Figura 47 - Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

A Tabela 49 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde produzido do experimento 3 e altura da coluna *Vigreux* com 50 cm na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 49 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde do experimento 3 e altura da coluna *Vigreux* com 50 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.

Querosene Verde (Experimento 3 e altura <i>Vigreux</i> com 50 cm)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,06 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67-33,81 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,75-77,71 ppm	Clorofórmio deuterado
114,01 e 139,16 ppm 123,50 e 124,44 ppm 130,85-131,65 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,90 ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3(\text{F})$
1,29 ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2(\text{E})\text{-R}_2$
2,06-2,43 ppm para H(D)	$ \begin{array}{c} \text{(D)} \\ \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \quad \text{H} \end{array} $
4,94-4,95 ppm para H(B) 4,99-5,02 ppm para H(A)	$ \begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H(B)} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{H(A)} \end{array} $
5,81-5,85 ppm para H(C)	$ \begin{array}{c} \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \quad \text{H(C)} \end{array} $
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Tabela 49, os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,06 a 33,81 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,04 e 139,16 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,9 a 1,29 ppm, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com picos entre 2,06-2,43. Os deslocamentos químicos entre 4,94 a 5,85 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos, o que ratificam a presença de

hidrocarbonetos olefinicos mostrados também no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de destilação. Cabe mencionar a ausência de picos entre 155 a 185 ppm no espectro de ^{13}C e entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxílica.

As Figuras 48 e 49 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

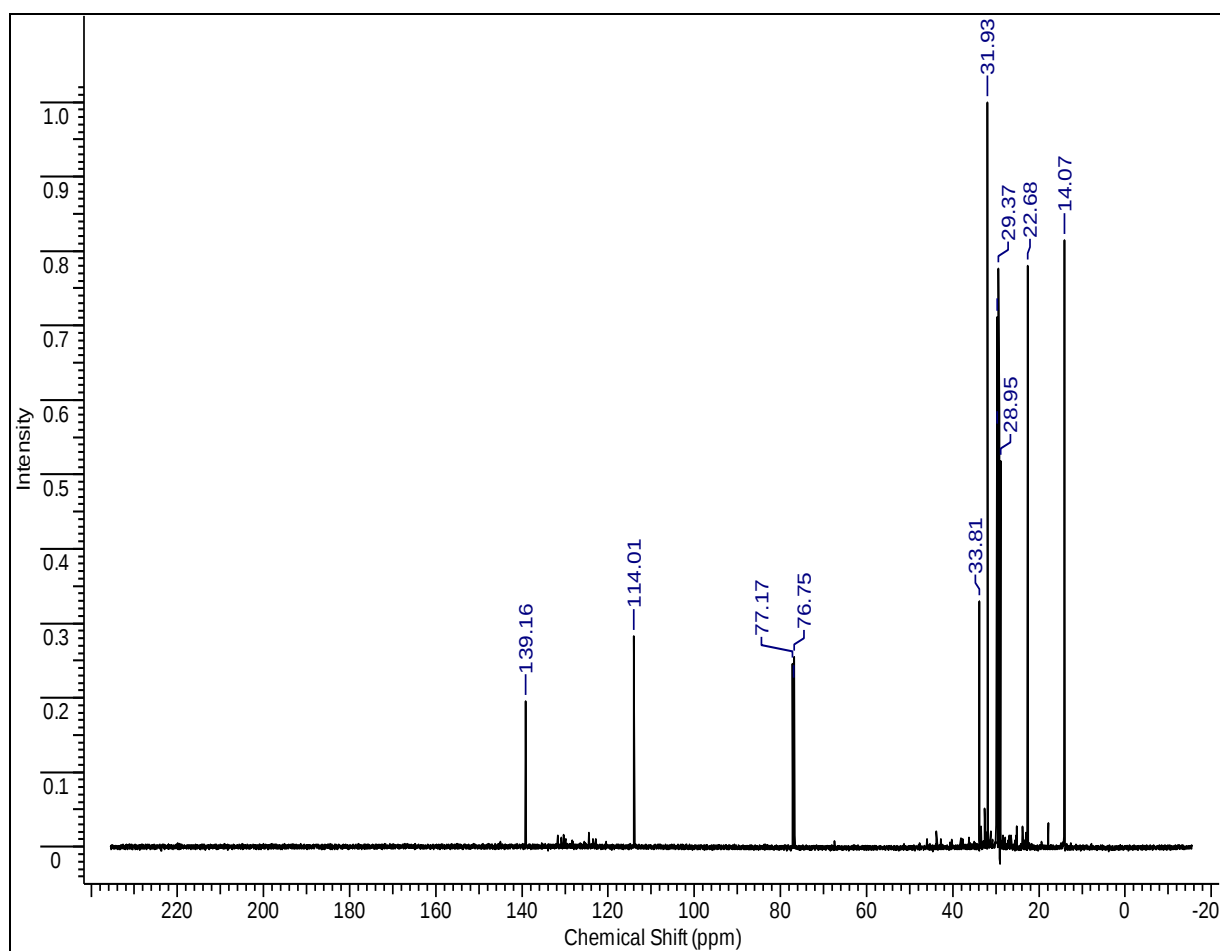


Figura 48 - Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna *Vigreux* de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

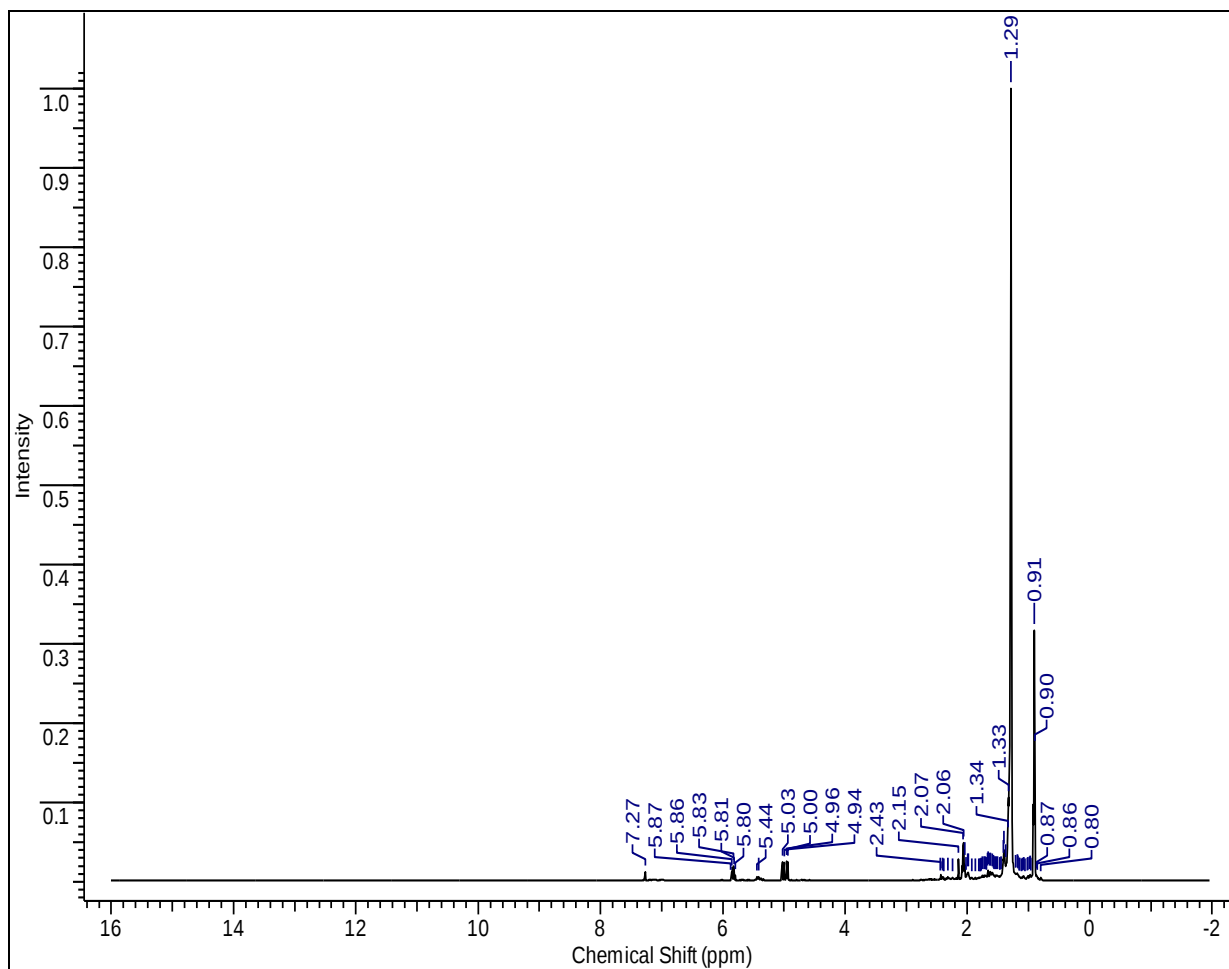


Figura 49 - Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) e altura da coluna Vigreux de 50 cm produzido na Unidade de Destilação com Refluxo em Escala de Bancada.

A Tabela 50 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde produzido do experimento 3 e altura da coluna Vigreux com 50 cm na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada, os mesmos foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 50 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde do experimento 3 e altura da coluna *Vigreux* com 50 cm produzido na Unidade de Destilação com refluxo em Escala de Bancada.

Diesel Verde (Experimento 3 e altura <i>Vigreux</i> com 50 cm)	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,07 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,68-33,81 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,75-77,17 ppm	Clorofórmio deuterado
114,01 e 139,16 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,91 ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3(\text{F})$
1,29 ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2(\text{E})\text{-R}_2$
2,06-2,43 ppm para H(D)	$ \begin{array}{c} \text{(D)} \\ \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $
4,94-4,96 ppm para H(B) 5,00-5,03 ppm para H(A)	$ \begin{array}{c} \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H(B)} \quad \quad \text{H(A)} \end{array} $
5,80-5,87 ppm para H(C)	$ \begin{array}{c} \text{--- H}_2\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{H(C)} \end{array} $
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Tabela 50, os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas, além de sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,04 e 139,16 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observada a presença de hidrocarbonetos alifáticos e à de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos.

Portando, ao comparar as frações (gasolina, querosene e diesel) do experimento 3 para coluna com 50 cm foram detectados os mesmo compostos, diferenciando-os por a intensidade e deslocamentos químicos. Cumpre destacar a ausência de picos que determinam a presença

do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxílica, tanto para frações mais leves quanto para as mais pesadas.

5.3.3. Comparação entre as Colunas com e sem Refluxo

Como mostra a Figura 50, as densidades da gasolina verde, querosene verde e diesel leve verde produzida por destilação fracionada em escala de laboratório, com refluxo, sobrepõem exatamente àsquelas de querosene, diesel leve verde, e diesel pesado verde obtido por destilação fracionada em escala de laboratório, sem refluxo, o que mostra a importância de operar sob condições de refluxo na separação corretamente das frações dos hidrocarbonetos. Com isso, a utilização de refluxo faz com que seja possível reduzir as frações de hidrocarbonetos adequadamente, o que corrige os limites de densidade mais baixa, tal como observado por Almeida *et al.* (2016) e, assim, as correspondentes densidades de combustíveis querosene e diesel de acordo com as especificações da ANP 37 e 65, respectivamente.

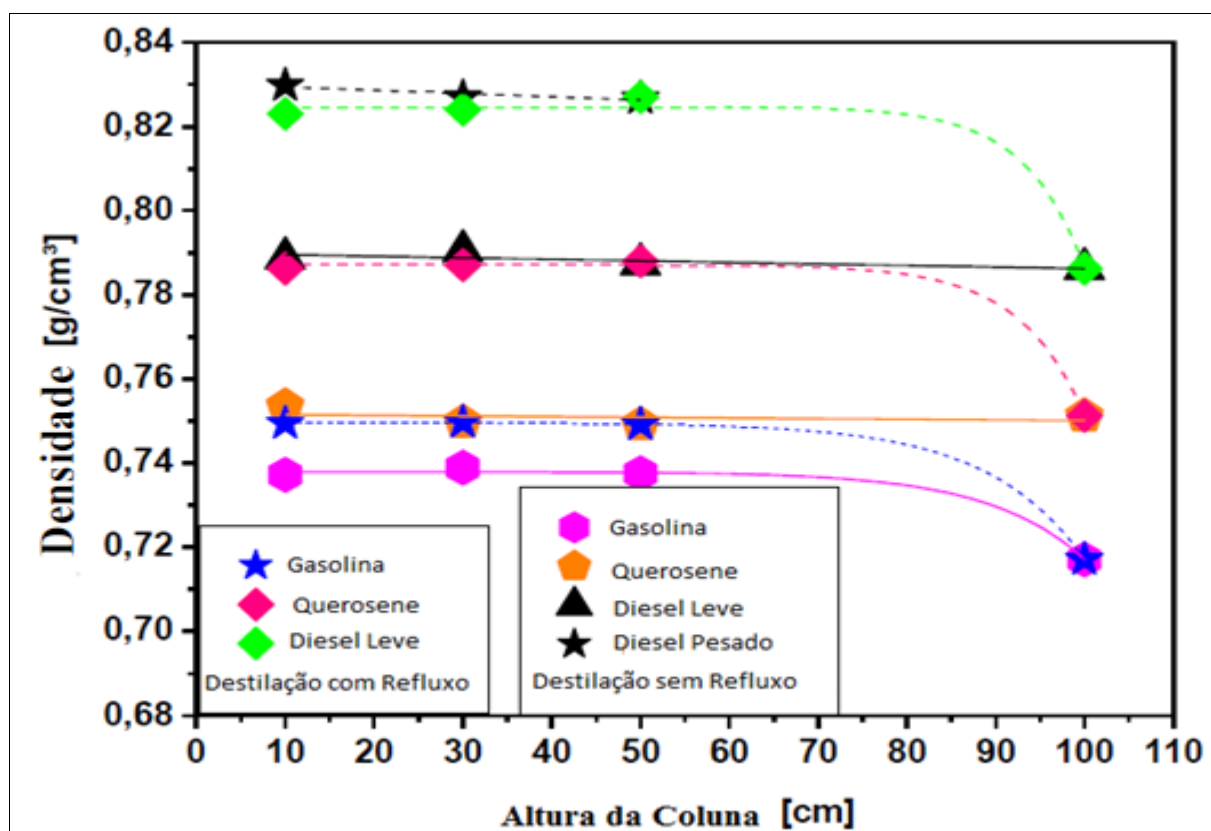


Figura 50 - Densidade das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde produzida via destilação fracionada do PLO em escala de bancada obtido a 450 °C e 1,0 atmosfera, com 15% de Na₂CO₃, com e sem refluxo, utilizando colunas de diferentes alturas (L1 = 10 cm, L2 = 30 cm, L3 = 50 cm), e na unidade piloto com coluna de destilação de 100 cm.

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

A destilação do produto líquido orgânico do experimento 3 (15% Na_2CO_3) foi realizada em escala Piloto utilizando uma coluna de destilação com recheios, anteriormente descrita na seção 4.5.3, a fim de obter frações de corte na faixa da Gasolina ou gasolina verde (40°C-175°C) e Querosene verde (175°C-235°C) e Diesel verde (235-280°C), porém, vale ressaltar que devido aos especificações técnicas limitantes do aparato experimental, não foi possível realizar a destilação do PLO nas temperaturas superiores a 280 °C.

