



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia Energia**

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO RESIDUAL
PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL.**

**Autor: Renan Felipe Oliveira
Orientador: Juliana Petrocchi Rodrigues
Co-Orientador: Grace Ferreira Ghesti**

**Brasília, DF
2014**



RENAN FELIPE OLIVEIRA

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO RESIDUAL PARA A PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEL.**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof.^a Dra. Juliana Petrocchi Rodrigues.

Co-Orientador: Prof.^a Dra. Grace Ferreira Ghesti

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Oliveira, Renan Felipe Oliveira.

Craqueamento catalítico de óleo residual para a produção de biocombustível. Renan Felipe Oliveira
Brasília: UnB, 2013. 103 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Juliana
Petrocchi Rodrigues

1. Biocombustível. 2. Craqueamento. 3. Dolomita.
I. Petrocchi, Juliana. II. Craqueamento catalítico de óleo
residual para a produção de biocombustível.

CDU Classificação



CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÓLEO RESIDUAL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL.

RENAN FELIPE OLIVEIRA

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dra.: Juliana Petrocchi Rodrigues, UnB/ FGA
Orientador

Prof. Dra.: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/ FGA
Membro Convidado

Prof. Dra.: Sarah Silva Brum, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

Esse trabalho é dedicado ao curso de Engenharia de Energia da UnB, e às pessoas com quem convivi ao longo desses anos. A experiência de uma produção compartilhada na comunhão com amigos nesses espaços foram a melhor experiência da minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Dedico este espaço para agradecer a todos que fizeram parte das batalhas do dia a dia para que finalmente conseguisse chegar ao final destes cinco anos com méritos e poder dizer que sou Engenheiro de Energia formado pela instituição Universidade de Brasília – UnB.

Pela força, saúde e sabedoria que Deus vem me providenciando durante todos estes anos para me superar cada dia mais.

À Universidade de Brasília e seu corpo docente por ter oferecido a oportunidade de vislumbrar um horizonte maior de oportunidades.

Aos meus amigos, pelas alegrias e tristezas, pelo suor do trabalho e as noites mal dormidas, pela companhia e compreensão nos momentos mais difíceis. Com vocês as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida. Fizeram parte da minha formação e vão continuar presentes em minha vida com certeza.

Agradeço a minha professora orientadora Dra. Juliana Petrocchi Rodrigues. Pela paciência na orientação e suporte na conclusão deste trabalho e principalmente ao incentivo durante toda a minha graduação.

Aos meus pais e irmã, pelo amor, incentivo e apoio condicional. À minha mãe Zilda L. Pereira Oliveira, heroína que mesmo sem saber me mostrou a força para enfrentar os problemas que viriam. Ao meu pai Luiz Oliveira e Silva que apesar de todas as dificuldades me fortaleceu e que foi de fundamental importância neste trajeto. À estes que sempre significaram segurança e a certeza de nunca estaria sozinho nessa caminhada.

À Brenda T. de Castro, pessoa com quem amo partilhar a minha vida. Agradeço seu apoio fundamental, compreensão, carinho e amor. Sempre me incentivou e acreditou em mim e no meu trabalho. Obrigado pela paciência e a capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

A todos que ofereceram suporte à minha formação, o meu muito obrigado.

“Os cientistas estudam o mundo como ele é, os engenheiros criam um mundo como ele nunca havia sido”. Theodore von Karman.

RESUMO

O Brasil privilegiado pela sua grande área disponível e com grande potencial a ser explorado apresenta na biomassa capacidade de substituir o petróleo na geração de energia por meio da formação de biocombustíveis. A reação de craqueamento termo catalítico foi utilizada nesse trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Energia pela Universidade de Brasília, UnB, para promover a conversão de óleo vegetal residual de fritura em bio-óleo, podendo ser utilizado como biocombustível similar aos hidrocarbonetos de petróleo. Por meio da reação de craqueamento foi possível obter produtos líquidos que possuem em suas propriedades físico-químicas similaridades ao diesel fóssil. Este estudo visou obter o biocombustível realizando a reação sem catalisador e posteriormente a utilização de catalisadores dentre eles a dolomita pura e calcinada em diferentes temperaturas afim de que o bio-óleo obtido apresente características adequadas para uso. Para tanto, os bio-óleos foram submetidos à análises físico-químicas e químicas para avaliação das propriedades do biocombustível produzido. O biocombustível pode ser uma alternativa viável para utilização em motores diesel, porém a economicidade deste produto é um empecilho para utilização em larga escala. Para este propósito foi utilizado óleo vegetal residual e a utilização – neste presente estudo – do catalisador dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Os resultados dos bio-óleos gerados pela reação de craqueamento termo catalítica mostraram reduções nas propriedades físico químicas analisadas quando comparadas à reação de craqueamento térmico. Verificou-se ainda uma similaridade entre os hidrocarbonetos gerados pela reação e o diesel de petróleo. Salvo exceções, a maioria dos bio-óleos gerados estão em conformidade com a norma especificada para o diesel fóssil.

Palavras-chave: Craqueamento termo catalítico de Triacilglicerol, Óleo vegetal residual, Biocombustível, Dolomita.

ABSTRACT

The catalytic thermal cracking reaction was used in this study to promote the conversion of waste vegetable cooking oil into bio-oil or biofuel similar to petroleum hydrocarbons. Through the cracking reaction was possible to obtain liquid products similar in their properties to fossil diesel. This study aimed to obtain the biofuel performing the reaction without catalyst and subsequently the use of catalysts among them pure dolomite and calcined at different temperatures in order to obtain a biofuel suitable to use. Thus, the bio-oils were subjected to physicochemical and chemical analyzes to evaluate the properties of the biofuel produced. The biofuel produced is an alternative fuel for diesel engines, however the high costs constitute a major obstacle. With this purpose was used waste vegetable oil and the dolomite as catalyst – in this study. The results generated by catalytic cracking reaction showed reductions in physicochemical properties when compared to the thermal cracking reaction. There was a similarity between the hydrocarbons generated by the reaction and petroleum diesel. Despite some exceptions, the majority of bio-oils generated are in accordance with the specified standard to fossil diesel.

Keywords: Thermal catalytic cracking of triacylglycerol, waste vegetable oil, biofuel, dolomite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Preço internacional do barril de petróleo. Fonte: Department of Energy - USA apud Garcez, 2008, p.33

Figura 2– Consumo final de energia por fonte: 2012. Fonte: EPE com adaptações.

Figura 3 – Evolução da estrutura da oferta de energia. Brasil (1970 – 2030) Fonte: TOLMASQUIM com adaptações, 2007.

Figura 4 – Divisão do território brasileiro quanto ao tipo de ocupação territorial. Fonte: IBGE com adaptações, 2006.

Figura 5 – Formação de um triacilglicerol a partir da glicerina e dos ácidos graxos. Fonte: MERÇON, 2010.

Figura 6 – Mecanismo reacional do craqueamento térmico. Fonte: Santos, 2007.

Figura 7 – Craqueamento termo catalítico de triacilglicerídeos. Fonte: Santos, 2007.

Figura 8 – Estrutura ideal da dolomita estequiométrica. Fonte: WARREN, 2000.

Figura 9 – Participação de renováveis na matriz energética. Fonte: MME, 2013.

Figura 10 – Ciclo Curto do Carbono.

Figura 11 - Representação didática do sistema utilizado para a reação de craqueamento.

Figura 13 - Conversão mássica da reação de craqueamento em função da massa de coque.

Figura 14 - Temperatura de início do craqueamento catalítico em função da massa de coque.

Figura 15 - Calor de combustão das blendas bio-óleo/diesel. Fonte: ANDRADE, 2009.

Figura 16 - Análise termogravimétrica da dolomita. Curvas TG/DTG/DTA em ar sintético (~25 - 1000 °C). Fonte: GAIO, 2014.

Figura 17 – CG/MS do Diesel de petróleo. Fonte: RODRIGUES, 2011.

Figura 18 - Cromatogramas comparativos entre os bio-óleos produzidos com catalisador (a) Dolomita, (b) Dolomita 700, (c) Dolomita 800 e (d) Dolomita 900.

Figura 19 - Cromatograma obtido para o produto do craqueamento térmico sem catalisador. Fonte: RODRIGUES, 2011.

Figura 20 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido sem catalisador.

Figura 21 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita.

Figura 22 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 700.

Figura 23 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 800.

Figura 24 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 900.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores totais e porcentagens específicas do território agropecuário brasileiro Fonte: IBGE com adaptações, 2014.

Tabela 2 - Dados da análise de índice de acidez da matéria prima.

Tabela 3 - Propriedades físicas do óleo vegetal residual.

Tabela 4 - Dados reacionais da reação de craqueamento térmico e catalítico.

Tabela 5 – Índice de Acidez dos bio-óleos.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos produtos obtidos do craqueamento termo catalítico.