A Tabela 51 mostra os parâmetros operacionais e de processo adotados. Para isso, realizou-se a etapa de destilação em escala piloto, utilizando-se como matéria prima o PLO produzido a partir do óleo de palma bruto, catalisador carbonato de sódio na porcentagem de 15 % em massa, referente à massa inicial de óleo. O procedimento de craqueamento ocorreu sob as condições descritas no item 4.4.

Tabela 51 - Parâmetros operacionais da destilação fracionada em escala piloto do produto líquido orgânico obtido por craqueamento termocatalítico a 450°C e 15% de Na_2CO_3 .

Produto	15% de Na_2CO_3
Massa inicial da amostra (g)	6100
Temperatura inicial do processo (°C)	30
Temperatura final de processo (°C)	280
Tempo total de destilação (min)	210
Frações destiladas (g)	
Fração destilada (40-175°C)	241,34
Fração destilada (175-235°C)	631,24
Fração destilada (235-280°C)	1121,15
Rendimento Total (%)	32,68

Fonte: Elaborado pelo autor

Como demonstra a Tabela 51, os resultados obtidos dos parâmetros referentes à destilação piloto não foram satisfatórios quando comparados às de bancada, haja vista que o rendimento total obtido nessa unidade atingiu apenas 32,68%. Constatou-se que a coluna piloto de destilação possui alguns problemas que constata o baixo rendimento. O primeiro está associado à altura do leito, ou seja, um excesso quantitativo de recheio constituinte na coluna. O segundo fator corresponde à ineficiência do sistema de aquecimento (banho aquecedor), o qual não apresentava um sistema de isolamento satisfatório. O terceiro fator é a utilização de óleo térmico apropriado não degradante a grandes temperaturas. Uma forma de

melhorar essa eficiência é acrescentar um sistema de vácuo em que vise o mesmo ou maior produto destilado, mas com temperaturas menores. Apesar dos problemas citados, o rendimento total do presente trabalho foi superior ao encontrado por Mota (2013), este obteve um rendimento total de 13% em massa na destilação na Unidade Piloto do PLO produzido do óleo de palma com 10 % de Na_2CO_3 .

Corrêa (2015) investigou na destilação piloto dos PLO's de gordura com 5% e 15% de Na_2CO_3 a obtenção de frações na faixa de destilação do querosene verde, que variou entre 6,70% e 8,66%, respectivamente. Porém, vale ressaltar que ele não obteve a faixa de gasolina verde. Cumpre destacar que os valores encontrados do querosene verde por o Corrêa (2015) é próximo ao valor observado no presente trabalho, que é de 10,35%.

5.4.1. Caracterização Físico-Química das Frações Destiladas da Escala Piloto

A Tabela 52 apresenta os resultados referentes à caracterização físico-química das frações destiladas proveniente do PLO produzido com 15% de Na_2CO_3 realizadas em escala piloto no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFPA).

Tabela 52 - Resultados das análises físico-químicas das frações destiladas da coluna piloto oriundo do craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 15% de Na_2CO_3

Analises	Unidades	$40 \leq T \leq 175$	$175 \leq T \leq 235$	Querosene (ANP N° 63)	$235 \leq T \leq 280$	Diesel (ANP N° 50)
Densidade	g/cm^3	0,7171	0,7512	0,73 a 0,77	0,7862	0,82 a 0,85
Viscosidade	mm^2/s	0,5917	0,8562	Anotar	1,5163	2,0 a 4,5
Ind. de acidez	mg KOH/g	0,334	0,42	Máx. 0,015	0,34	Anotar
Índice Saponificação	mg KOH/g	10,52	9,216	Anotar	10,56	Anotar
Índice de refração	-	1,401	1,42	Anotar	1,439	Anotar
Corrosividade	-	1 ^a	1A	Anotar	1A	1A

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Tabela 52, observa-se que as três frações quando comparadas às da Unidade de bancada, verificou-se que os parâmetros densidade, viscosidade cinemática, índice de refração, corrosividade e índice de saponificação apresentaram resultados semelhantes, e um índice de acidez inferior. Estes resultados também foram constatados por Mota (2013).

Os resultados obtidos para o índice de acidez mostram valores baixos quando comparados com as frações destiladas na bancada dos produtos líquidos orgânicos obtidos a partir de oleaginosas. Ao comparar com Santos (2015), Corrêa (2015) e Mota (2013) contataram-se valores inferiores aos obtidos por esses autores para este parâmetro.

O Índice de Saponificação corrobora com os dados reproduzidos na acidez, hajam vista os baixos valores encontrados, o que mostra o baixo valor de ácido graxo presente nas frações destiladas.

De acordo com os resultados apresentados acima, verificou-se que o parâmetro de Densidade do Querosene verde se encontra dentro do limite estabelecido da ANP para os derivados de petróleo, entretanto, o Diesel Verde possui o parâmetro da Densidade abaixo da Norma. Conforme discutido anteriormente, essa não conformidade destas faixas com a norma citada ocorre devido à composição dessas frações serem formadas a partir de cadeias de hidrocarbonetos menores (cadeias aproximadas de C_4 - C_{12}), ou seja, hidrocarbonetos mais voláteis. Uma possível solução para os parâmetros ficarem dentro do limite estabelecido pela ANP seria fazer blend com o combustível derivado do petróleo. A fração da gasolina verde a ANP diz que o valor precisa ser apenas anotado, já que a ANP ainda não estabelece valor-padrão para os parâmetros apresentados neste trabalho. Ao comparar os dados obtidos com a literatura, constatou-se que Corrêa (2015) e Santos (2015) obtiveram valores próximos para essas análises.

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

5.4.2. Espectros na região de infravermelho das frações destiladas da Escala Piloto

A Figura 51 apresenta os espectros de FT-IR das frações destiladas da faixa gasolina verde (40-175°C), da faixa do querosene verde (175-235°C) e diesel verde (235-280°C) obtido do processo de destilação em escala piloto para o Experimento 3.

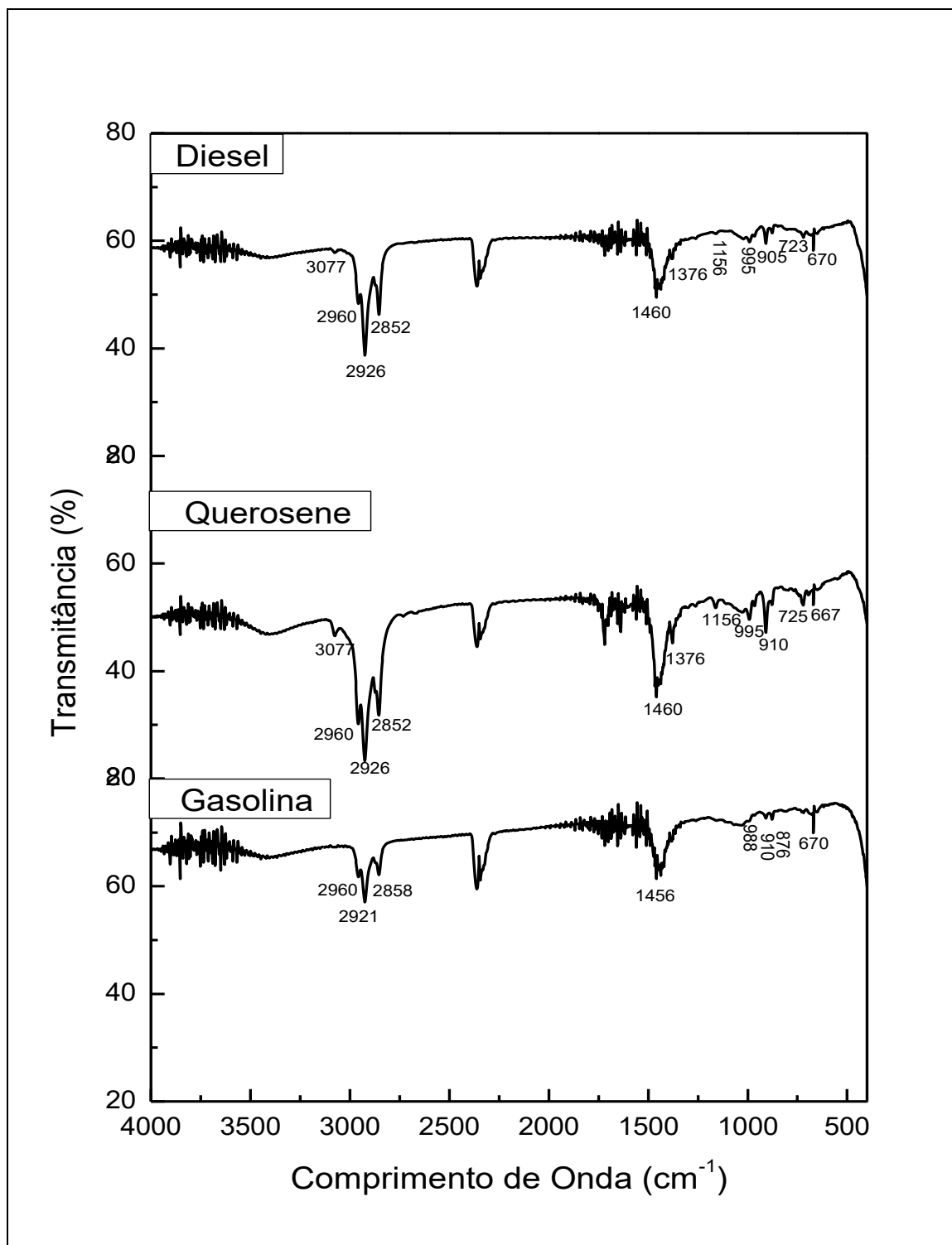


Figura 51 - Espectros de FT-IR das frações Gasolina verde (40-175°C), Querosene Verde (175-235°C) e Diesel verde (235-280°C) do Experimento 3 em escala piloto.

Ao analisar a Figura 51, montou-se a Tabela 53 para melhor compreensão e identificação das bandas dos espectros de FT-IR do diesel pesado verde.

Tabela 53 - Identificação das bandas das frações Gasolina verde (40-175°C), Querosene Verde (175-235°C) e Diesel verde (235-280°C) do Experimento 3 em escala piloto.

Experimentos (Diesel Pesado)			Comprimento de onda (cm ⁻¹)
Gasolina	Querosene	Diesel	
	3077	3077	Deformação assimétrica de C=C-H
2960	2960	2960	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_3$:
2926	2926	2921	Deformação assimétrica de $\nu_{as}CH_2$:
2852	2852	2858	Simétrica de ν_sCH_2
1460	1460	1456	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_2$
	1376	1376	Deformação angular simétrica de $\delta_s CH_3$
	1156	1156	Alcanos C-C
988 e 910	995 e 910	995 e 905	$R_1H-C=C-HR_2$
	725	723	Deformação assimétrica no plano ($\rho_{as}CH_2$)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sobre a Tabela 53, percebeu-se a formação de alcenos nas frações de querosene e diesel verdes visualizada no pico 3077 cm⁻¹, em que pode ser corroborado pelos picos 905 a 995 cm⁻¹ e que também correspondem aos alcenos. Bandas características de hidrocarbonetos alifáticos também foram visualizadas próximas de 2960, 2926 e 2852 cm⁻¹; assim como bandas de média intensidade próximas de 1460 e 1376 cm⁻¹, indicando a presença de hidrocarbonetos, associado a estas bandas está à presença da banda 1373 cm⁻¹ referente a vibrações de deformação angular de C-H de grupos metila.

O pico de 1156 cm⁻¹ corresponde à banda do alcano de vibração axial de C-C. Os picos identificados em 725 e 723 cm⁻¹ caracterizam-se como sendo um alqueno de deformação angular fora do plano de C-H.

De um modo geral, Pode-se inferir que os dados obtidos na unidade de destilação piloto obtiveram uma relativa reprodutibilidade dos dados obtidos na unidade de destilação em escala de bancada.

5.4.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das Frações Destiladas na Unidade Piloto

Realizaram-se análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das frações destiladas (gasolina verde, querosene verde e diesel verde) produzidas na Unidade Piloto a partir do produto líquido orgânico (PLO).

As Figuras 52 e 53 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Gasolina verde da destilação do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzida em Escala Piloto.

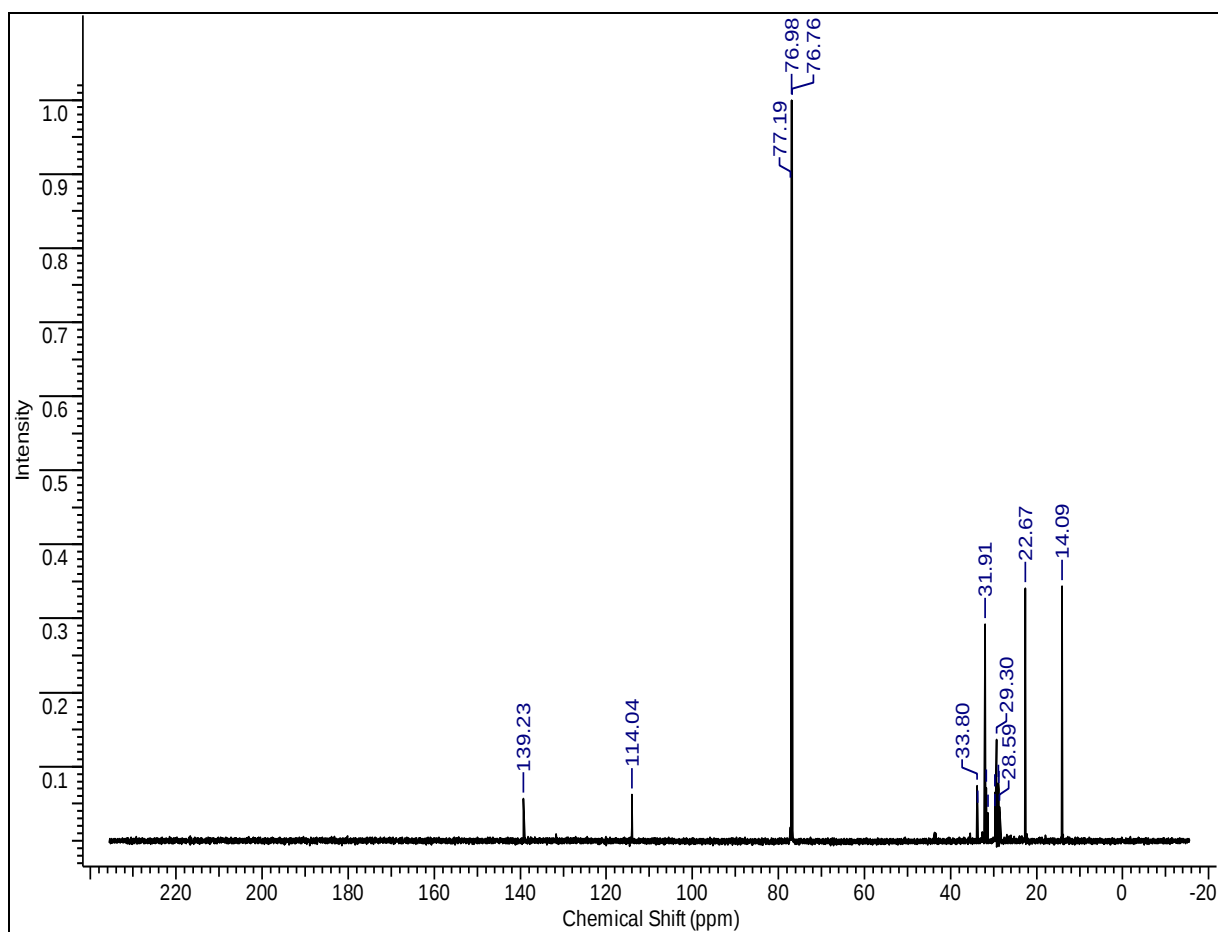


Figura 52 - Espectro de RMN ^{13}C da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzida na Unidade de Destilação Piloto.

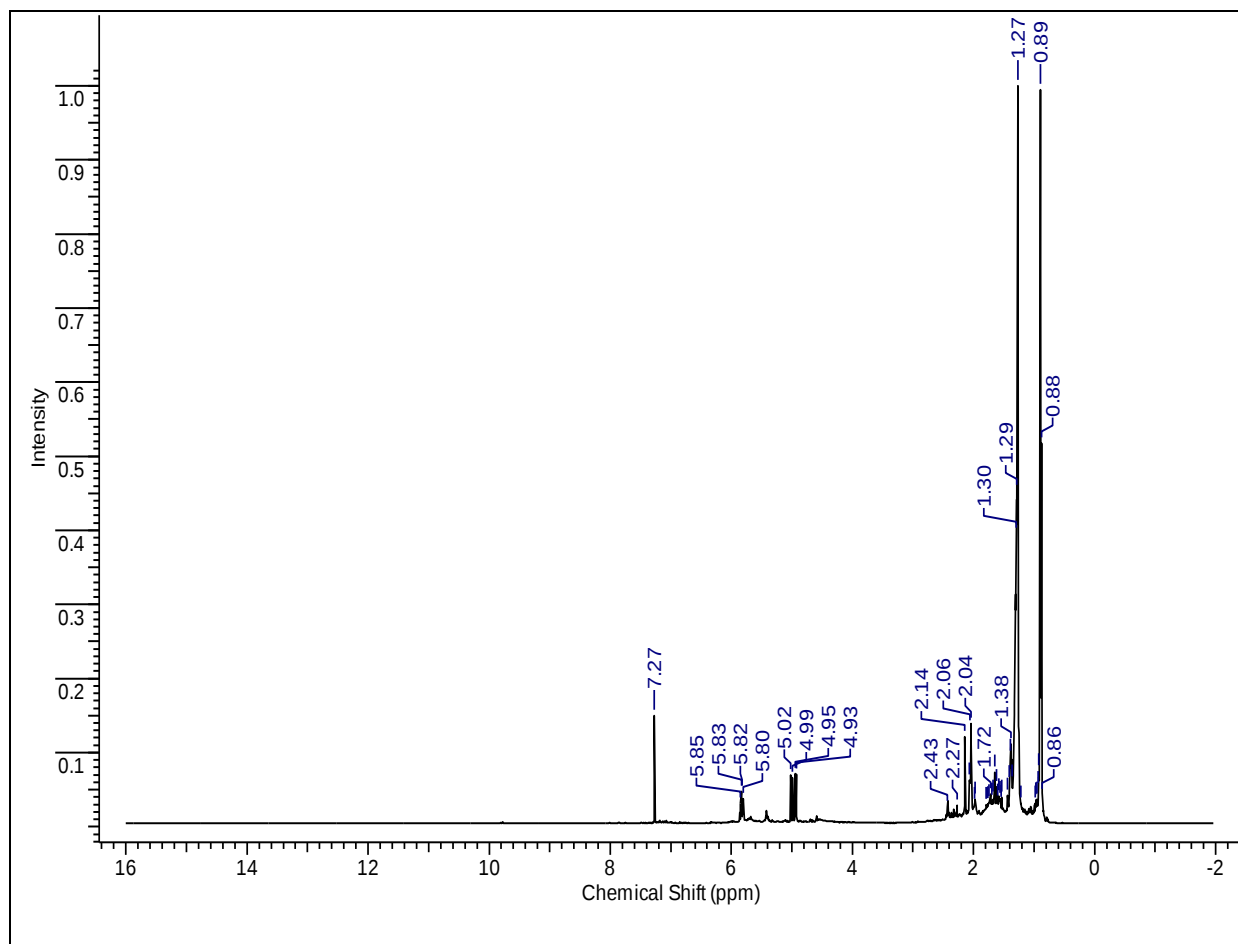
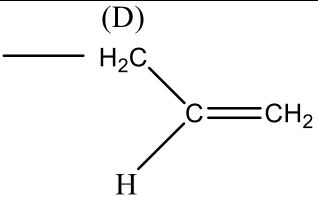
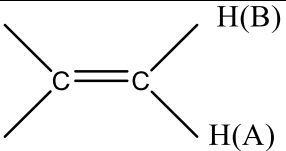
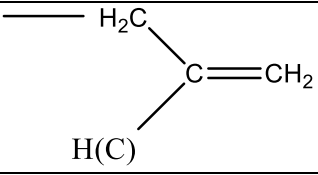


Figura 53 - Espectro de RMN ^1H da Gasolina Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzida na Unidade de Destilação Piloto..

A Tabela 54 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde produzida do experimento 3 na Unidade de Destilação Piloto, eles foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 54 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes da gasolina verde do experimento 3 produzida na Unidade de Destilação Piloto.

Gasolina Verde Piloto	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,09ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,67-33,80	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,04 e 139,23ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,89 ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,27 ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,04-2,43 ppm para H(D)	
4,93-4,95 ppm para H(B) 4,99-5,02 ppm para H(A)	
5,80-5,85 ppm para H(C)	
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar e analisar os espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H da fração da gasolina verde produzida na Unidade Piloto com aquela produzida na Bancada com refluxo, percebe-se uma similaridade entre seus resultados. Com isso, em relação à Tabela 54, observa-se nos espectros de RMN de ^{13}C deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,09 a 33,8 ppm. Eles também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,04 e 139,24 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio ligado em carbonos com picos entre 0,89 a 1,27 ppm/ 2,03 a 2,43 ppm confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os deslocamentos químicos entre 4,93 a 5,85 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos, o que corrobora no que dito no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de destilação e o que ratifica a similaridade dos resultados com os produzidos na Unidade de Bancada.

Não foi constatado tanto no espectro de ^{13}C quanto no ^1H presença de carbonila e ao hidrogênio da carboxílica.

As Figuras 54 e 55 representam os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Querosene verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.

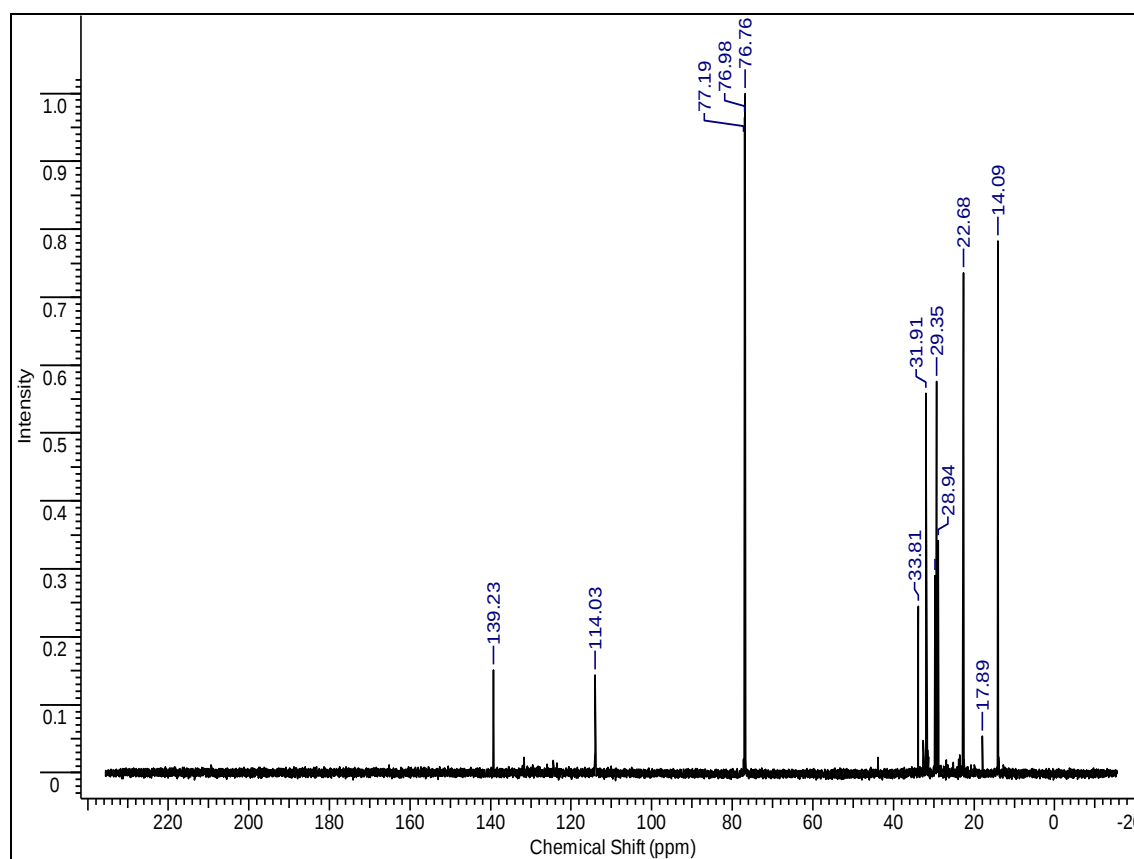


Figura 54 - Espectro de RMN ^{13}C do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.

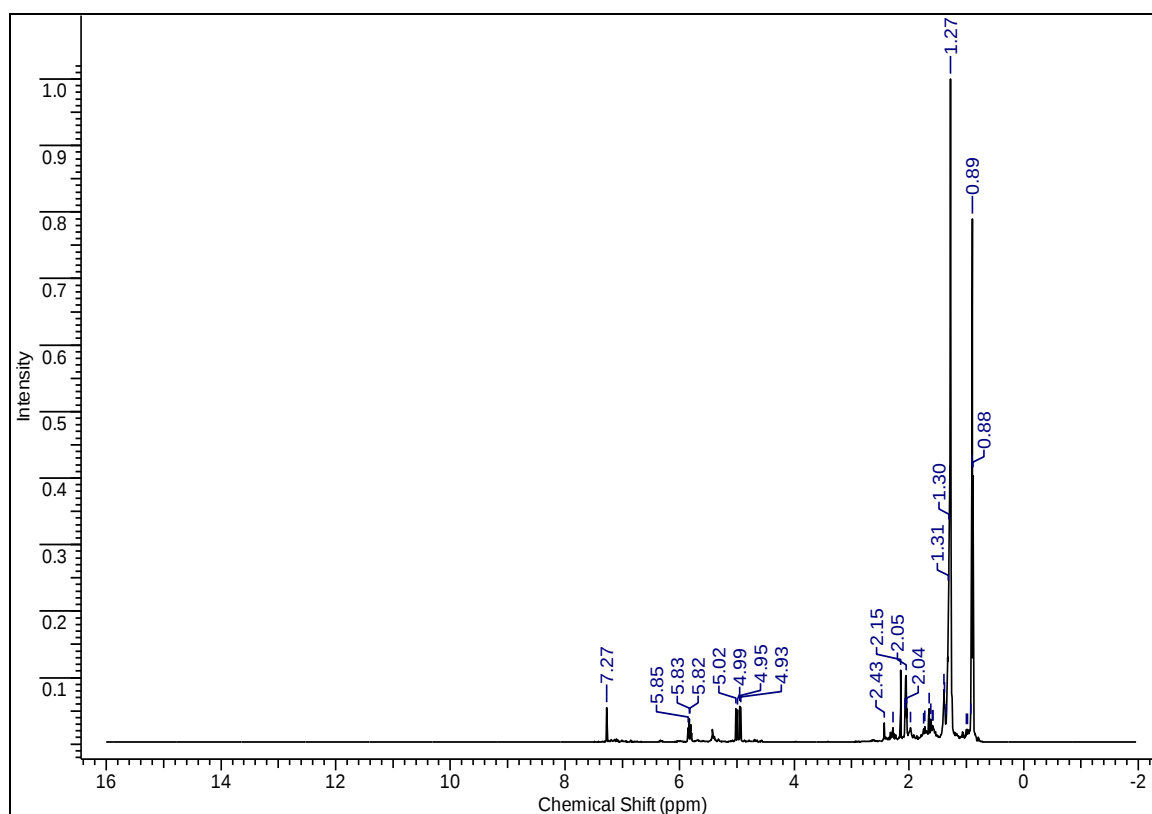
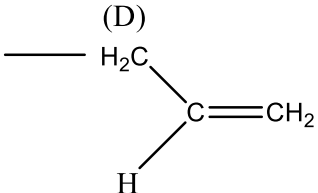
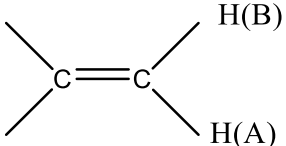
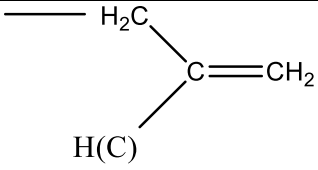


Figura 55 - Espectro de RMN ^1H do Querosene Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.

A Tabela 55 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde produzido do experimento 3 na Unidade de Destilação Piloto, eles foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 55 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do querosene verde do experimento 3 produzido na Unidade de Destilação Piloto.

Querosene Verde Piloto	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,09 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,68-33,81 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,19 ppm	Clorofórmio deuterado
114,03 e 139,23 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,89 ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3\text{(F)}$
1,29 ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{(E)-R}_2$
2,06-2,43 ppm para H(D)	
4,94-4,95 ppm para H(B) 4,99-5,02 ppm para H(A)	
5,81-5,85 ppm para H(C)	
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como relatado na gasolina verde, há uma grande similaridade dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H do querosene verde produzido na Unidade Piloto de destilação com aquele produzido na Bancada com refluxo. Ao analisar a Tabela 55, os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas entre 14,09 a 33,81 ppm, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos. Os espectros de RMN de ^{13}C também apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,03 e 139,23 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observado deslocamentos químicos de hidrogênio a ligado em carbonos com picos entre 0,89 a 1,29 ppm, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos e os deslocamentos químicos de hidrogênio com picos entre 2,06-2,43. Os deslocamentos químicos entre 4,94 a 5,85 ppm indicam a presença de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos, o que ratificam a presença de

hidrocarbonetos olefinicos mostrados também no espectro de RMN de ^{13}C nesta faixa de destilação. Cabe mencionar a ausência de picos entre 155 a 185 ppm no espectro de ^{13}C e entre 11 a 12 ppm no espectro de ^1H , os quais evidenciam a presença do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxílica.

As Figuras 56 e 57 mostram os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H da amostra do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3 produzido em Escala Piloto).