LISTA DE SIGLAS

AGLs	Ácidos Graxos Livres
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
Pró-óleo	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
OIE	Oferta Interna de Energia
Mtep	Milhões de Toneladas Equivalente de Petróleo
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Plano Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
ha	Hectares
Mha	Milhões de hectares
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B0	Diesel Puro
B5	Mistura de Diesel com 5% de Biodiesel
m/m	Razão mássica.
°C	Graus Celsius.
min	Minutos
ASTM	American Society for Testing and Materials
AOCS	American Oil Chemists' Society

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS	21
1.2. ÓLEOS VEGETAIS	24
1.2.1. Características físico-químicas dos óleos vegetais	25
1.2.1.1. Ponto de fusão	25
1.2.1.2. Viscosidade	25
1.2.1.3. Acidez	26
1.2.1.4. Densidade	26
1.3. CRAQUEAMENTO TERMO CATALÍTICO	26
1.3.1. Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento	28
1.3.1.1. Viscosidade	28
1.3.1.3. Índice de Acidez	28
1.3.1.4. Poder calorífico do combustível	29
1.3.2. Características e atividades dos catalisadores de craqueamento	29
1.3.2.1. Dolomita	30
1.4. IMPACTOS AMBIENTAIS	32
2. OBJETIVOS	36
3. METODOLOGIA	37
3.1. REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TERMO CATALÍTICO	37
3.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	39
3.3.1. Viscosidade cinemática	39
3.3.2. Índice de Acidez	39
3.3.3. Densidade	40
3.3.4. Poder Calorífico do combustível	40
3.4. ANÁLISES QUÍMICAS	41
3.4.1. Cromatografia Gasosa	41
3.4.2. Análise Termogravimétrica	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL RESIDUAL	42
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	43
4.2.1. Índice de acidez	46
4.2.2. Características físico-químicas	47
4.2.3. Composição Química	51
5. CONCLUSÃO	58
BIBLIOGRAFIA	60
TRABALHOS PUBLICADOS	66

INTRODUÇÃO

O cenário evolutivo da indústria, desde a Revolução Industrial do século XIX aos dias de hoje, revela uma necessidade abundante de fontes energéticas e uma tendência de crescimento contínuo do consumo. Aliados ao crescimento do consumo energético estão a procura e o desenvolvimento por fontes de energia com novos paradigmas tais como fontes limpas, econômicas e sustentáveis.

A influência na qualidade de vida do cidadão e as preocupações com o meio ambiente se tornam cada vez mais decisivas ao que tange o posicionamento da economia quanto ao acesso a recursos energéticos, sendo estes com custos e impactos ambientais mínimos.

Por conseguinte, no Brasil, como afirma Tolmasquim (2007), o desafio de um desenvolvimento econômico que demandará uma expressiva quantidade de energia é acompanhado da oportunidade da disposição de condições de recursos energéticos renováveis em suas riquezas naturais. Reconhecido mundialmente pela sua biodiversidade, o Brasil se apresenta como um país privilegiado e com um grande potencial a ser explorado em relação às plantas oleaginosas e de tecnologia para transformar esta diversidade natural em energia, agregando valor a produção e riqueza.

O uso de óleo vegetal como matéria prima para a obtenção de combustível como fonte de energia é datado no início do século XIX com o desenvolvimento de motores a combustão. Rudolf Diesel, o inventor que projetou o motor diesel originalmente propôs o uso deste motor a petróleo bruto e óleos vegetais, tanto que utilizou como combustível o óleo de amendoim, na *Paris Exposition* de 1900 (NITSCHKE e WILSON *apud* DEMIRBAS, 2002). Porém, devido à abundância e baixo preço, o petróleo foi o aceito na ocasião.

Em casos como estes da utilização do petróleo com justificativas econômicas e de capacidade de estoque se faz necessário a avaliação da matriz energética que, em termos genéricos, é um conceito quantitativo da oferta de energia. Como afirma Castellani (2008) é a representação da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região. Portanto ao efetuar a avaliação da matriz

energética do país obtêm-se informações suficientes, ao longo do tempo, para que se oriente de forma adequada o planejamento do setor energético, garantindo a produção de energia e uso dos recursos energéticos.

A partir da matriz energética é possível reconhecer a quantidade de recursos naturais o qual está sendo utilizado (CASTELLANELLI, 2008). Sendo assim a utilização de biomassa – o qual inclui os óleos vegetais – pode ser estudado, avaliando o impacto dessa na forma de obter energia mundialmente.

O histórico mundial do uso de óleos vegetais é extenso, porém quando reduz o espaço físico ao Brasil vemos programas e possibilidades de uso concreto desta biomassa e fontes renováveis. Uma destas propostas foi o Pró-Óleo (1980), programa o qual tinha como objetivo a substituição do diesel por derivados de triacilglicerol. Este programa previa a adição de óleo vegetal na proporção de 30% em volume de diesel. Em longo prazo previa-se uma substituição integral do combustível fóssil pelo óleo vegetal, porém com o choque do petróleo na década de 80 (Figura 1) o preço deste começou a cair dificultando a sustentabilidade e o desenvolvimento do Pró-óleo que foi abandonado em 1986. Antes do choque do petróleo e o abandono do programa despertou-se o interesse nacional pelo uso de biodiesel e mesmo após o seu fim como programa de governo as pesquisas continuaram (GARCEZ, 2008).

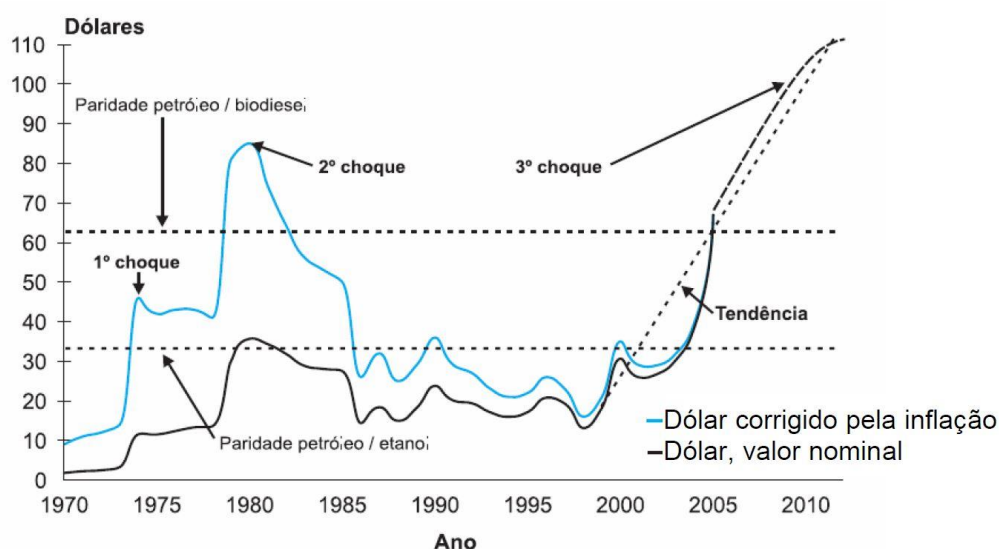


Figura 1 - Preço internacional do barril de petróleo. Fonte: Department of Energy - USA apud Garcez, 2008, p.33

Outra iniciativa para a mudança da matriz energética brasileira foi a substituição de gasolina por etanol resultado da fermentação da cana de açúcar, Programa Proálcool (1975). O uso intenso do etanol, como combustível automotivo, alivia a necessidade e a demanda do refino de petróleo e seus produtos, gasolina e diesel. Neste programa foi estabelecido a substituição de um volume de gasolina pura por álcool anidro – entre 1.1% a 25% em volume (BIODIESELBR, *s.d.*).

Dentro do contexto de estabelecer programas para a substituição de combustíveis de origem fóssil e, por conseguinte, a utilização de energia proveniente de fontes renováveis é importante ressaltar sobre o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB - 2004) que, como afirma Rodrigues (2007), possui como objetivo a garantia e a viabilidade econômica do biocombustível e visa à inclusão social e ao desenvolvimento regional via geração de emprego e renda. Esta aumentou, em 2013, o uso obrigatório para 5% (B5) de biodiesel no diesel fóssil e foi aprovada, em maio de 2014, a medida provisória 647/2014 aumentando a obrigatoriedade deste para 7% (BRASIL, 2014)

. Essa substituição por biocombustíveis com origem nos óleos vegetais e, por conseguinte a venda do biodiesel produzido a partir desta matéria prima foi autorizada por meio da Lei nº 11.097, de 13/01/2005. É importante ressaltar que de acordo com o artigo 4º desta lei, por definição, é passível de uso como biodiesel produtos obtidos por qualquer rota de obtenção não sendo definido o método ou a reação (SUAREZ, 2007).

Avaliando então a matriz energética brasileira atual – representada na Figura 2 – é possível observar a diversificação desta matriz, uma vez que ao analisar a Figura 3 é perceptível a dependência energética na década de 70 em relação a duas fontes principais, lenha e petróleo, e uma projeção para 2030 onde é possível observar até quatro diferentes tipos de fontes predominando o consumo, dentre elas a biomassa – que inclui também o biodiesel – petróleo, energia hidráulica e gás natural. Portanto, depreendem-se desta análise a evolução brasileira na questão energética e a possibilidade de diversidade de fontes. É válido ressaltar que o

gráfico referente a 2030 é uma prospecção realizada pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE.

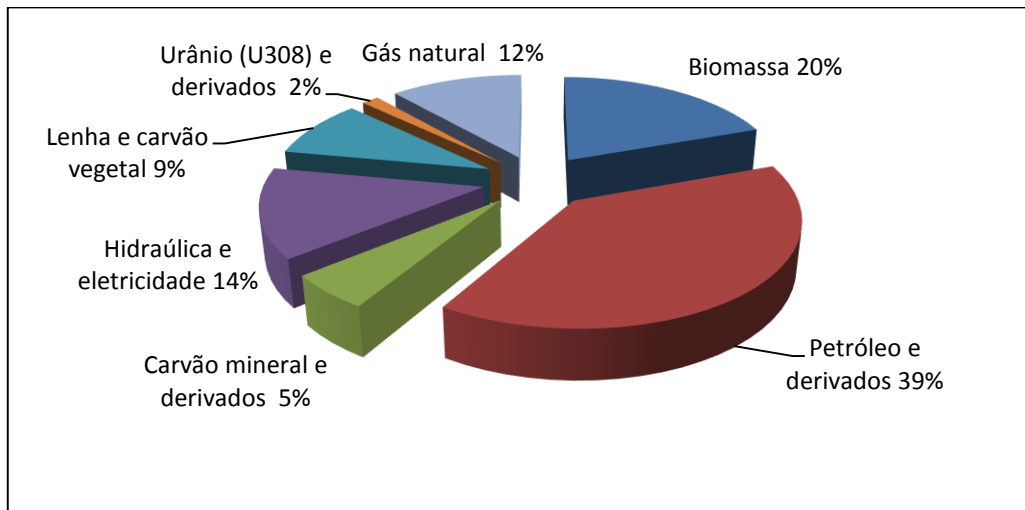


Figura 2– Consumo final de energia por fonte: 2012. Fonte: EPE com adaptações.