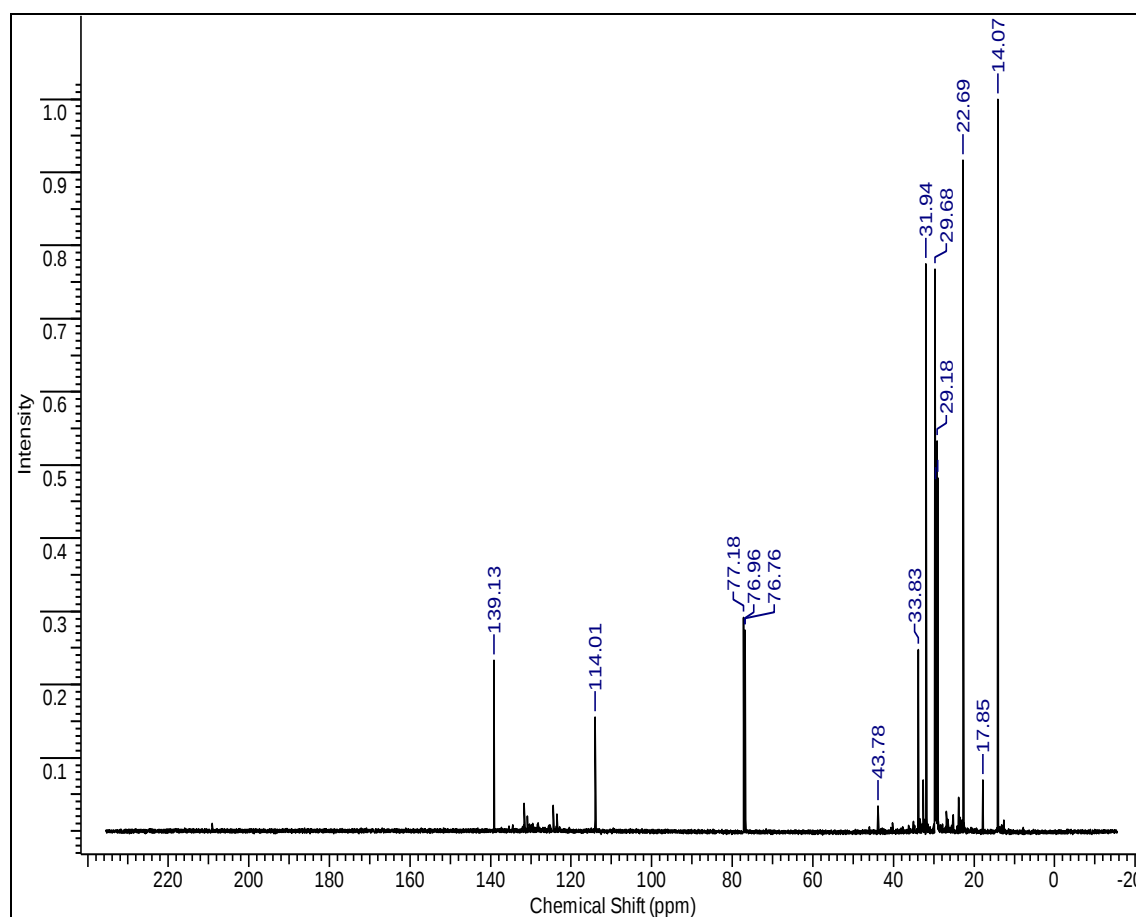


Figura 56 - Espectro de RMN ^{13}C do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto.

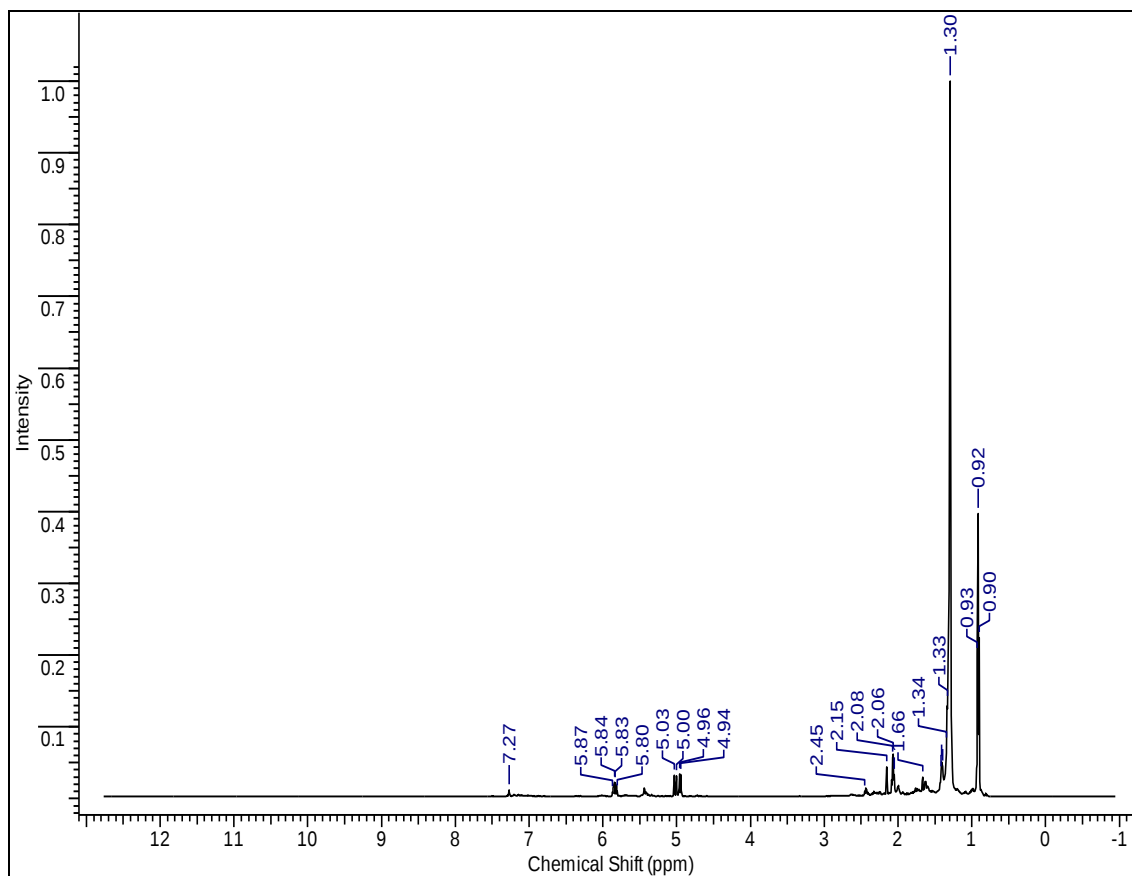


Figura 57 - Espectro de RMN ^1H do Diesel Verde do experimento 3 (15% Na_2CO_3) produzido em Escala Piloto..

A Tabela 56 mostra os deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde produzido do experimento 3 na Unidade de Destilação Piloto, eles foram identificados através da análise dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H .

Tabela 56 - Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do Diesel verde do experimento 3 produzido na Unidade de Destilação Piloto.

Diesel Verde Piloto	
Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C	
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,07 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_3$
22,69-33,83 ppm	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$
76,76-77,18 ppm	Clorofórmio deuterado
114,01 e 139,13 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
Deslocamentos químicos de RMN de ^1H	
0,92 ppm para o H(F)	$\text{R}_1\text{-CH}_3(\text{F})$
1,30 ppm para o H(E)	$\text{R}_1\text{-CH}_2(\text{E})\text{-R}_2$
2,06-2,45 ppm para H(D)	$ \begin{array}{c} \text{(D)} \\ \text{--- H}_2\text{C} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \text{H} \end{array} $
4,94-4,96 ppm para H(B) 5,00-5,03 ppm para H(A)	$ \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \quad \text{H(B)} \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \text{H(A)} \end{array} $
5,80-5,87 ppm para H(C)	$ \begin{array}{c} \text{--- H}_2\text{C} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \text{H(C)} \end{array} $
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como relatado para frações mais leves, no diesel verde também há uma grande similaridade dos espectros RMN ^{13}C e RMN ^1H produzido na Unidade Piloto de destilação com aquele produzido na Bancada com refluxo. Ao analisar a Tabela 56, os espectros de RMN de ^{13}C da amostra, notou-se deslocamentos químicos característicos de carbonos CH_2 (metileno) e CH_3 (grupo metil) de cadeia lineares e longas, além de sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de carbonos com duplas ligações observados em 114,01 e 139,13 ppm.

No espectro de RMN de ^1H pode ser observada a presença de hidrocarbonetos alifáticos e à de hidrogênio ligado ao carbono insaturado de compostos olefínicos.

Portando, assim como relatado nos espectros de RMN das frações produzidas na destilação com refluxo em Escala de Bancada, ao comparar as frações (gasolina, querosene e diesel) do experimento 3 na Unidade Piloto foram detectados os mesmo compostos, diferenciando-os por a intensidade e deslocamentos químicos. Cumpre destacar a ausência de

picos que determinam a presença do carbono da carbonila e ao hidrogênio da carboxílica, tanto para frações mais leves quanto para as mais pesadas.

5.4.4. Análise Cromatográfica das Frações Destiladas na Unidade Piloto dos Produtos Líquidos Orgânicos

Objetivando-se corroborar com a produção dos biocombustíveis no presente trabalho, e mediante a quantidade de dados gerados, assim como a própria sistemática de produção dos PLO's, realizaram-se análises de GC-MS de frações de corte obtidos das amostras (frações destiladas de gasolina verde, querosene verde e diesel verde) dos biocombustíveis derivados do produto líquido orgânico (PLO) do Experimento 3, que foi constatada a presença de hidrocarbonetos e outros compostos.

A Figura 58 mostra o cromatograma da faixa da gasolina verde (40°-175°C) obtida no processo de destilação em escala piloto do produto líquido orgânico do Experimento 3 (15% de Na_2CO_3 a 450 °C).

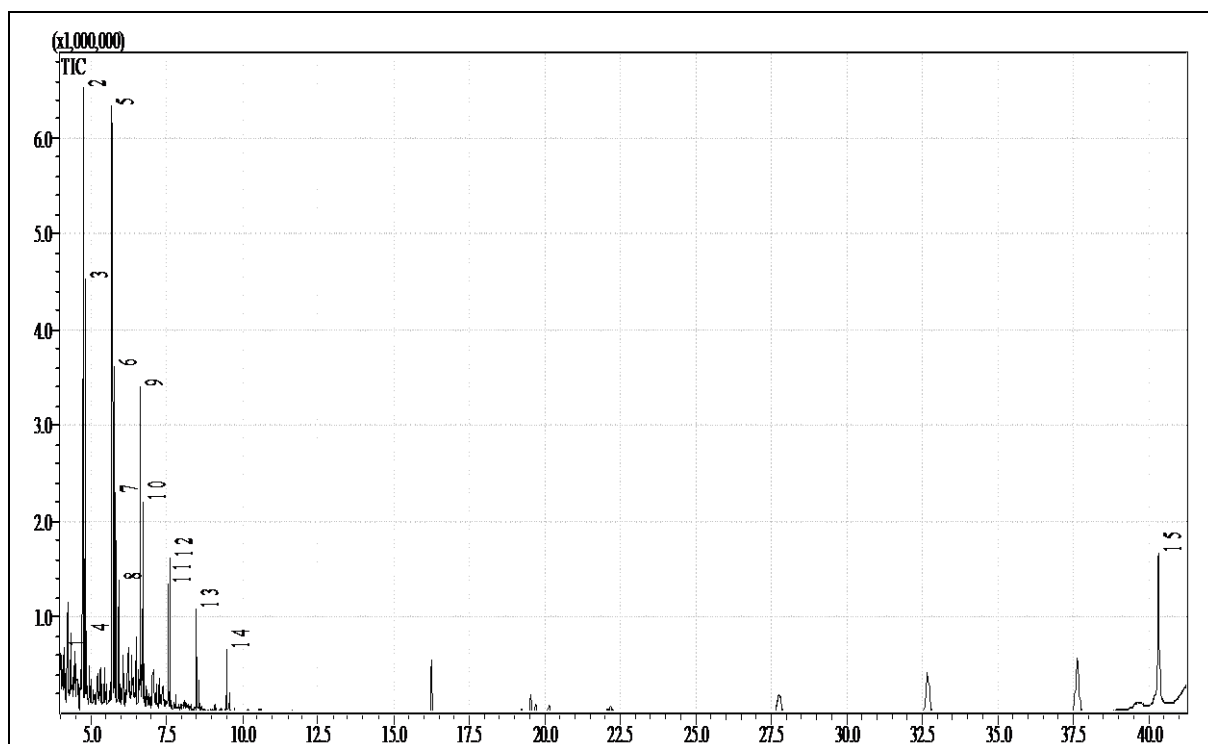


Figura 58 - Cromatograma da fração da gasolina verde obtida em escala piloto do PLO do Experimento 3.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 40 – 175 °C indica a presença 15 picos, referentes a identificação dos compostos presentes na amostra, indicados tempo de retenção (massa molar) de cada composto.

A Tabela 57 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,1 a 40,317 minutos.

Tabela 57 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa da gasolina verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.100	2,2,1-Biciclo-heptano	C ₉ H ₁₆	4.58	2146-41-0
2	4.732	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	16.05	112-30-1
3	4.815	Decano	C ₁₀ H ₂₂	10.75	124-18-5
4	4.867	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	1.64	20063-97-2
5	5.700	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	13.70	112-41-4
6	5.777	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	9.75	1120-21-4
7	5.823	1,2-Dibutílciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	5.37	41977-32-6
8	5.910	1-pentil-2-propil ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	3.26	41977-33-7
9	6.634	2-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	8.26	7206-26-0
10	6.708	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	4.47	112-40-3
11	7.542	1-trideceno	C ₁₃ H ₂₆	3.44	2437-56-1
12	7.615	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	3.74	629-50-5
13	8.493	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	2.63	1120-36-1
14	9.499	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1.70	6765-39-5
15	40.317	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	10.66	112-95-8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela acima da fração da gasolina verde (40°C-175°C) foi possível obter hidrocarbonetos de cadeia longa (mais pesados) com números de carbonos variando de C₉-C₂₀, o que não é característica para essa faixa temperatura a longa cadeia com C₂₀, haja vista que a gasolina derivada do petróleo tem a característica de possuir hidrocarbonetos menores (C₅-C₁₀) (SZKLO & ULLER, 2012). Mota (2013) também encontrou C₂₀ na fração da gasolina verde, o que corrobora que a fração de corte da gasolina verde oriunda do craqueamento termocatalítico do óleo de palma produz hidrocarbonetos com cadeias longas. Em relação a influencia do processo de destilação na melhora da qualidade da fração destilada, constatou-se a presença de compostos oxigenados (alcoóis – 16,05%), embora uma

quantidade inferior ao de Mota (2013), que encontrou 47,24% para a mesma faixa de temperatura destilada. Cumpre destacar que não foi encontrado ácido carboxílico, fato este corroborado pelas análises físico-químicas e pela análise de espectrometria na região do infravermelho.

De acordo com resultados apresentados na Tabela 58, verificou-se que a fração destilada obtida a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 15% de carbonato de sódio consiste em 83,95% de hidrocarbonetos e de 16,05% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (39,37%), olefínicos (31,37%) e naftênicos (13,21%). Em contrapartida foi obtido um percentual de 16,05% de oxigenados.

Tabela 58 – Composição química dos compostos presentes na faixa da gasolina verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).

Compostos	Composição (%) da Gasolina
Parafinas	39,37
Olefinas	31,37
Naftênicos	13,21
Total de hidrocarbonetos	83,95
Álcool	16,05
Total de compostos oxigenados	16,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda referente à Tabela 58 sobre a composição química da gasolina verde produzida, ela apresenta características que devem ser otimizadas, uma vez que, devido à ausência de compostos aromáticos, característica a qual pode influenciar na resistência a detonação, uma vez que a presença destes compostos é favorável para o poder antidetonante. Porém, a presença de parafínicos normais implica em uma maior estabilidade ou resistência à oxidação, o que representa uma durabilidade do biocombustível.

A Figura 59 mostra o cromatograma da faixa do querosene verde (175°C-235°C) obtido no processo de destilação em escala piloto do produto líquido orgânico do Experimento 3 (15% de Na₂CO₃ a 450 °C).

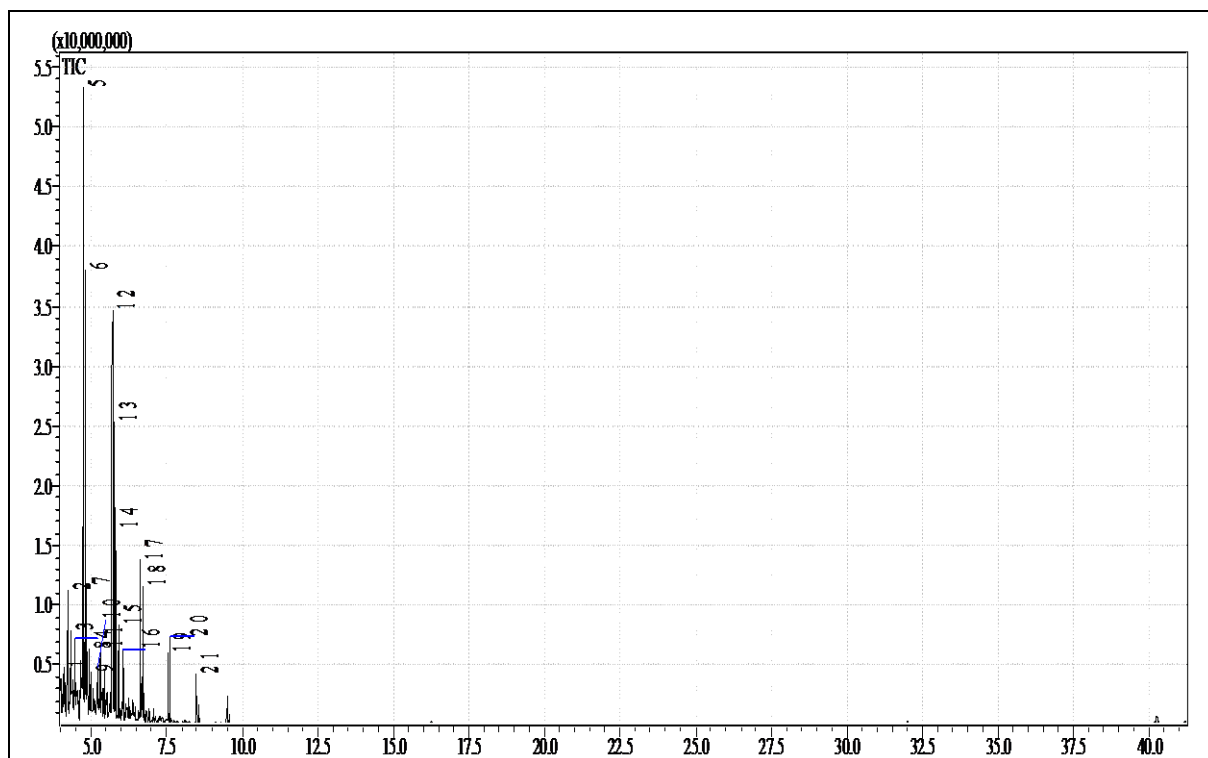


Figura 59 - Cromatograma da fração do querosene verde obtido em escala piloto do PLO do Experimento 3.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 175-235 °C (Figura 58) indica através da análise da presença dos principais picos, a identificação de 21 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção de cada composto.

A Tabela 59 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,103 a 8,492 minutos.

Tabela 59 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do querosene verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.103	4 – nonino	C9H16	2.78	20184-91-2
2	4.223	Isobutilciclohexano	C10H20	3.92	1678-98-4
3	4.335	1-butil-ciclopenteno	C9H16	3.35	2423-1-0
4	4.475	1-propil-ciclohexeno	C9H16	8.48	2539-75-5
5	4.739	1-Deceno	C10H20	19.60	872-5-9
6	4.821	Undecano	C11H24	13.84	1120-21-4
7	4.867	2-Deceno	C10H20	2.80	20063-97-2
8	4.951	1-etil-2-pentil-ciclopropano	C10H20	2.26	62238-8-8
9	5.016	Ciclohexanoetanol	C8H16O	0.97	4442-79-9
10	5.208	Sec-butyl-ciclohexano	C10H20	1.59	7058-1-7
11	5.314	Fenoxi-trimetil-silano	C9H14OSi	2.89	1529-17-5
12	5.705	1-Dodeceno	C12H24	10.01	112-41-4
13	5.782	Dodecano	C12H26	6.38	112-40-3
14	5.825	1,2-dibutil-ciclopropano	C11H22	4.06	41977-32-6
15	5.912	1-pentil-2-propil-ciclopropano	C11H22	2.46	41977-33-7
16	6.059	2-metilfenóxi-trimetilsilano	C10H16OSi	2.51	1009-2-5
17	6.637	1-Undeceno	C11H22	4.60	821-95-4
18	6.708	Hexadecano	C16H34	2.78	544-76-3
19	7.542	1-Trideceno	C13H26	1.70	2437-56-1
20	7.616	Tridecano	C13H28	1.89	629-50-5
21	8.492	1-Tetradeceno	C14H28	1.13	1120-36-1

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado do cromatograma representado na Tabela acima da fração de querosene (175°C-235°C) foi possível obter hidrocarbonetos com números de carbonos variando de C₈-C₁₆, o que torna a fração de querosene do PLO do experimento 3 obtida na destilação na piloto, muito semelhante ao querosene derivado de petróleo, pois apresenta grande quantidade de hidrocarbonetos C₁₁ a C₁₂, conforme mencionado na literatura (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO e ULLER, 2008). Vale ressaltar a presença de um percentual de hidrocarboneto na faixa da gasolina, isto provavelmente se deve a uma característica do aparato experimental, assim como do PLO utilizado na destilação. Em relação à influência do processo de destilação na melhora da qualidade da fração destilada, constatou-se a pequena presença oxigenados de álcool (0,97%), valor inferior comparado à fração da gasolina verde.

De acordo com resultados apresentados na Tabela 60, verificou-se que a fração destilada do querosene verde obtido a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 15% de carbonato de sódio consiste em 93,63% de hidrocarbonetos e de 6,37% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (24,62%), olefínicos (42,62%) e naftênicos (26,12%).

Tabela 60 - Composição química dos compostos presentes na faixa do querosene verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).

Compostos	Composição (%) Do Querosene
Parafinas	24,89
Olefinas	42,62
Naftênicos	26,12
Total de hidrocarbonetos	93,63
Álcool	0,97
Outros	5,4
Total de compostos oxigenados	6,37

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sobre a Tabela 60 quanto à composição apenas de hidrocarbonetos, os resultados mostram que o biocombustível referente à faixa de destilação de 175 – 235 °C apresenta uma concentração elevada de compostos olefínicos (42,12%), o que corrobora com os resultados de Mota (2013) e Santos (2015), os quais foram 46,57% e 49,76%, respectivamente. Valores altos de olefínicos podem favorecer a não cristalização. Deste modo, esta fração resultante da destilação do PLO na faixa de (175°C-235°C), apresentou resultados satisfatórios em hidrocarbonetos quando comparados aos resultados obtidos por Lhamas (2013), Corrêa (2015), Santos (2015) e Mota (2013) à mesma faixa de temperatura (175°C-235°C) do produto líquido orgânico do craqueamento termocatalítico.

A Figura 60 mostra o cromatograma da faixa do diesel verde (235°C-280°C) obtido no processo de destilação em escala piloto do produto líquido orgânico do Experimento 3 (15% de Na₂CO₃ a 450 °C).

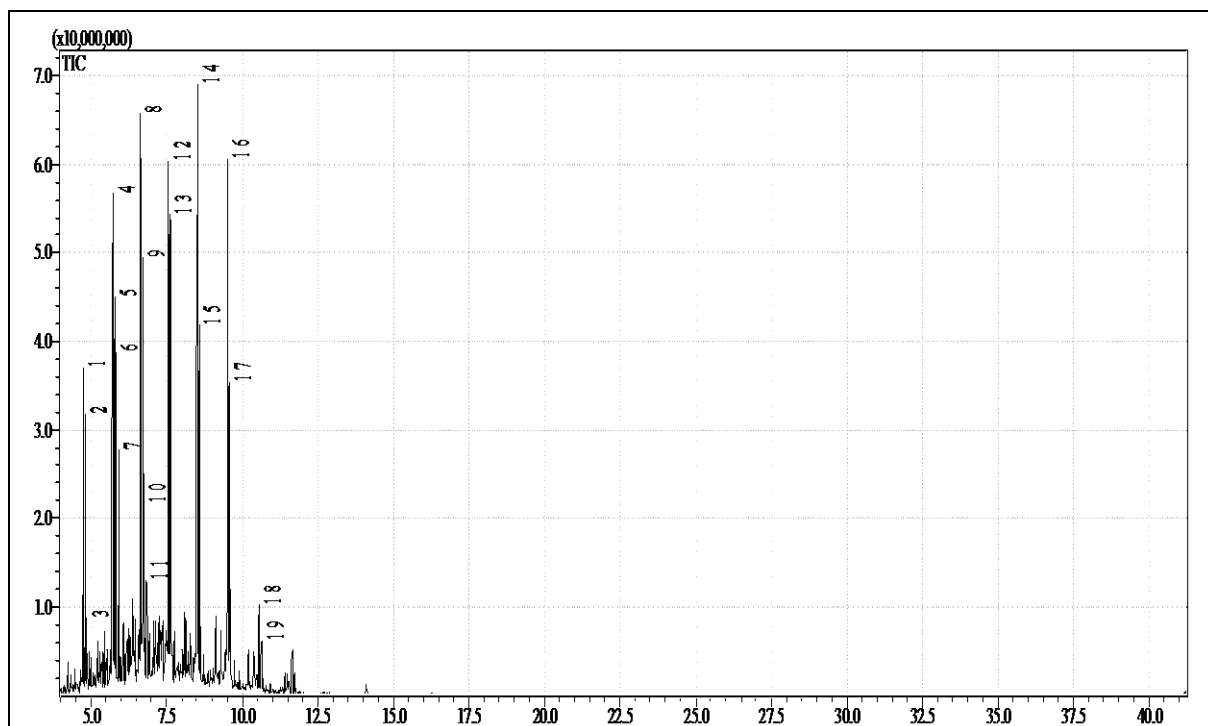


Figura 60 - Cromatograma da fração do diesel verde obtido em escala piloto do PLO do Experimento 3.

O cromatograma referente ao biocombustível obtido na faixa de destilação de 235-280°C (Figura 60) indica através da análise da presença dos principais picos, a identificação de 19 compostos presentes na amostra, indicados pelos respectivos picos do tempo de retenção (massa molar) de cada composto.

A Tabela 61 apresenta a identificação dos picos com sua composição quantitativa de acordo com o banco de dados do *software*, com tempo de retenção variando de 4,739 a 10,633 minutos.

Tabela 61 - Tempos de retenção e identificação dos picos da faixa do diesel verde na destilação Piloto do PLO do Experimento 3.

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Composição	Cas number
1	4.739	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	4.41	872-5-9
2	4.820	Decano	C ₁₀ H ₂₂	3.81	124-18-5
3	4.867	2-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	0.72	20063-97-2
4	5.713	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	7.83	821-95-4
5	5.789	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	6.01	1120-21-4
6	5.832	1,2-dibutil-ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	4.04	41977-32-6
7	5.917	1-pentil-2-propil-ciclopropano	C ₁₁ H ₂₂	2.78	41977-33-7
8	6.649	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	9.67	112-41-4
9	6.722	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	6.45	112-40-3
10	6.758	5-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	1.78	41446-66-6
11	6.843	Nonil-Ciclopropano	C ₁₂ H ₂₄	1.25	74663-85-7
12	7.559	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	9.25	1120-36-1
13	7.636	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	8.14	629-50-5
14	8.515	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	11.68	13360-61-7
15	8.582	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	4.93	629-59-4
16	9.522	1-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	10.46	6765-39-5
17	9.590	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	4.73	629-62-9
18	10.557	9-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀	1.28	74685-29-3
19	10.633	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	0.78	544-76-3

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela acima da fração de diesel leve (253°C-280°C) foi constatado a presença de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e naftênicos, com números de carbonos variando de C₁₀-C₂₀, o que torna a fração de diesel leve do PLO do experimento 3 muito semelhante ao gasóleo leve derivado de petróleo, pois apresenta grande quantidade de hidrocarbonetos C₁₁ a C₁₆. Os resultados indicaram a ausência de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados nesta faixa de temperatura, o que não aconteceu nas frações mais leves, ou seja, os compostos oxigenados estão presentes somente em componentes nas frações mais voláteis.

De acordo com resultados apresentados na Tabela 62, verificou-se que a fração destilada do diesel verde obtido a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 15% de carbonato de sódio consiste em 100% de hidrocarbonetos. Os quais são: parafínicos normais (34,85%), olefínicos (57,08%) e naftênicos (8,07%).

Tabela 62 - Composição química dos compostos presentes na faixa do diesel verde proveniente da destilação na piloto do PLO (15% de carbonato de sódio).

Compostos	Composição (%) do Diesel
Parafinas	34,85
Olefinas	57,08
Naftênicos	8,07
Total de hidrocarbonetos	100

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sobre a Tabela 62 quanto à composição apenas de hidrocarbonetos, os resultados mostram que o biocombustível referente à faixa de destilação de 235 – 280°C apresenta 100% de hidrocarbonetos, portanto, ausência de compostos oxigenados, pois estes conferem elevação da acidez e corrosividade, contribuindo para a instabilidade termo-oxidativa. Santos (2015) relatou que também na fração de diesel leve obtida da destilação em bancada do PLO (15% de Na_2CO_3 a 440°C) apresentou ausência de compostos oxigenados.

Ao analisar os GC-MS das frações de corte dos biocombustíveis (gasolina verde, querosene verde e diesel verde) percebe-se a grande presença de hidrocarbonetos (principalmente nas frações mais pesadas), os quais foram de 83,95% a 100% de gasolina a diesel verde, respectivamente. Com isso, ocorreu à diminuição de composto oxigenado até sua ausência, como relatado na fração do diesel verde. Cumpre destacar a não ocorrência em todas as amostras de hidrocarbonetos aromáticos, característica importante para os combustíveis derivados do petróleo segundo as normas da ANP N° 40 e ANP N° 50. Santos (2015), Mota (2013) e Corrêa (2015) relataram em seus estudos a pequena formação e até ausência destes hidrocarbonetos.

6. CONCLUSÃO

Os resultados dos experimentos do craqueamento termocatalítico efetuados a 450°C e 1 atm, utilizando óleo de palma bruto como matéria prima e carbonato de sódio (Na_2CO_3) como catalisador, mostra que a conversão do óleo de palma bruto em produtos líquidos orgânicos variou de 47,15% a 62,32%. Ademais, observou-se que a temperatura inicial do craqueamento diminui quando se aumenta a porcentagem do catalisador (Na_2CO_3), ratificando que o catalisador empregado e a variação do teor do mesmo acabaram contribuindo significativamente para que ocorresse um rompimento mais rápido e eficaz das moléculas, favorecendo na redução do tempo reacional dos processos.

Em relação às propriedades físico-químicas do PLO, o carbonato de sódio faz em geral que elas diminuam com o aumento do seu teor. Como exemplos podem-se citar a Densidade, Viscosidade Cinemática, Índice de Saponificação e o Índice de Acidez. Este reduziu 51,56-3,55 (mg de KOH / g) quando se aumentou a porcentagem do catalisador de 5% para 15%, o que demonstra a eficácia na quebra dos produtos oxigenados. Cumpre destacar que os valores das propriedades estão próximos aos limites estabelecidos da ANP ao diesel de petróleo.