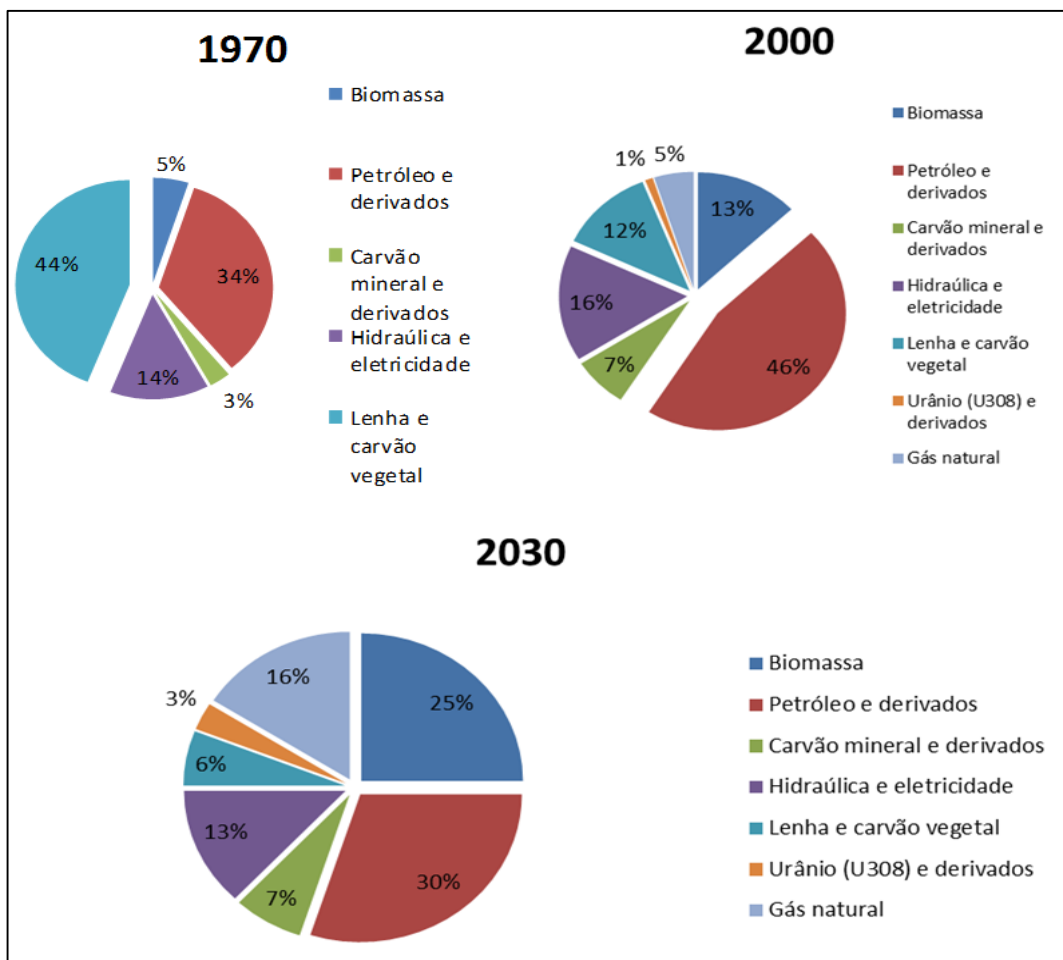


Figura 3 – Evolução da estrutura da oferta de energia. Brasil (1970 – 2030) Fonte: TOLMASQUIM com adaptações, 2007.

É possível depreender das figuras que a utilização da biomassa, mais especificamente para o caso deste trabalho a utilização de óleos vegetais, constitui uma melhora direta ou indireta da matriz energética. Ou seja, com a utilização desta fonte renovável de energia é possível a redução de recursos de fontes não renováveis.

Sintaticamente pode-se dizer que é possível, empregando tecnologias já consolidadas, a obtenção de recursos energéticos renováveis agregando valor a matérias primas de valor residual. Estudos referenciam essa possibilidade tais como: Bezergianni *et al* (2009), Botton *et al* (2012), Castellaneli (2008), Demirbas (2002). Uma das tecnologias consolidadas e muito utilizada na indústria petroquímica é o craqueamento, o qual através desta é possível, por exemplo, obter rendimentos maiores na quantidade de gasolina extraída do petróleo bruto permitindo a obtenção do produto em maior escala (BIELANSKY *et al*, 2010).

Trabalhos datam que a utilização do craqueamento é investigada há mais de 100 anos – como afirma Christoff (2006) – o que confirma esta como uma tecnologia já consolidada. Por exemplo, na China foram utilizados bio-óleos, produto do craqueamento, a base de óleo de tungue em detrimento aos combustíveis fósseis tal como a gasolina e o diesel (SANTOS, 2007).

Desde então estudos têm sido conduzidos e relatados obtendo resultados expressivos quanto à seletividade dos produtos da reação perante a utilização de catalisadores heterogêneos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O desenvolvimento científico e tecnológico da produção de biocombustíveis, tendo a biomassa como principal matéria prima, possui barreiras que o freiam. Diga-se de passagem que um dos principais dilemas que o desenvolvimento enfrenta é a questão da relação segurança alimentar e energia, além da viabilidade econômica e tecnológica (SUAREZ, 2009). Países demonstram preocupação no aumento da crise dos alimentos ao que tange a substituição de objetivo das áreas de cultivo, uma vez que essas áreas eram tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos. Hoje muitas destas apresentam cultivo de insumo para a indústria dos biocombustíveis. Porém, como afirma categoricamente Abramovay em seu livro “Biocombustíveis: A Energia da Controvérsia” (2009), no Brasil essa discussão não faz sentido.

Se os fatos demonstram que a produção de cana-de-açúcar tenha aumentado 500% desde a instauração do Proálcool na década de 70, fato que teoricamente reservaria áreas de produção de alimentos para a produção da agroenergia, em contra partida o Brasil não reduziu o ritmo da produção de alimentos, batendo recordes e dobrando a produção na última década (ABRAMOVAY, 2009). O Brasil, além de ter uma área imensa, a área disponível para cultivo também é enorme, e para justificar os fatos apresentados dispõe-se a seguir os dados referentes à área cultivada brasileira.

Se por um lado possuímos no país como área plantada de cereais, leguminosas e oleaginosas em torno de 70.5 milhões de hectares (Mha), por outro lado, em março de 2014 no Brasil, mais de 329 Mha estão disponíveis para estabelecimentos agropecuários – como pode ser visto na Figura 4 – o qual 10 Mha é destinado à cana-de-açúcar. Na Tabela 1 é possível assimilar os valores descritos com a porcentagem relacionada onde observa-se que a área destinada a produção de cana-de-açúcar e soja – dois dos maiores responsáveis pela produção de biocombustível no Brasil – equivalem a apenas 12% do total. Vale ressaltar que esses valores não fazem distinção em quantidade utilizada para combustível e alimentação.

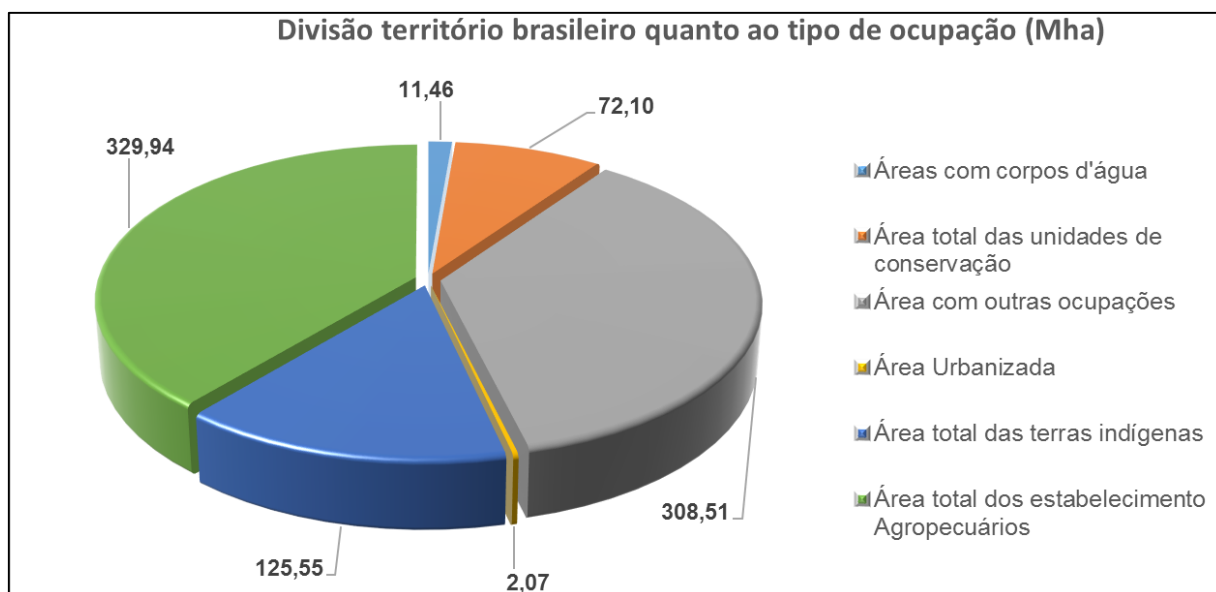


Figura 4 – Divisão do território brasileiro quanto ao tipo de ocupação territorial. Fonte: IBGE com adaptações, 2006.

Tabela 1 - Valores totais e porcentagens específicas do território agropecuário brasileiro
Fonte: IBGE com adaptações, 2014.

	Área (Mha)	%	
Total de estabelecimentos agropecuários	329	100	
Área plantada de cereais, leguminosas e oleaginosas.	70	21	
Cana-de-açúcar	10	3	14
Soja	30	9	42

Nota: O valor do total de estabelecimentos agropecuários é do censo agropecuário 2006, que não foi possível adquirir dados mais recentes, devido o próximo censo a ser realizado será somente no ano de 2015. Os outros valores são do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (março/2014). Os valores referidos a porcentagem de cana-de-açúcar e soja é referente ao Total de estabelecimentos agropecuários e também à área plantada de cereais, leguminosas e oleaginosas.

Dentro deste contexto o Brasil já possui tecnologia altamente eficiente para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar desde o Proálcool e, como afirma Suarez (2009), apesar de não haver aparente risco de segurança alimentar, o avanço tecnológico poderá permitir ao nosso país se firmar como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a produção de alimentos.

Na conjuntura atual de desenvolvimento de tecnologias para viabilizar o uso de biocombustível está a tentativa de inserção do biodiesel na matriz energética

brasileira, que é uma das diretrizes do PNPB descrito na Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 o qual define o biodiesel como sendo “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”, não definindo o tipo de tecnologia à ser empregada para a obtenção do biocombustível citado. Nesta mesma lei no Artigo 8º define a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como agência que regula e fiscaliza as atividades relacionadas com a produção, estocagem, distribuição e revenda de biodiesel. No entanto, a ANP na resolução Nº 42 de 24 de novembro de 2004, regulamenta as rotas e tecnologia que é empregada para obtenção no Art. 2º como “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004”. Sendo assim, somente é biodiesel, aqueles obtidos através da reação de esterificação ou transesterificação de óleos vegetais.

Como cita Bezergianni (2009), o biodiesel é o mais comum biocombustível utilizado na Europa, e para a sua produção, principalmente a partir do óleo vegetal como matéria prima, considerações a respeito dos processos de produção devem ser feitas, tais como viabilidade tecnológica e preço, principalmente a respeito de seus subprodutos como a glicerina. Todavia, ao passo que a utilização do óleo vegetal como matéria prima para a obtenção de biocombustível torna-se tecnologicamente viável principalmente na produção de biodiesel via transesterificação a viabilidade econômica fica aquém devido principalmente a economicidade das tecnologias existentes para o refino do óleo vegetal e também na produção do biocombustível os quais carecem de grandes investimentos (BEZERGIANNI et al., 2009). Um dos fatores que podem tornar todo esse processo viável são o custo e a possibilidade do uso do óleo vegetal residual recolhido de casas e/ou restaurantes o qual existem cenários de redução de 2 a 3 vezes o preço da produção com óleos virgens (ZHANG *et al.* apud BEZERGIANNI, 2009, p.1)

A utilização desta matéria prima para a obtenção do biodiesel tem sido largamente utilizada em processos via transesterificação com altos rendimentos e razões metanol/óleo moderada e potencial significativa. Todavia processos de craqueamento catalítico é uma alternativa tecnológica para a produção de

biocombustível a partir de óleos e gorduras, o qual emprega a infraestrutura existente de refinarias de petróleo (BEZERGIANNI, 2009). Tecnologia esta que será abordado mais afundo no contexto deste trabalho.

1.2. ÓLEOS VEGETAIS

Óleos e gorduras são lipídeos que são encontradas em tecidos animais e vegetais. Sua composição é basicamente formada por ácidos graxos e derivados o qual se apresentam principalmente nas formas de mono-, di- ou triacilglicerol resultado da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de tri-álcool – ou popularmente conhecido por glicerina ou glicerol. A Figura 5 ilustra o processo de formação do triacilglicerol (CHRISTOFF, 2006).

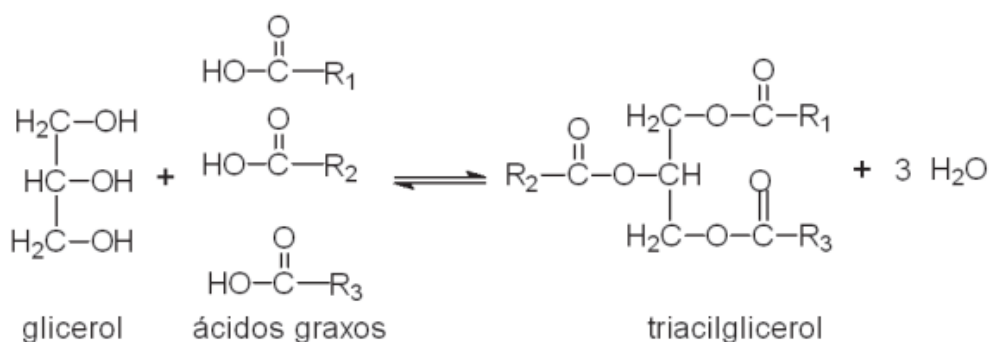


Figura 5 – Formação de um triacilglicerol a partir da glicerina e dos ácidos graxos. Fonte: MERÇON, 2010.

Ácidos graxos sumariamente são ácidos orgânicos lineares – geralmente podem conter de 4 a 30 átomos de carbono – que podem conter insaturações entre os átomos de carbono constituintes. Estes podem ser encontrados na natureza na forma de ácidos graxos livres, ou na forma de acilglicerídios como sobredito.

A utilização dos óleos vegetais, gorduras animais e/ou vegetais para a fritura por imersão é largamente usado por transferir rapidamente o calor para os alimentos. Como afirma Hocevar (2005), estabelecimentos comerciais utilizam fritadeiras com volumes que podem ultrapassar os 1000 litros nos processos de cozimento.

O que se determina na resolução RDC Nº216, de 15 de setembro de 2004 no inciso 4.8.11 é que “[...] sendo substituídos sempre que houver alteração evidente das características físico-químicas [...]” tornando a troca do óleo empírica sendo feita

dependendo da opinião da autoridade naquele momento. Por não existir um critério geral para que se determine a regularidade da troca do óleo utilizado existe uma dificuldade em estimar o volume de óleos e gorduras vegetais utilizados em processos industriais.

1.2.1. Características físico-químicas dos óleos vegetais

As características químicas e físico-químicas dos óleos vegetais afetam direta e/ou indiretamente a qualidade do biocombustível, dependendo da tecnologia empregada. Parâmetros de combustíveis tais como viscosidade, ponto de fusão, entre outros, estão relacionados com a composição química do óleo. Tais propriedades serão relatadas abaixo.

1.2.1.1. Ponto de fusão

Pode-se sumarizar a questão do ponto de fusão, por exemplo, comparando-o aos hidrocarbonetos. Em geral, o ponto de fusão e ebulição está correlacionado com o tipo de ligação intermolecular. Quanto mais forte for essa ligação mais elevada será a temperatura de fusão e ebulição. Por exemplo, as forças de Van der Waals entre as moléculas que aliada as moléculas alifáticas permitem uma maior aproximação entre elas agrupando o material e aumentando o ponto de fusão (SANTOS, 2007).

No caso de moléculas que possuem insaturações o nível de agregação torna-se menor devido à forma com que essas ligações dão à molécula e então diminuindo a intensidade das forças intermoleculares. Mas ainda estabelecem a analogia com a massa molar. O aumento desta, induz ao aumento da temperatura de fusão e ebulição (AMORIM, 2007).

1.2.1.2. Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades reológicas¹ dos óleos e para tanto é importante definir e estudar esta propriedade. A formação de fluxo provoca deformações, o que envolve uma fricção no óleo. A resistência de uma camada do fluido de se deslocar sobre a outra devido a estas deformações é denominada viscosidade e está relacionada com as interações intermoleculares. A viscosidade segue a regra já apontada acima no ponto de fusão dos óleos (Seção 1.3.1.1), ou seja, esta aumenta à medida que aumenta suas cadeias carbônicas constituintes do

¹ Propriedades reológicas são aquelas que estudam as propriedades de deformação e fluxo da matéria.

ácido graxo ao passo que diminui com o aumento no número de ligações duplas e triplas (SANTOS, 2007).

1.2.1.3. Acidez

Na composição dos óleos vegetais, como dito anteriormente, encontram-se os ácidos graxos. Este, portanto está diretamente relacionado à acidez do óleo, pois no momento em que os acilglicerídeos sofrem hidrólise parcial, o conteúdo de ácidos livres presente confere acidez à matéria. As reações podem ocorrer devido às condições de armazenamento sendo acelerada por aquecimento e pela luz, qualidade do processamento e natureza e qualidade da fonte de onde foi extraído o óleo (RAMOS et. al., 2011).

1.2.1.4. Densidade

Óleos possuem densidade sempre menor que a água, podendo variar minimamente conforme a variação da quantidade de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos graxos e com o número de insaturações conforme já foi explicado na seção sobre o ponto de fusão (Seção 1.3.1.1) (SANTOS, 2007).

1.3. CRAQUEAMENTO TERMO CATALÍTICO

O craqueamento é uma técnica citada anteriormente na produção de biocombustível e como, afirma Santos (2011), tem grande importância no cenário econômico mundial, gerando, cada vez mais esforços com o objetivo de aperfeiçoar o processo. O diferencial desta reação é que é possível à obtenção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados similares aos encontrados no petróleo. Como cita Botton (2012) os biocombustíveis produzidos a partir desta reação de termo conversão utilizando matéria prima de valor residual podem substituir substancialmente os produtos provenientes de fontes fósseis, sendo então esta reação promissora no que tange a possibilidade da formação de frações semelhantes ao diesel de petróleo.