A análise por GC-MS do PLO obtido por craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 5%, 10% e 15% de carbonato de sódio indicou que aquela é composta por 61,01% de hidrocarbonetos e 38,99% de oxigenados, essa por 89,24% de hidrocarbonetos e 10,76% de oxigenados e esta por 92,84% de hidrocarbonetos e 7,16% de oxigenados. Ou seja, com o incremento do catalisador, maior produção de hidrocarbonetos. Vale ressaltar que os PLO's produzidos têm características de ser com cadeia longa, principalmente em ser parafínicos e olefínicos.

Assim como relatado no craqueamento termocatalítico, na destilação de bancada sem refluxo ocorreu redução do tempo desta ao aumentar-se a porcentagem do catalisador. O melhor rendimento foi alcançado a partir do PLO do experimento 3 (80,9 %), este oriundo do craqueamento termocatalítico com 15% de Na_2CO_3 e, para isso, o fracionamento utilizado foi a coluna *Vigreux* de 30cm. Em relação às temperaturas de cortes das frações, observa-se que não houve mudanças significativas tanto quando se analisa o efeito das destilações dos experimentos com maiores teores de Na_2CO_3 quanto ao tamanho da coluna de destilação. Ainda sobre as frações destiladas sem refluxo, notou-se que não foram formados produtos na temperatura de corte de 40-175°C (gasolina verde) para todos os fracionamentos que utilizou o PLO com 5% de catalisador e os maiores rendimentos foram nas frações correspondentes às

faixas do Diesel verde. Cumpre destacar o acréscimo do tempo experimental nos fracionamentos quando se aumenta o tamanho da coluna.

Sobre os parâmetros físico-químicos das frações destiladas sem refluxo na bancada, as frações com produtos mais pesados foram as únicas que estão dentro do limite da ANP para aquelas que a norma estabelece seu padrão, como a Densidade e a Viscosidade. Um fator importante foi a redução da Acidez das frações oriundas do PLO's providas das destilações do experimento 1 para o experimento 3, o que ressalta mais uma vez a eficiência/qualidade da desoxigenação dos hidrocarbonetos quando se aumenta o catalisador. Pode-se dizer que não há mudanças significativas nos valores determinados em relação ao tamanho da coluna *Vigreux*.

Em relação à destilação fracionada com refluxo na Escala de Bancada, pode-se destacar que nas três variações das alturas *Vigreux*, o tempo total de destilação usando o refluxo é superior à sem refluxo. Além disso, tiram-se algumas conclusões: tempo e temperatura iniciais para começar o refluxo dos produtos mais voláteis diminuíram das destilações dos experimentos com maiores teores de catalisador, isto ao analisar cada coluna individualmente, haja vista o maior tempo inicial para atingir o refluxo ao aumentar a coluna de destilação. Ao analisar as colunas, a diferença relevante é na produção de biocombustíveis em menores faixas de temperatura das frações da gasolina verde na coluna com 50 cm em relação a 30 cm, e esta em relação à coluna de 10 cm. Cumpre destacar o aumento significativo nos valores de rendimento total entre os experimentos com frações oriundas de PLO's derivados do craqueamento com maior porcentagem de catalisador, notou-se isso em todas as variações das colunas *Vigreux*, que obteve o maior resultado em frações de biocombustíveis no experimento 3 e altura de 10 cm, cujo valor foi de 89,44% em massa.

Os resultados físico-químicos para a destilação fracionada com refluxo em bancada mostram que a Densidade para o querosene verde e diesel verde estão dentro dos limites da ANP. Além disso, as densidades de gasolina, querosene e diesel verde produzidas por destilação fracionada em escala de laboratório, com refluxo, se sobrepõe exatamente às frações de querosene, diesel leve e diesel pesado verde produzido por destilação fracionada em escala de laboratório sem refluxo, o que mostra a importância de operar sob refluxo. O uso de refluxo faz com que seja possível reduzir adequadamente as frações de hidrocarbonetos, com isso, há correção dos limites de densidade. Os índices de Acidez e Saponificação se complementam, haja vista que eles assim como analisado na destilação em escala de bancada sem refluxo, há uma tendência definida de eles diminuírem da destilação do Experimento 1 para o Experimento 3. Ao Analisar o efeito da altura na coluna *Vigreux* sobre as frações

destiladas na Densidade e índice de Saponificação, os resultados não mostram um padrão bem definido; já no índice de Acidez verificou-se o aumento desta somente nas frações produzidas do experimento 1.

O tempo total de destilação usando o refluxo é superior ao comparar a destilação sem refluxo, isso se deve ao fato para que haja um bom fracionamento, é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo, entretanto, haverá um melhor refino do produto destilado.

Os resultados de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética nuclear (RMN) dos produtos obtidos do craqueamento termocatalítico do óleo de palma e destilação fracionada com/sem refluxo na escala de Bancada e escala Piloto indicam a presença de hidrocarbonetos de cadeia linear e longa, como alcanos e alcenos, e hidrocarbonetos olefínicos.

O rendimento total em massa da destilação em escala piloto corresponde a 32,68%. Este comparado à destilação em escala de bancada não foi satisfatório, pois se constatou que a coluna piloto de destilação possui alguns problemas que constata o baixo rendimento. Contudo, comparar-se o resultado com a literatura nos mostra que ele foi superior aos trabalhos já publicados.

Sobre as análises físico-químicas da destilação Piloto apresentaram resultados semelhantes para a maioria das análises da Unidade de bancada (Densidade, Viscosidade, índice de Saponificação). Contudo, a Acidez das frações destiladas foram significativamente menores que o produto líquido orgânico oriundo do craqueamento termocatalítico e que das frações produzidas na bancada, com isso, pode-se concluir que o processo de destilação na Piloto de coluna com recheio contribui para a melhora e refino do PLO.

Ao analisar os GC-MS do fracionamento na Unida Piloto das frações de corte dos biocombustíveis (gasolina verde, querosene verde e diesel verde) percebe-se a grande presença de hidrocarbonetos, os quais foram de 83,95% a 100% de gasolina a diesel verde, respectivamente. Com isso, ocorreu à diminuição de composto oxigenado até sua ausência, como relatado na fração do diesel verde. Cumpre destacar a não ocorrência em todas as amostras de hidrocarbonetos aromáticos, característica importante para os combustíveis derivados do petróleo segundo as normas da ANP.

De uma forma geral, os experimentos oriundos do craqueamento termocatalítico com 15% de Na_2CO_3 apresentaram os melhores resultados tanto nos parâmetros operacionais quanto nas qualidades das análises físico-químicas e de composição. Pode-se dizer que o refluxo na destilação fracionada em bancada foi essencial para um melhor refino das frações,

haja vista que a maioria das análises físico-químicas realizadas neste trabalho, as quais possuem especificações da ANP, encontram-se dentro do seu limite. Vale ressaltar que a variação do tamanho da coluna *Vigreux* na escala de bancada com/sem refluxo não representa mudanças significativas em benefício na produção/qualidade das frações destiladas. Cumpre destacar o ótimo fracionamento na Unidade Piloto, o que ratifica que o refino através da operação de destilação contribui satisfatoriamente na separação e pureza do produto líquido orgânico.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. H. S. **Análise de dados experimentais obtidos do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.) em escala semi-piloto.** 2011. 61 f. Trabalho de conclusão de curso (Faculdade de Engenharia Química). Universidade federal do Pará. Belém, 2011.
- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. **Energy and Fuels.** 2005, 19, 1735.
- AGROPALMA. Composição química e caracterização físico-química do óleo de palma. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br>. Acesso em Novembro de 2010.
- AGBLEVOR, F. A., MANTE, O., ABDLOUMOUNE, N., McCLUNG, R. Production of Stable Biomass Pyrolysis Oils Using Fractional Catalytic Pyrolysis. **Energy Fuels** 2010, 24, 4087–4089.
- Alan s. Foust, Leonard A. Wenzel, Curtis w. clump; Louis Maus; L. Bryce Andersen; **princípios das operações unitárias.** Tradução por Horacio Macedo – rio de janeiro: ltc, 2011.
- ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. **J. Agric. Food Chem.** v. 31, p. 1268, 1983.
- H. da Silva Almeida, O. A. Correa, J. G. Eid, H. J. Ribeiro, D. A. R. de Castro, M. S. Pereira, L. M. Pereira, A. de Andrade Mancio, M. C. Santos, J. A. da Silva Souza, Luiz E. P. Borges, N. M. Mendonca, N. T. Machado. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 118 (2016) 20–33.
- ANP. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013.* Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=66833#Se__o_1. Acesso em 02/03/2014.
- ARAUJO, A.M.M. et al.; Caracterização do diesel verde derivado do óleo de Girassol. In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 2013, *Anais*. Aracajú: UFSE, 2013.
- ASADULLAH, M; RAHMAN, M. A; ALI, M. M; RAHMAN, M. S; MOTIN, M. A; SULTAN, M. B; ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, v. 86, p. 2514 – 2520, 2007.
- ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente.** 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.
- Bahadur, N.P., 1994. Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: Evaluation of fuel properties. M.A.Sc. thesis, Department of Chemical Engineering, University of Toronto, Toronto, Canada.
- BARCELOS, E. Orçamento Padrão para Implantação de Dendeicultura. Manaus: **EMBRAPA Amazônia Ocidental**, 2002.
- BARROS, A. A. C. **Desenvolvimento de modelo de estágios de não-equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e**

extrativa. 1997.268 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

F. Billaud a,*, Y. Guitard a, A.K. Tran Minha, O. Zahraa a, P. Lozano b, D. Pioch. Kinetic studies of catalytic cracking of octanoic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 192, p. 281–288, 2003.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; CHIVANGA BARROS, A. A.; Craqueamento Termo-Catalítico da mistura óleo de fritura usando lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. *Química Nova*, v. 35, n. 4, pp. 677–682, 2012.

BRIDGWATER, A. V., PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis process for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 4 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91 87-102, 2003.

BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. *Fuel Processing Technology*. V. 92, pag. 2041–2047, 2011a.

BUCKLEY, et al., **Design of Distillation Column Systems**. 1985.

CANCIAN, R. V. et al. Estudo da distribuição de enxofre em frações destiladas de petróleo. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2010.

Carney, T.P. *Laboratory Fractional Distillation*, 1949. The Macmillan Company: 212 p
CHANG, C. C.; WAN, S. W. Chinese motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem**, v. 39 n. 12, pp. 1543–1548, 1947.

CHEW, T. L.; Bhatia, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p.2540–2545, 2009.
CORRÊA, I. M. R. **Estudo do processo de destilação do produto craqueado do óleo de palma (*Elaeis guineensis* jacq) em escala de bancada**. 2011. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

CORRÊA, O. A. *Produção de biocombustíveis em diferentes escalas via craqueamento térmico catalítico de resíduos de caixa de gordura com catalisador Na_2CO_3* . 2015. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

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

A. Crossley; T.D. Heyes; B.J.F. Hudson. Effect of heat on pure triglycerides. *JAACS*. 39 (1) (1962) 9–14.

DANDIK, L.; AKSOY, H.A. “**Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor**”. *Fuel Processing Technology*, v.57, p.81-92, 1998

DANDIK, L.; AKSOY, H.A.; ERDEM-SENATALAR, A. “**Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor**”. *Energy & Fuels*, n.12, p. 1148-1152, 1998.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, 44 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science** 33 I- I 8 2007.

DROUVOT, C.M. O Programa de Produção Sustentável do Dendê na Amazônia: a mobilização dos grupos de interesse no reflorestamento das áreas degradadas. **6º Congresso do Instituto Franco-Brasileiro de Administração de Empresas**, 2011.

ELSBETT. **Engines running on pure vegetable oil as regrowing fuel: History, Development, Experience, Chances**. 2008, disponível em < [http://www.elsbett .com/](http://www.elsbett.com/)>. Acesso em 20/10/2008.

ERTAS, M., HAKKI ALMA, M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 22–29.

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

FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. 2002. *Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA*. *Eclética Química*, 27: 10-14.

FENGWEN YU. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 325-329, november. 2013.

FERREIRA, M. O. *Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão*. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

Flumignan, D. L.; Anaia, G. C.; Ferreira, F. de O.; Tininis, A. G.; de Oliveira, J. E.; *Chromatographia* 2007, 65, 617.

Focas, I.D., Ferreira, T. F. A busca pela autossuficiência em derivados de petróleo. In: 6o Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPetro). **Anais...** Florianópolis, 2011, Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/6/publicacoes/repositorio/trabalhos/44280830042011273.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2013.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das reações Químicas**. LTC, 4 ed., 2009.

FORRYAN, C.L.; COMPTON, R.G.; KLYMENKO, O.V.; BRENNAN, C. M.; TAYLOR, C.L.; LENNON, M.. Comparative solubilisation of potassium carbonate, sodium bicarbonate and sodium carbonate in hot dimethylformamide: application of cylindrical particle surface-controlled dissolution theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 633–641.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomiasclerocarpa* M) via GC/MS. *J. Braz. Chem. Soc.* V. 10, p. 460-477, 1999.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (1), 103–111, 2004.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; KAISER, M. J. **Petroleum Refining - Technology and Economics**. [S.l.]: CRC Press, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. *Procesos de Transportes y Operaciones Unitarias*. 3 ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., 2008.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. in Energy and Combustion Sci.*, v. 24, p. 125-164, 1998.

GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses**. Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK, 2004.

Hochhauser, A.M., 2004. Gasoline and Other Motor Fuels. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York (Visited October 20, 2005).

IDEM, R. O., KA TIKANENI, S.P.R., BAKHSHI, N.N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, 51101-125, 1997.

JUNMING, X ., JIANCHUN, J ., YANJU, LU e JIE, C . [Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils](#). **Bioresource Technology** 2009; 100, 4867-4870

KARAOSMANOGLU, F., 1ETIK, E., GÖLLÜ, E. Biofuel production using slowpyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. **Fuel Processing Technology**, 59 1-12, 1999.

KATIKANENI, S. P. R. et al. Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, p. 381-391, 1998.

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel. In: BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior; Instituto Euvaldo Lodi – IEL/Núcleo Central: *O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos*. Brasília, 2006. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior).

KNOTHE *et al.*, 1997. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: Saha, B.C. (Ed.), **Fuels and Chemicals from Biomass**. American Chemical Society, Washinton, DC, pp. 172–208.

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. Liquid fuels from *Messua ferrea* L. seed oil. *J. Am. oil Chem. Soc.* v 66, p.223- 226. 1989.

Kubátová A, Vermeylen R, Claeys M, Cafmeyer J, Maenhaut W. 2002. Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: characterization, sources, and seasonal differences. *Journal of Geophysical Research* 107:8343, doi: 10.1029/ 2001JD000556.

LHAMAS, D. E. L. *et al.* Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2011/trabalhos/64-9691.htm>>. Acesso em: 5 fev. 2013.

Li, W.; Li, S.; Zhang, M.; Tao, K. Colloids and Surfaces A: **Physicochem. Eng. Aspects.** 272, 189, 2006.

LIMA, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, 71, 987

LIMA et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

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

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. **Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals.** *Bioresource Technology*, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

MANCIO, A.A. *Produção, fracionamento e desacidificação de biocombustíveis obtidos via craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais.* 2015. 325f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. **Energy Environ. Sci.** V. 5, pag. 7393–7420, 2012.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** São Paulo: Varela, 1998.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDTA, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*. V. 407, pag. 1-19, 2011.