Este processo consiste fundamentalmente por uma quebra das moléculas (*cracking*) do óleo vegetal realizada a altas temperaturas – em torno de 400 °C. Pode-se apontar a reação como um processo com capacidade de agregar valor aos resíduos transformando matéria prima de alto peso molecular e baixo valor comercial em produtos com menor peso molecular e com valor comercial elevado. Na reação,

como demonstrado na Figura 6, o *cracking* leva à formação da mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos. Como afirma Santos (2007), a formação do biocombustível a partir do craqueamento termo catalítico depende de fatores tais como, temperatura, atmosfera, presença de catalisador, e assim possui inúmeras rotas e mecanismos reacionais já relatados em vários trabalhos e estudos referentes ao tema como Christoff (2007), Rodrigues (2007), Santos (2007). Porém é largamente aceito na sociedade acadêmica o mecanismo reacional o qual os triacilglicerídeos(1) sofrem uma decomposição térmica formando então ácidos graxos(2), cetenos(3) e acroleína(4). Os cetenos e a acroleína, após reagir formam cetonas, aldeídos e ácido carboxílico que por sua vez se decompõem formando então os hidrocarbonetos como está explícito na Figura 7.

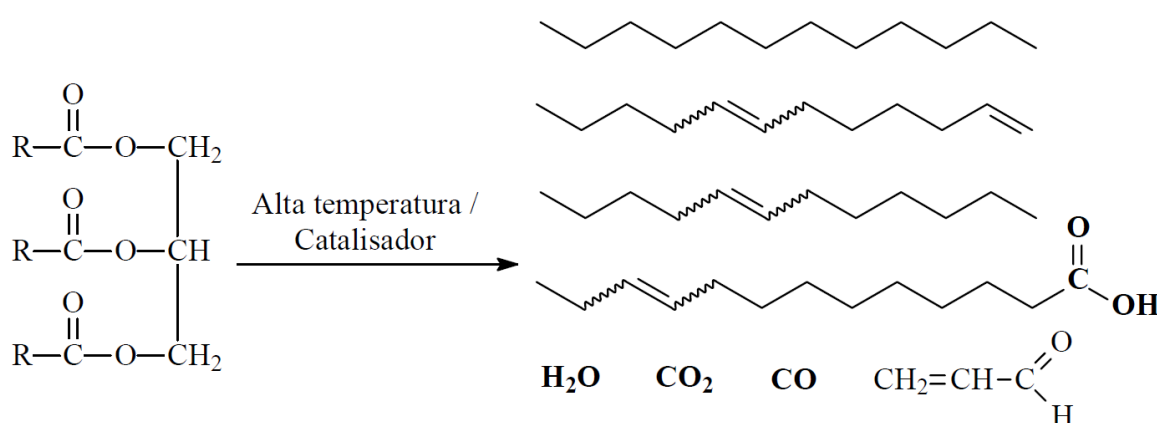


Figura 6 – Mecanismo reacional do craqueamento térmico. Fonte: Santos, 2007.

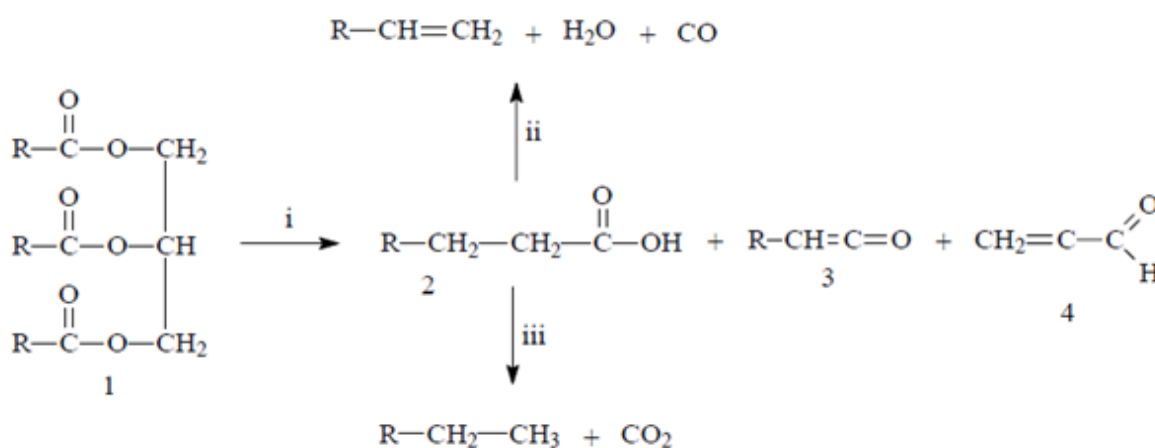


Figura 7 – Craqueamento termo catalítico de triacilglicerídeos. Fonte: Santos, 2007.

Os ácidos carboxílicos formados são a maioria na composição dos produtos obtidos por craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais – tal como o óleo de soja – e é o grande responsável por algumas propriedades específicas como a acidez total e a viscosidade.

1.3.1. Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento

1.3.1.1. Viscosidade

A viscosidade dos produtos do craqueamento eleva-se com a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da mistura levando a formação de dímeros, tornando assim as moléculas maiores. Esta aumenta à medida que aumenta suas cadeias carbônicas constituintes ao passo que diminui com o aumento no número de insaturações – ligações duplas e triplas (SANTOS, 2007).

O aumento da viscosidade afeta o desempenho do bio-óleo no que se diz respeito ao uso deste como biocombustível, dificultando a fluidez deste nos motores (SANTOS, 2007).

Para a viscosidade cinemática a resolução ANP Nº 14, de 2012 que delimita as especificações para o biodiesel e a resolução ANP Nº 50, de 2013 que delimita as especificações para o diesel de petróleo determina para o primeiro um intervalo de 3.0 a 6.0 mm²/s e 2.0 a 4.5 mm²/s para o segundo.

1.3.1.2. Densidade

A densidade de bio-óleos modifica conforme a variação da quantidade de átomos de carbono nas cadeias carbônicas e com o número de insaturações conforme já foi explicado na seção sobre o ponto de fusão (Seção 1.3.1.1) (SANTOS, 2007).

A densidade do óleo diesel de petróleo especificada na resolução ANP Nº 50, de 2013 delimita o intervalo de 815.0 – 865.0 Kg/m³ e do biodiesel, para efeito comparativo, delimitado pela resolução ANP Nº14, de 2012 no intervalo de 850 – 900 Kg/m³.

1.3.1.3. Índice de Acidez

A acidez, por sua vez, além de ter sua parcela contribuinte devido à quantidade de ácidos carboxílicos no produto, esta também afeta a utilização destes produtos como biocombustível uma vez que essa propriedade tem o poder de

corroer os componentes metálicos dos motores. É válido ressaltar que para a acidez do craqueado final a matéria prima utilizada é de suma importância ao que tange as composições químicas distintas de cada óleo resultando em produtos diferenciados (SANTOS, 2007).

De acordo com a resolução ANP Nº 14, de 2012 delimita-se especificamente o índice de acidez do biodiesel máximo em 0.5 mg KOH/g uma vez que para o diesel este valor não é especificado é possível encontrar valores na literatura, como afirma Souza (2009), um valor de 0.53 mg KOH/g para o diesel B0.

1.3.1.4. Poder calorífico do combustível

As reações químicas, em sua grande maioria, provocam fluxo de energia sendo a quantidade de energia transferida característica de cada reação. A transição de energia entre dois sistemas devido a diferenças de temperaturas é definida como calor. Para as reações de combustão a energia é transferida do meio reacional para o sistema, ou seja, existe a liberação de calor conhecida como reação exotérmica (ÇENGEL, 2006). No caso de motores de combustão interna a transferência de energia provoca a movimentação mecânica, conhecido usualmente como trabalho (BRUNETTI, 2012).

O calor específico depende da substância e de como os elementos desta estão dispostos, sendo assim definida como uma propriedade intensiva, ou seja, não dependente da massa (SALES, *s.d.*). Para a avaliação de combustíveis líquidos não há especificação mínima para o poder calorífico, com exceção do querosene de aviação (ANP, 2009). Na literatura, como afirma Costa *et al* (2009), autores reportam valores para o diesel e o biodiesel (B100), 36.900 – 38.300 KJ.Kg⁻¹ 20.200 – 30.000 KJ.Kg⁻¹, respectivamente.

1.3.2. Características e atividades dos catalisadores de craqueamento

O craqueamento térmico apresenta deficiência no que diz respeito à formação de compostos oxigenados tornando o produto ácido. Para que essa oxigenação diminua a utilização de um catalisador é necessária. Os catalisadores podem agir na reação otimizando o tempo de reação química, orientando a reação a fim de obter uma maior produção dos produtos desejados e/ou melhorando a qualidade do biocombustível (SANTOS, 2007).

Catalisadores possuem um amplo leque de utilizações devido ao grande número de possibilidades de aplicações, na indústria química e petroquímica, geração de energia e preservação do meio ambiente, por exemplo, tornando seu uso peça fundamental das indústrias químicas (GAIO, 2014)

A catálise é caracterizada de duas formas, as catálises heterogêneas e homogêneas. Esta característica depende da forma em que se encontram dispersos a mistura reagente e catalisador. No caso homogêneo o catalisador e o reagente estão na mesma fase o que apresenta dificuldade e processos com elevados custos para separação e recuperação do catalisador. Porém estes catalisadores ao estarem na mesma fase que o reagente uma porcentagem muito alta, chegando quase a totalidade, das moléculas do catalisador é utilizada durante a ação catalítica e alguns parâmetros reacionais, temperatura e pressão, são mais facilmente controlados (ATKINS, 2006).

Em catálises heterogêneas, diferentemente da catálise homogênea, o catalisador se apresenta em uma fase diferente da dos reagentes. Apesar da facilidade da separação do catalisador do meio reacional existe a dificuldade do controle dos parâmetros reacionais (ATKINS, 2006). Dentre os dois tipos de catálise devido à variável econômica, ou seja, o baixo custo dos catalisadores homogêneos e também a alta atividade dos catalisadores os processos catalíticos são realizados convencionalmente via catálise homogênea (GAIO, 2014), o que geram mais resíduos para o meio ambiente não sendo reutilizados e aumentando as etapas de separação durante o processo produtivo.

Estes fatos corroboram a substituição dos catalisadores homogêneos por heterogêneos sendo mais vantajosos ambientalmente e industrialmente representam maiores intervalos de temperatura de trabalho e menos dificuldade nas etapas de separação do produto e o catalisador (ABEBE K. *et al.*, 2011 *apud* GAIO, 2014, p. 15).

1.3.2.1. Dolomita

A dolomita é um mineral encontrado no calcário, o qual apresenta jazidas principalmente em países europeus, México, Estados Unidos e Brasil, especificamente em Minas Gerais. Devido ao seu baixo custo este mineral é largamente utilizado na fabricação de cimento (GAIO, 2014).

Vale ressaltar que a dolomita em sua forma mineral possui em sua composição carbonatos em sua estrutura plana alternadas de cátions de cálcio e magnésio tipicamente representado pela a composição estequiométrica química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ o qual cálcio e magnésio estão presentes em proporções iguais como representado na Figura 8. Este mineral foi descoberto nos Alpes italianos pelo geólogo Deodat Dolomieu (1750 – 1801) e daí o nome “DOLOMITA” (WARREN, 2000).

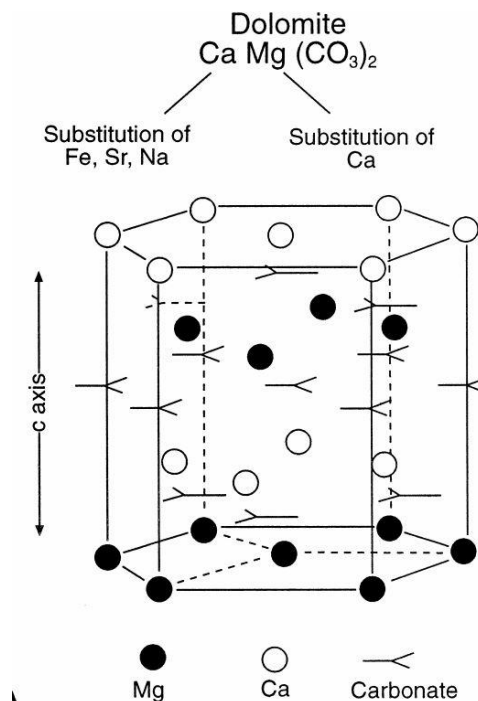


Figura 8 – Estrutura ideal da dolomita estequiométrica. Fonte: WARREN, 2000.

A ativação da dolomita ocorre por meio de simples calcinação, o qual os grupos carbonatos (CO_3) decompõem ocasionando então na formação dos óxidos básicos de cálcio e magnésio. Estes óxidos formados são utilizados como catalisador heterogêneo. Existem na literatura estudos que comprovam o uso, por exemplo, na transesterificação visando a produção de biodiesel (ILGEN, 2010), (NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2007). Outros estudos demonstram a utilização deste mineral como catalisador na produção de biocombustíveis através da reação de gaseificação de biomassa (WANG *et al*, 2007) e na reação de pirólise de resíduos sólidos (TARALAS, 2005).

Segundo Ilgen (2010), o uso dos grupos óxidos dos metais presentes na dolomita apresentam faixas de atividades diferentes, como citado pelo autor em seu

trabalho o MgO apresentou atividade catalítica em temperaturas altas $> 180^{\circ}\text{C}$, o qual, pelo contrário, o CaO apresentou atividade a baixas temperaturas e tornou-se um eficiente e promissor catalisador alternativo para produção de biodiesel através da reação de transesterificação. Ao passo que no caso de reações a altas temperaturas, como no caso do craqueamento termo catalítico, o MgO possui potencial para se apresentar como um catalisador alternativo na produção de biocombustíveis.

1.4. IMPACTOS AMBIENTAIS

Aliado ao crescimento populacional que automaticamente requer uma demanda maior de energia, a modernização e os insumos tecnológicos do homem moderno provocam uma alta dependência energética para atender as obrigações modernas.

Segundo o Balanço Energético Nacional 2013, do Ministério de Minas e Energia, a Oferta Interna de Energia (OIE²) em 2012 aumentou em 11,3 milhões de toneladas equivalente de petróleo (Mtep), o que representa um acréscimo de 4,1% que fez com o que o Brasil atingisse a marca de 283,6 Mtep. Desse total a participação de OIE renovável na matriz energética foi de 42.4%, o que corresponde a 120,25 Mtep, sendo composto de biomassa e hidráulica e eletricidade, conforme visto na Figura 2. Apesar de o ano anterior (2011) o OIE renovável brasileiro ter sido maior, este ainda se encontra muito acima da média mundial (13,2%) o que confirma o Brasil em um patamar, quando se refere a energias renováveis, de privilégios, comparando aos países que em sua grande maioria dependem fortemente de fontes não renováveis, como é representado na Figura 9.

² Total de energia demandada no país, o que inclui a energia transformada, distribuída, consumida e as perdas.

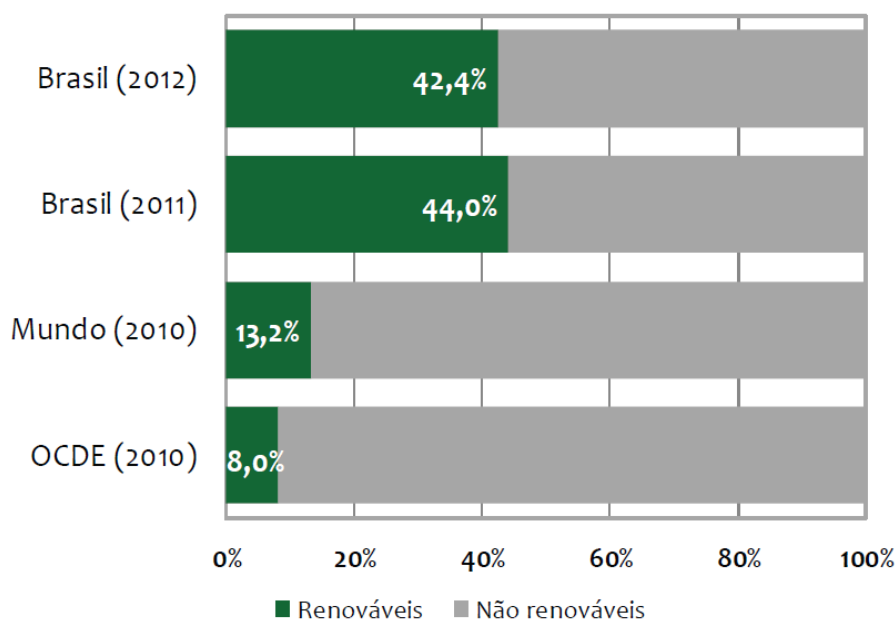


Figura 9 – Participação de renováveis na matriz energética. Fonte: MME, 2013.

Contudo, com este desenvolvimento e o grande potencial de crescimento da utilização das fontes energéticas existe um contratempo que não se devem desdenhar, os impactos ambientais.

Neste campo, dos impactos ambientais, a utilização do óleo vegetal residual e posteriormente a utilização do biocombustível formado possui motivos para que seja mais um grande potencial redutor significativo de emissões de poluentes.

Primeiramente, o óleo de fritura é um agente poluidor muito nocivo, se jogado em rios, lagos e afins, o óleo prejudica a oxigenação da água, uma vez que o descarte incorreto de apenas um litro de óleo é necessário para contaminar cerca de um milhão de litros de água. Ainda no que tange o descarte incorreto do óleo residual, existe a preocupação do descarte deste de maneira incorreta ao solo, o qual pode poluir lençóis freáticos e até mesmo impermeabilizar o solo de tal maneira que é possível o favorecimento de enchentes. Dentro de residências ainda existe o perigo, mesmo que em menor escala de perigo ambiental, de entupimentos e mau cheiro nas pias (GAIO *et al*, 2012).

Em segundo plano existe a participação nociva do petróleo na qualidade do meio ambiente, em contrapartida a utilização de biocombustíveis estabelecerá a conexão final para que se permita um ciclo curto de carbono completo (RODRIGUES, 2007) como representado na Figura 10.

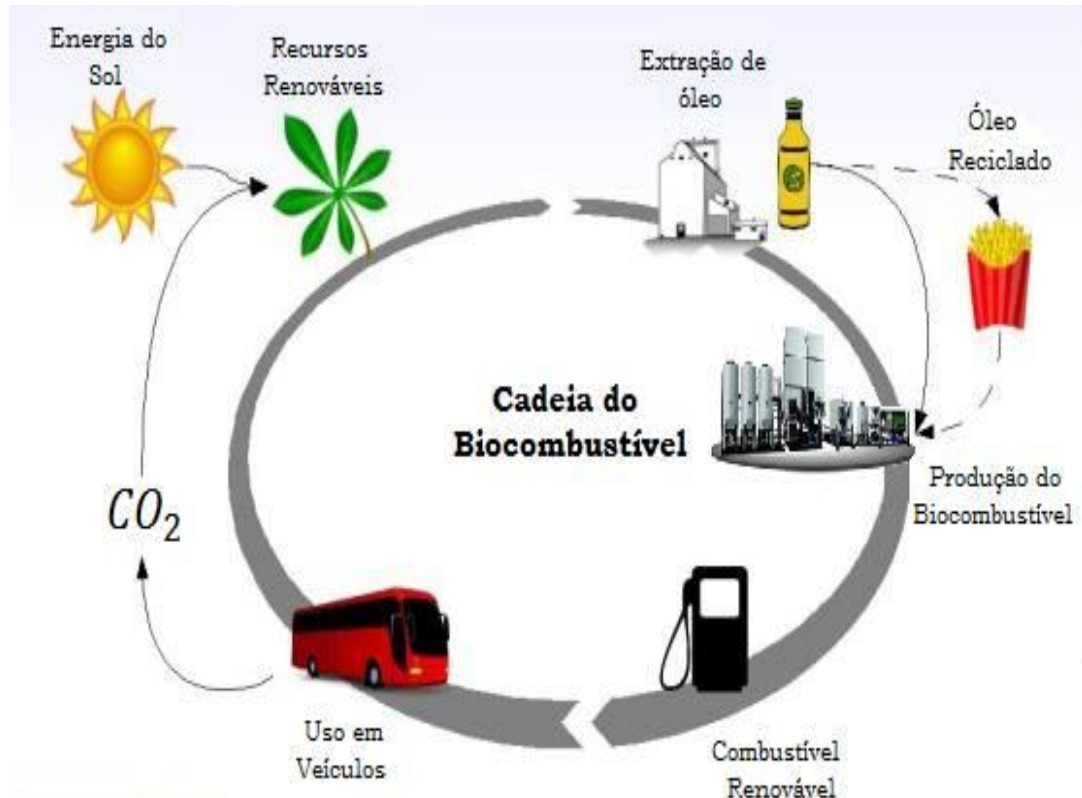
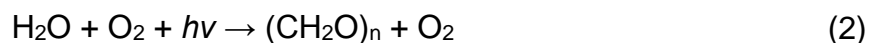
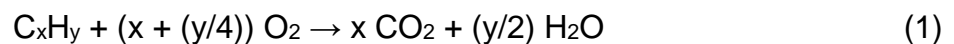