MOTA, S. A. P.; LHAMAS, D. E. L., COSTA, E. C., MACHADO, N. T., ARAÚJO, M. E., COSTA, J. M. M., BRANCO, E. R. N. C. Investigação da Aplicabilidade de Metodologias Voltadas para a Obtenção de Biodiesel de Óleos Vegetais Na Amazônia. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)**, 2010.

MOTA, S.A.P. *Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de craqueamento em diferentes escalas de produção*. 2013. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

MOTA, S. A. P; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; ABREU, D. H.; SILVA, M. S.; SANTOS, W. G.; CASTRO, D. A. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J. Anal. Appl. Pyrol.* V. 110, pag. 1–11, 2014.

NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. *Dendroenergia: Fundamentos e aplicações*, 2 ed, 2003; PEREIRA, J.W.L.; MELO FILHO, P.A.; SILVA, F.A.C; SANTOS, R.C. **Variabilidade Genética de Acessos de Amendoim do Tipo Runner com Base em Marcadores Rápido**.

NOGUEIRA, L. A. H. *et al.* Agência Nacional de Energia Elétrica. Adaptado pelo DPA/MAPA, 2005.

ONAY, O., KOCKAR, O.M., 2004. Fixed-bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* 26 (3), 289–299.

OOI, Y.S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A., BHATIA, S. **Catalytic Conversion of Palm Oil-Based Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel**. *Biomass and Bioenergy* 2004;27:477-484. PARKASH, S. *Refining Processes Handbook*. Elsevier, Burlington, MA, USA. 2003.

PASSOS, C. N.; ARAÚJO, M. A.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, P. R. C. Processos de Refino. *Apostila Técnica*, Petrobras. Rio de Janeiro, 1999.

PEQUENO, Marcos Antonio Gomes. Avaliação do potencial produtivo de óleos obtidos a partir de microalgas por cromatografia gasosa. Dissertação de Mestrado. UFPB. 2010.

PERISSÉ, J. B. **Evolução do Refino de Petróleo no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PERRY, R. H. PERRY'S Chemical Engineer's Handbook, 6th edition.

L. Petrus, M. A. Noodermeer, *Green Cherm*. 2006,8, 861.

Pezzo CR., Amaral WAN. *O papel do Brasil no estabelecimento do mercado internacional de biocombustíveis*. Revista USP - Pensando o futuro: ciências biológicas: São Paulo, n.75. set. a nov.2007. Edusp. p.18-31

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 338–347, 2009.

PRADO, C. M. R. **“Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita”**. 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO_2 e ZrO_2 no craqueamento do óleo de soja. 2006. 58 f. **Dissertação (mestrado em química – físico-química)**. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RAMYA, G. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 170–178, 8 August. 2012.

RIBEIRO, E. B. O. **O estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília-DF 2006.

ROCHA, J.D. GÓMEZ, E.O., PÉREZ, J.M.M., CORTEZ, L.A.B., SEYE, O., GONZÁLEZ, L.E.B. *The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil*. **World Renewable Congress VTI**, 2007.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo decraqueamento térmico do óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; OTHMAN, R. H. *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2005.

SADRAMELI, M.; GREEN, A. E. S. Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007; v. 78, p. 445–451.

SANTOS, A. L. F. Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal, 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

SANTOS, C. D.; BOFIM, L. M.; MOTTA, J. A. S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A. R.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. *Scientia Plena*. V. 5, nº 11, pag. 1–14, 2009.

SANTOS, W. G. **ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.)**. 2011. 62 f. Trabalho de conclusão de curso (Faculdade de Engenharia Química). Universidade federal do Pará. Belém, 2011.

SANTOS, M.C. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível*. 2015. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of American Oil Chemical Society*. v. 65, n. 11, p. 1781–1786, 1988.

Shelly Biswas and D.K.Sharma , Studies on co-cracking of Jatropha oil with bagasse to obtain liquid, gaseous product and char, *Renewable Energy*, 63, 308 (2013).

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

SHEREV, R.N; BRINK, J.A. **Indústrias de processos químicos**, Guanabara koogan, 4^o ed, 1997.

SILVA, M.S. **Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.), óleo de palma (*elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L).** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, 2011.
SISWANTO *et al.*; Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using mcm-41: determination of optimum condition. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences**.VOL. 3, NO. 6, DECEMBER 2008.

SOARES, B.G.; SOUSA, N.A.; PIRES, D.X. *Química orgânica: teoria e técnicas de preparação, purificação e identificação de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro, Guanabara, 1988.

SPEIGHT, J. G. **Synthetic fuels handbook: properties, process, and performance**. Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 2008.

STEFANI, V. Introdução às práticas de química orgânica superior. Porto Alegre, Sagra, 1976.

STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. **Bioresour. Technol.**, 5613-18, 1996.

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUKHBAATAR, B., STEELE, P. H., INGRAM, L. L., AND KIM, M. G. An exploratory study on the removal of acetic and formic acids from bio-oil. **Bioresour.**, 4(4), 1319-1329, 2009.

SUZUKI, C. K., GUSKEN, E., MERCADO, A. C., FUJIWARA, E., ONO, E. Optical sensing system for liquid fuels. *Protocolo OMPI, PTC/BR2008/000231*, 2008.

SZKLO, A.S, *et al.*, Fundamentos do refino do petróleo: Tecnologia e Economia. 3^oed.- Rio de Janeiro: **Interciência**, 2012.

TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. **Bioresour. Technol.** V. 98, pag. 3593-3601, 2007.

TWAIQ, F.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 38, pag. 3230-3238, 1999.

TWAIQ, F. A. A.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalysts: statistical approach. *Int. Islamic Univ. Malaysia Eng. J.* V. 2, n^o 1, pag. 13-21, 2001.

TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicates mesoporous material with various Si/Al ratios. *Micropor. Mesopor. Mater.* V. 64, pag. 95-107, 2003a.

TWAIQ, F. A.; Zabidi, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicates MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. ***Fuel Process. Technol.*** V. 84, pag. 105–121, 2003b.

TWAIQ, F. A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. ***Fuel Processing Technology***, p. 1283-1300, 2004.

THOMAS et al. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

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

VERINGA, H. J., 2000, **Advanced Techniques for Generation of Energy from Biomass and Waste**, Energy research Centre of the Netherlands – ECN. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/fleadmin/ecn/units/bio/Overig/pdf/Biomassa_voordelen.pdf>> Acesso em: 03 de Julho de 2006 às 07h10min.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. ***Energy & Fuel***, v. 9, n.6, p. 1090-1096, 1995.

WANG, S. 2013. “High-efficiency separation of bio-oil”. In: Matovic, M. D. ***Biomass Now - Sustainable Growth and Use***, 1st ed. Chapter 16, InTech.

WIGGERS, V. R. **Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras**. 2007, 215 f. Tese (doutorado em Engenharia Química). Unicamp, Campinas, 2007. WIGGERS, V.R et al., **Bioresource Technology**, 100, 6570–6577, 2009.

WIGGERS, V.R., et al., 2009. *Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant*. *Fuel*.doi:10.1016/j.fuel.2009.02.006

WISNIEWSKI Jr., A.; WIGGERS, V. R.; SIMIONATTO, E. L.; MEIR, H. F., BARROS , A. A. C.; MADUREIRA, L. A. S. “ Biofuel from waste fish oil pyrolysis: chemical composition”, *Fuel*, v. 89, pp. 563-568, 2010.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. ***Energy Fuels*** .v.27, p. 255-261, 2013.

Zaher, F.A., Taman, A.R., 1993. Thermally decomposed cottonseed oil as a diesel-engine fuel. *Energy Sources* 15 (3), 499–504.

ANEXOS

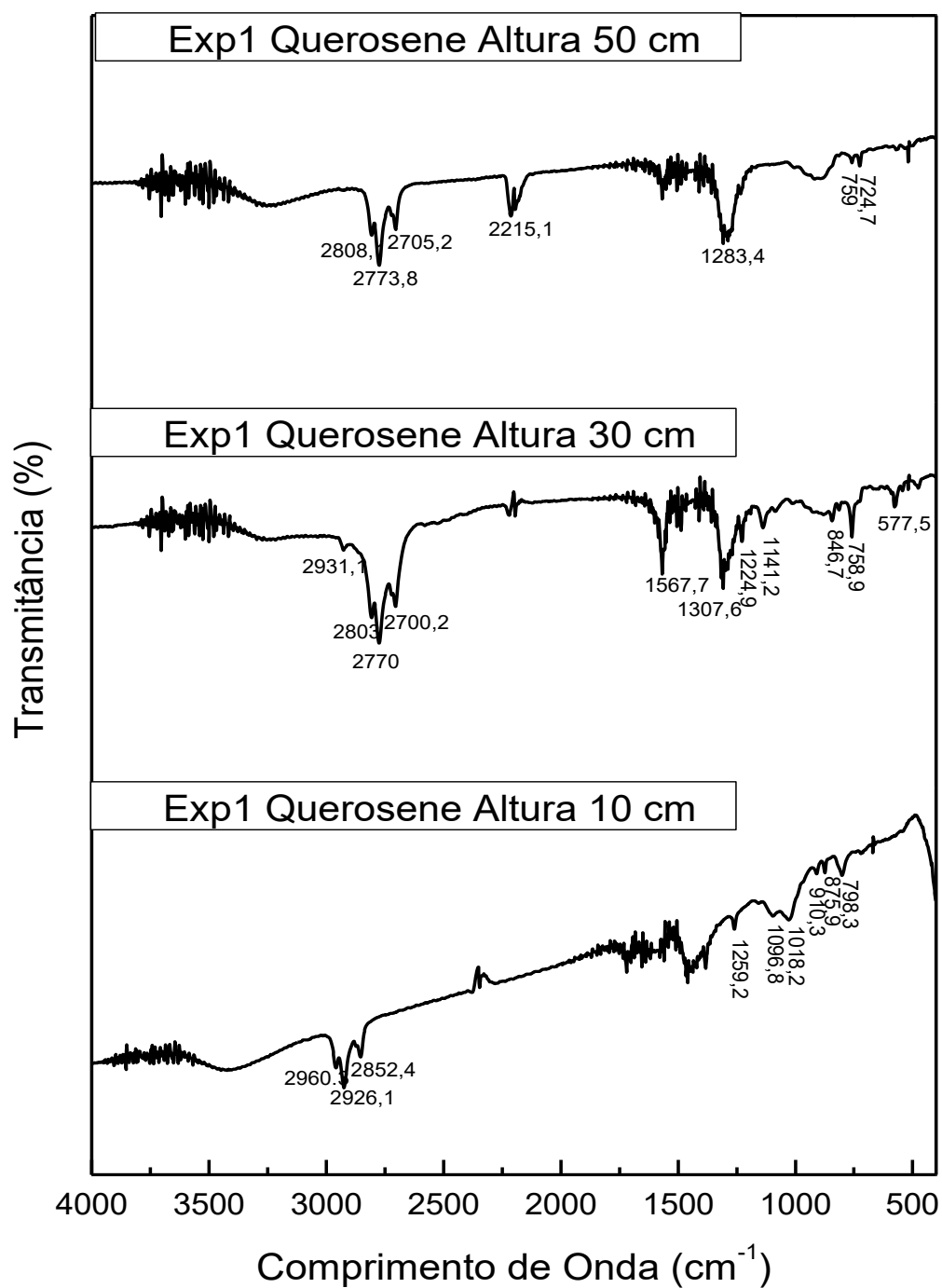


Figura A.1 - Espectros de FT-IR da faixa do Querosene verde (175-235°C) do Experimento 1 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

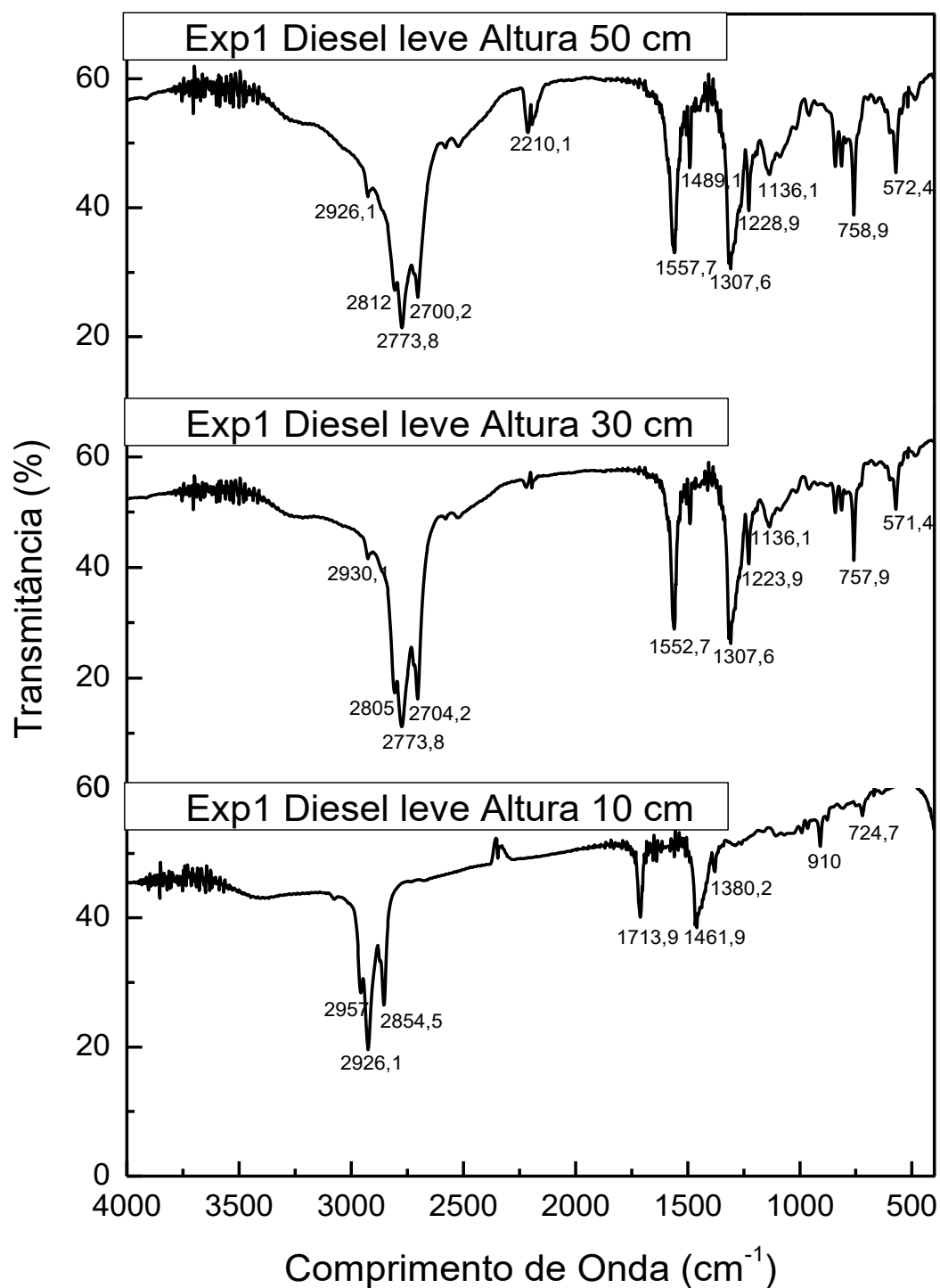


Figura A.2 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel leve verde (235-305°C) do Experimento 1 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

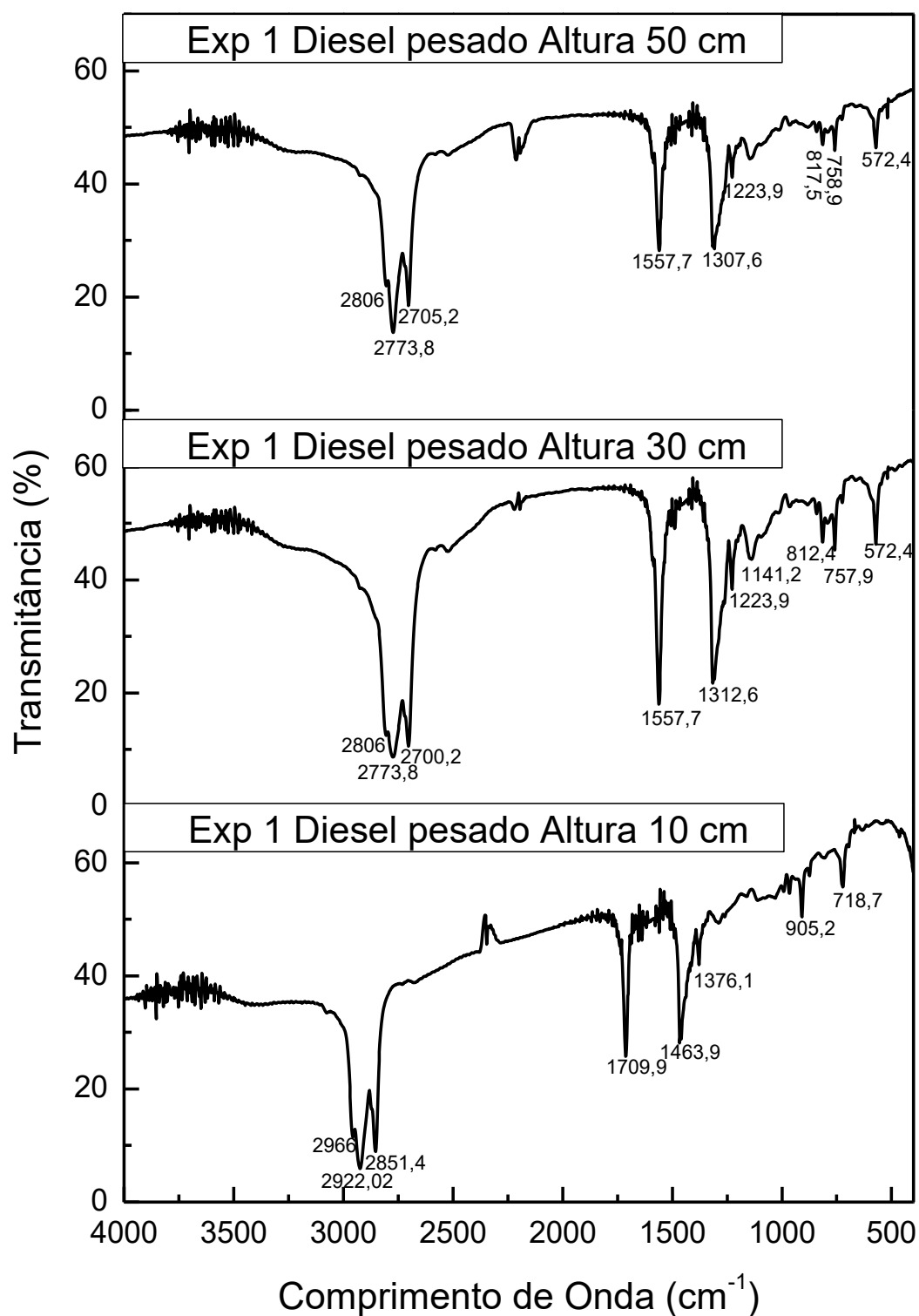


Figura A.3 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 1 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

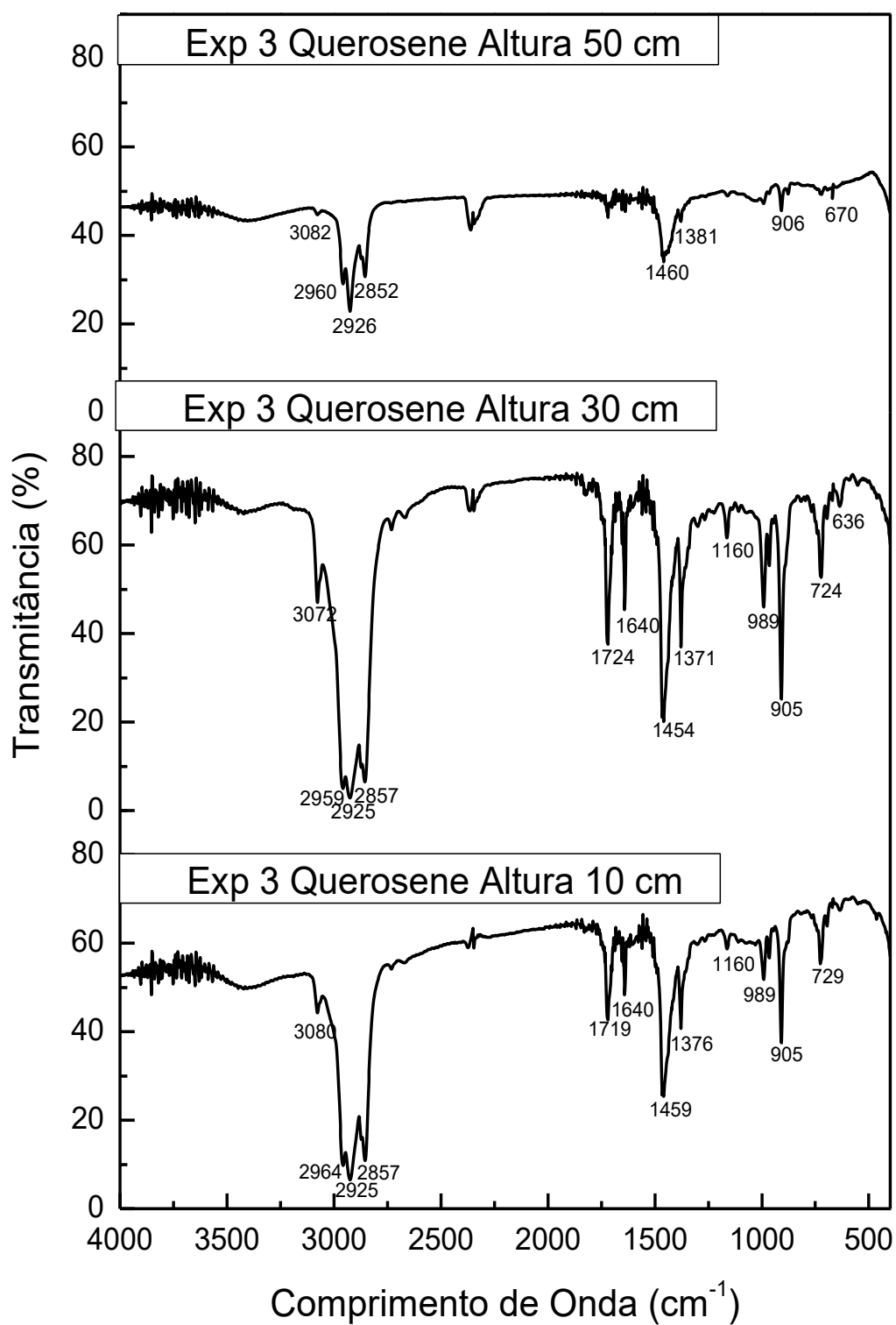


Figura A.4 - Espectros de FT-IR da faixa do Querosene verde (175-235°C) do Experimento 3 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna *Vigreux*.

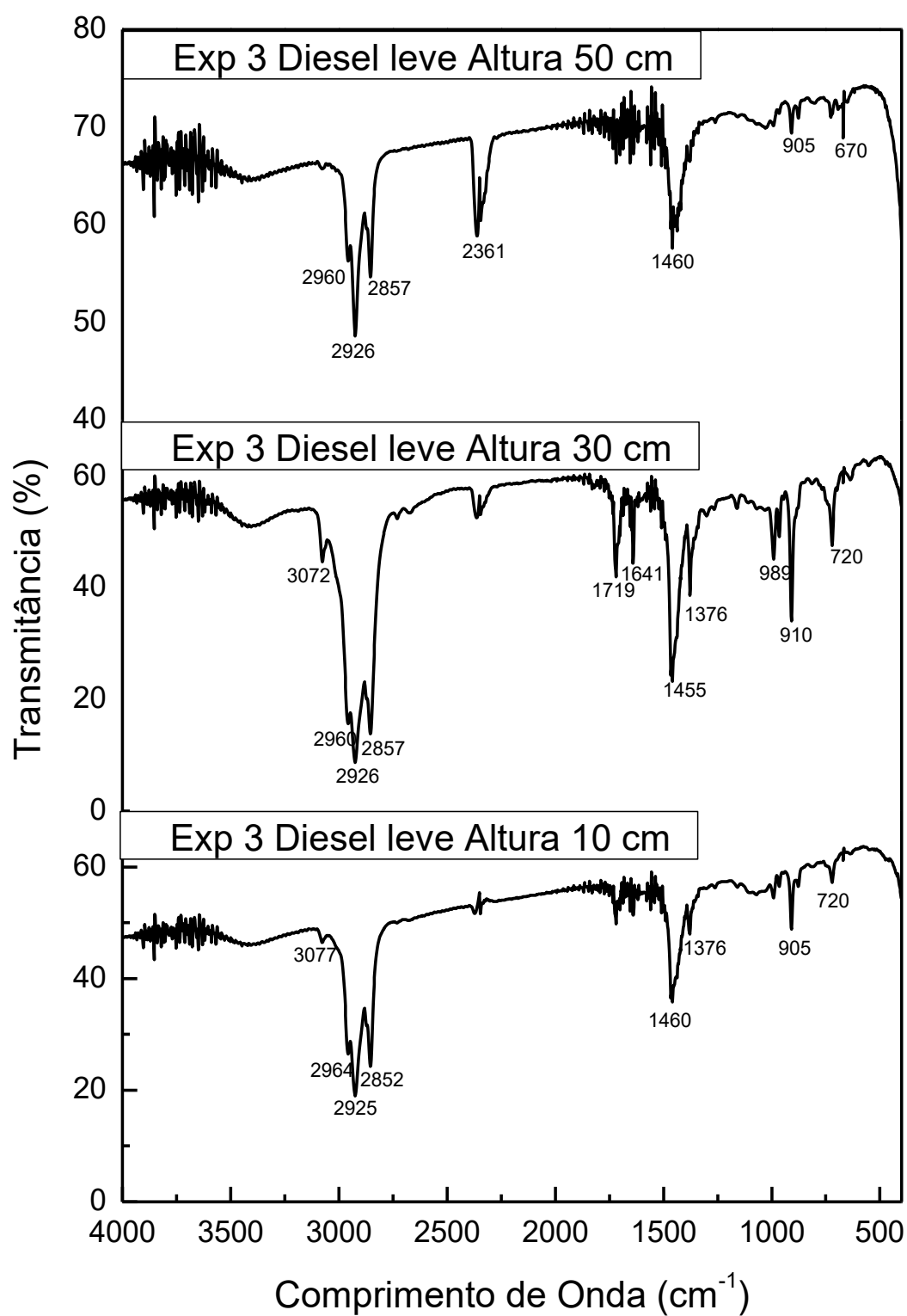


Figura A.5 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel leve verde (235-305°C) do Experimento 3 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna Vigreux

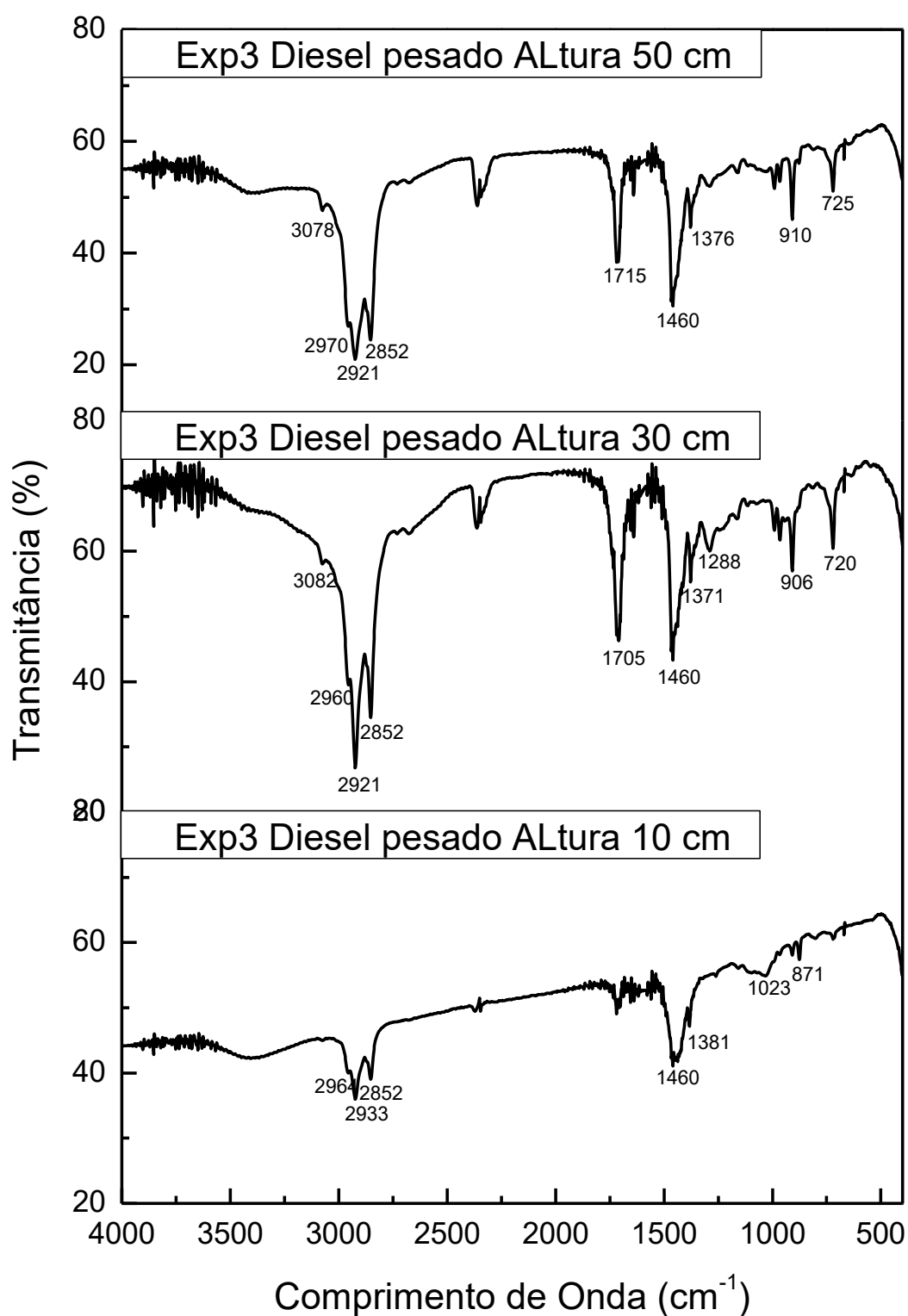


Figura A.6 - Espectros de FT-IR da faixa do Diesel pesado verde (305-400°C) do Experimento 3 para as três alturas (10, 30 e 50 cm) da coluna Vigreux