Figura 10 – Ciclo Curto do Carbono.

Neste caso os fluxos entre os compartimentos de CO₂ são bidirecionais e quase em balanço, por outro lado o uso de combustíveis fósseis por veículos automotivos aumenta a produção de dióxido de carbono que não são reabsorvidos provocando a diferença na equação. Portanto o uso do biocombustível permite que o CO₂ liberado na queima seja reabsorvido durante o desenvolvimento da planta. Está representada mais explicitamente a formação do dióxido de carbono a partir da reação de combustão de hidrocarbonetos, equação (1) e a reabsorção deste a partir da fotossíntese, equação (2) (MARTINS et.al., 2003).



O craqueamento térmico de óleo vegetal residual para a obtenção de biocombustíveis que possam no futuro agregar às fontes de energia convencionais, podendo substituir de forma parcial ou mesmo que em sua totalidade o diesel de petróleo, tornou-se fonte de pesquisa e objetivo principal deste trabalho. Este

apresenta o fato de que toda a matéria prima – óleo residual – utilizada foi de baixo valor agregado e não foram descartados de forma que agredisse o meio ambiente.

Agregado a reação de craqueamento, foi abordada a utilização de catalisadores heterogêneos os quais representam uma solução para algumas dificuldades encontradas na produção de biocombustíveis por diferentes rotas, tal como o tema deste trabalho a reação de craqueamento.

Sendo assim, foram elaborados estudos os quais comprovem a potencialidade do craqueamento catalítico realizando a reação tanto sem a utilização de catalisadores quanto com a utilização de catalisadores. Alguns catalisadores foram testados e entre eles carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – popularmente conhecida como dolomita – que terá os resultados estudados e os produtos líquidos gerados (bio-óleo) comparados aos parâmetros delimitados pela ANP. Este catalisador foi escolhido neste trabalho principalmente por seu baixo valor de mercado podendo capacitar uma futura viabilidade econômica em processos industriais. E posteriormente realizando a identificação dos aspectos físico-químicos da mistura de hidrocarbonetos produzidos e a identificação de características e propriedades indesejáveis.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a produção de biocombustível a partir da reação de craqueamento térmico catalítico de óleos e gorduras vegetais residual, assim como, estudar os efeitos do catalisador e da razão mássica utilizada na temperatura e na eficiência da reação de craqueamento térmico catalítico do óleo de soja residual e na composição química, nos aspectos físico-químicos e principalmente naquelas propriedades indesejáveis identificadas no produto final da reação, o biocombustível.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Análise de eficiência mássica de produtos líquidos das reações de craqueamento térmico e a reação de craqueamento térmico catalítico;
- Análise da temperatura de início do craqueamento das reações realizadas e os efeitos do catalisador quanto à temperatura;
- Análise cromatográfica para estudar os efeitos do catalisador quanto ao tamanho das cadeias carbônicas;
- Análise das características físico-químicas do biocombustível;
- Ação dos catalisadores quanto às características físico-químicas;
- Comparação dos produtos com as normas estabelecidas;
- Análise teórica da utilização de biocombustíveis em motores diesel.

3. METODOLOGIA

3.1. REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TERMO CATALÍTICO

As reações foram realizadas no Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energia Renovável do Instituto de Química – IQ – da Universidade de Brasília, UnB, assim como as análises químicas e físico químicas que foram realizadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis, LMC, do Instituto de Química da Universidade de Brasília. É importante ressaltar a utilização de óleo de soja residual que foi oferecido pelo Programa Biogama, que é um programa dentro da UnB que visa à orientação da população brasiliense para os problemas do descarte incorreto do óleo vegetal utilizado para cozimento. Este óleo vem de várias fontes diferentes tais quais residências, escolas e restaurantes que são parte cooperante do programa. Portanto seria dispendioso determinar a fonte oleaginosa a qual o óleo advém, ou dividir estes óleos por qualidade visto que cada um possui um tempo de utilização e/ou uma finalidade dentro do escopo ao qual ele foi submetido anteriormente.

Visto que os óleos possuem características diferentes propôs-se realizar um *blend* dos óleos residuais fornecidos, afim de que se obtenha uma homogeneidade, assim estariam prontos e sem qualquer tipo de tratamento químico. Vale ressaltar a importância de uma simples filtração prévia realizada destes óleos para que sejam separados os resíduos sólidos que possam existir devido à matéria prima ser utilizada anteriormente para produção de alimentos sólidos. Esta filtração foi realizada pelo corpo integrante do Programa Biogama.

O equipamento para a produção do bio-óleo é um sistema composto com vidrarias de fácil acesso em laboratórios de Química de graduação. Na Figura 11, tem-se uma representação didática da reação térmica de craqueamento catalítico onde é possível identificar os equipamentos utilizados para a reação.

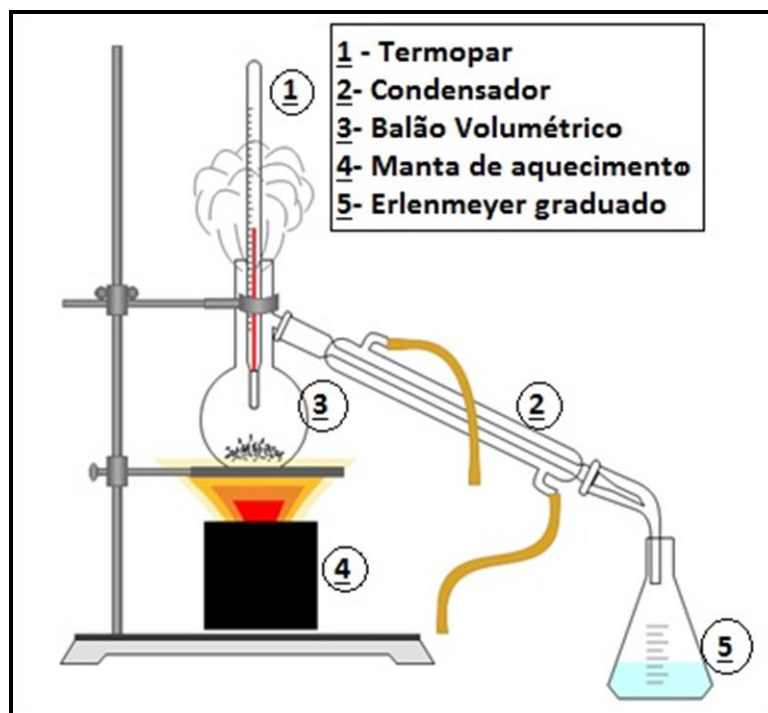


Figura 11 - Representação didática do sistema utilizado para a reação de craqueamento.

Vale ressaltar para a importância de orientar a entrada e saída de água do condensador o qual é de suma importância o posicionamento deste com fluxo contrário à do vapor de craqueado para que o produto resfrie e, portanto condense.

Para a verificação da temperatura foi inserido um termopar em contato com o óleo vegetal residual que estará em reação sendo assim suficiente para realizar o controle e, por conseguinte a verificação de temperaturas importantes da reação, tal qual a temperatura de início do craqueamento para verificação de possíveis mudanças de acordo com a variação do catalisador utilizado. É importante ressaltar que foi utilizado um dedo de vidro como uma forma de proteção para o termopar para que não esteja em contato direto e causando danos ao equipamento.

Para a reação do craqueamento termo catalítico em nível de bancada foi utilizado 100 gramas de óleo vegetal residual e uma razão mássica de catalisador de 1% em massa referente à massa de matéria prima (m/m).

3.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A dolomita mineral comercial utilizada neste estudo como catalisador heterogêneo foi calcinada em três temperaturas diferentes (700 °C, 800 °C e 900 °C) em mufla (EDG3p), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante por 4 horas (GAIO, 2014).

3.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Conforme citado na seção 2.1. foi realizada a mistura dos óleos fornecidos e então após a coleta e *blend*, estes foram analisados conforme as normas estabelecidas pela Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), tal qual o produto gerado na reação de craqueamento que serão analisados segundo as normas estabelecidas para o óleo diesel automotivo, também regulado pela ANP. As análises realizadas foram: Viscosidade (ASTM D 446), Densidade (ASTM D 4052), Índice de Acidez (AOCS Cd 3d-63), Poder Calorífico (ASTM D 4809).

3.3.1. Viscosidade cinemática

Para cada amostra de produto e a amostra de óleo vegetal residual foi determinada a viscosidade utilizando o viscosímetro de ubbelohde em banho térmico de acordo com a norma ASTM D445. Para os biocombustíveis que possuem uma viscosidade aparente menor será utilizado viscosímetros com constantes (C_v) menores e, portanto, para o óleo que possui uma viscosidade aparente maior um viscosímetro de constante C_v maior. As constantes são definidas proporcionalmente ao tamanho do capilar do viscosímetro de acordo com norma ASTM D446. Selecionando então o viscosímetro deve-se atentar que o tempo não deve ser menor que 200 segundos. A análise foi realizada em duplicata para todas as amostras.

Para determinação da viscosidade o tempo (t) foi verificado e utilizou-se a Equação (3).

$$\eta = t \cdot C_v \quad (3)$$

Onde:

η = viscosidade cinemática;

C_v = constante inerente ao viscosímetro;

t = tempo de escoamento pelo viscosímetro [s].

3.3.2. Índice de Acidez

Através da titulação ácido-base e conforme o método AOCS Cd 3d-63 foi determinado o índice de acidez de todas as amostras dos produtos do craqueamento térmico. Este método baseia-se na relação entre volume de titulante em titulado.

Segundo o método deve-se usar uma solução de Metanol/Hidróxido de Potássio como titulante. Para o titulado deve-se utilizar uma solução de 1 grama da amostra e 10 gramas de um solvente previamente preparado de tolueno/isopropanol na proporção 1:1 e ainda 3 gotas do indicador fenolftaleína 1% em isopropanol. Deve-se então realizar a titulação da amostra preparada mantendo-se a agitação durante o processo até o ponto de viragem, onde toma-se nota do volume gasto do titulante e então determina-se o índice de acidez segundo equação (4):

$$IA = V * C_t * \frac{56,1}{m} \quad (4)$$

Onde:

V = Volume de titulante utilizado [ml];

C_t = Concentração do titulante [mol.L⁻¹];

m = massa de amostra utilizada [g].

A análise foi realizada em duplicata para todas as amostras.

3.3.3. Densidade

Para determinar a densidade dos produtos obtidos foram realizados os procedimentos segundo a norma ASTM D 4052. Os produtos foram colocados em banho térmico sendo mantido a temperatura de 15 °C a 20 °C para que as densidades destes fossem determinadas nesta temperatura. O procedimento foi realizado com auxílio de um densímetro eletrônico e realizado em triplicata para registro dos valores.

3.3.4. Poder Calorífico do combustível

Experimentalmente, o poder calorífico de um combustível é avaliado conforme norma ASTM D4809 “Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)”, sendo que este método será aplicado em duplicata para todas as amostras de biocombustíveis. Os valores obtidos da diferença de temperatura avaliado no método da bomba calorimétrica serão tratados pela equação (6) para obter os valores específicos do poder calorífico do biocombustível gerado pela reação de craqueamento. A equação (5) é utilizada para calcular a capacidade calorífica do calorímetro (C) que será utilizada na equação (6).

$$C = \frac{Ha * m + e}{\Delta T} \quad (5)$$

$$H = \frac{C * \Delta T - e}{m} \quad (6)$$

Onde:

C = Capacidade calorífica do calorímetro [cal.°C⁻¹];

Ha = Calor de Combustão do ácido benzoico [cal.g⁻¹];

m = massa da pastilha de ácido benzoico [g];

e = correção para o calor de combustão do fio de cobre [cal];

ΔT = Aumento da temperatura após a combustão [°C];

H = Calor de combustão da amostra [cal.g⁻¹].

Vale ressaltar que o valor fornecido pela equação necessita de um fator de conversão de 4186.8 para obtenção dos valores em J/Kg.

3.4. ANÁLISES QUÍMICAS

3.4.1. Cromatografia Gasosa

Para determinar a composição química do biocombustível foi utilizado o método da Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS).

A cromatografia gasosa foi realizada em um equipamento Shimadzu GC-17A, com um detector de massa acoplado e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura do filme. A corrida cromatográfica se deu entre 80 °C e 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto (RODRIGUES, 2007). A identificação dos picos foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição) que possui 95% de similaridade.

3.4.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento SHIMADZU DTG-60, onde foi introduzida uma massa média de 20 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL RESIDUAL

O óleo utilizado, como supracitado (seção 3.1.), apresenta composição bastante heterogênea em função de suas diferentes utilizações em cozinhas residenciais, industriais e restaurantes. De acordo com a fonte a composição é bastante variada e, para melhor homogeneização, foi realizado a mistura dos óleos recolhidos.

Caracterizou-se esta mistura portanto realizando análises de algumas propriedades do óleo tais quais: viscosidade, densidade e índice de acidez. O índice de acidez é uma medida do teor de ácidos graxos livres (AGLs) proveniente da degradação do óleo durante o processo de cozimento. Os valores apresentam-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados da análise de índice de acidez da matéria prima.

	Massa [g]	Volume da Base [ml]	Índice de Acidez [mg KOH/g]	% IA
Análise 1	1,0080 ± 0,0001	0,90 ± 0,01	4,47 ± 0,01	2%
Análise 2	1,0145 ± 0,0001	0,95 ± 0,01	4,69 ± 0,01	2%
		Média	4,58 ± 0,01	2%

É possível atentar-se ao fato que o índice de acidez médio é um valor alto comparada ao valor máximo permitido conforme informe técnico da ANVISA referente a óleos e gorduras que é de 0,9% (RAMOS, 2011). Assim é possível afirmar que a maioria dos óleos vegetais residuais utilizados são provenientes de locais que o reuso é uma prática, sendo assim o óleo sofre muitas alterações físicas e químicas. O alto índice de acidez do óleo corrobora a escolha da reação de craqueamento, pois se utilizado um óleo com alto índice de acidez como o utilizado neste trabalho para produção de biodiesel, a quantidade de AGLs provavelmente deslocaria a reação favorecendo a reação de saponificação em detrimento à reação de transesterificação. Portanto a produção do bio-óleo através da reação de craqueamento termo catalítico é uma escolha propícia ao que tange o índice de acidez supracitado na Tabela 2.

Na Tabela 3 pode ser visto outras propriedades do óleo residual utilizado como matéria prima do bio-óleo produzido para posterior comparação com os resultados do bio-óleo.

Tabela 3 - Propriedades físicas do óleo vegetal residual.

Viscosidade [mm²/s]	Densidade [g/cm³]
33.37 ± 0.01	0.9125 ± 0.0001

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo produzido a partir de óleo vegetal residual possui particularidades ao que se refere à sua produção. Na Tabela 4 verificam-se os dados levantados a partir da reação de craqueamento onde é possível verificar variáveis como: Temperatura de início do craqueamento (T_o), tempo para o início do craqueamento (t_o), massa de óleo vegetal residual (M_o), massa de bio-óleo produzido (M_{bo}), massa de resíduo (M_r) e rendimento mássico da reação (η), ou seja, qual a proporção mássica de bio-óleo produzido em relação a massa inicial de óleo utilizado.

Tabela 4 - Dados reacionais da reação de craqueamento térmico e catalítico.

	T_o [°C]	t_o [min]	M_o [g]	M_{bo} [g]	M_r [g]	η [%]
Branco	370	56	100,03 ± 0,01	48,36 ± 0,01	51,07 ± 0,01	48%
Dolomita Pura	350	62	99,94 ± 0,01	47,12 ± 0,01	52,88 ± 0,01	47%
Dolomita 700	365	64	100,00 ± 0,01	49,53 ± 0,01	44,15 ± 0,01	50%
Dolomita 800	343	67	100,68 ± 0,01	44,84 ± 0,01	49,30 ± 0,01	45%
Dolomita 900	341	51	100,00 ± 0,01	42,90 ± 0,01	50,28 ± 0,01	43%

É válido realizar as primeiras avaliações da reação com os dados da Tabela 4. As cinco reações investigadas demonstram que os gases gerados pelo craqueamento começam a deixar o reator em temperaturas superiores à 340 °C, este vapor realiza troca de calor ao passar por um condensador sendo possível coletar, então, o produto líquido. Percebe-se que a conversão mássica em produtos líquidos da reação esteve em torno do intervalo de 40 a 50%, porém ao passo que o bio-óleo produzido com a dolomita 700 obteve uma maior produção mássica de bio-

óleo, houve um gasto de energia maior para prover calor no tempo necessário para reação, uma vez que a temperatura e o tempo necessário para dar início ao craqueamento foram elevados em relação à reação com os outros catalisadores. É possível observar que apesar de obter a menor conversão de massa dentre os catalisadores utilizados a dolomita 900 foi o catalisador que aparentemente promoveu a redução da energia necessária para dar início à reação de craqueamento sendo assim a reação que requer a menor temperatura e menor tempo dentre os catalisadores citados para iniciar processo.

É possível verificar na Figura 12 que o teste com maior conversão em massa do craqueado foi aquele com menor formação de coque, em contrapartida, o teste com menor conversão mássica foi um dos que apresentou maior formação de coque. Essa tendência é, muito provavelmente, relacionada à reação. A partir do momento em que se inicia a reação os gases do craqueamento são formados e devido esta formação de gases a temperatura do processo não tem elevações bruscas. Sendo assim é possível que a temperatura do sistema pode não ser suficiente para a elevação dos gases de hidrocarbonetos mais pesados ocorrendo a polimerização destes dentro do balão volumétrico e ocorrendo a formação de polímeros. Esta polimerização ocorre possivelmente pelo processo de polimerização dos radicais formados pela reação (MELLO *et al*, 2012). Este fato é corroborado pela reação com catalisador dolomita 900, onde a reação dá-se início em apenas 51 minutos à temperatura de 341 °C. Portanto apesar de o catalisador aparentemente ter diminuído a energia necessária para dar início à reação, como supracitado, é possível dizer que esta não se deu por completo. Na Figura 13 é possível observar esta afirmação.

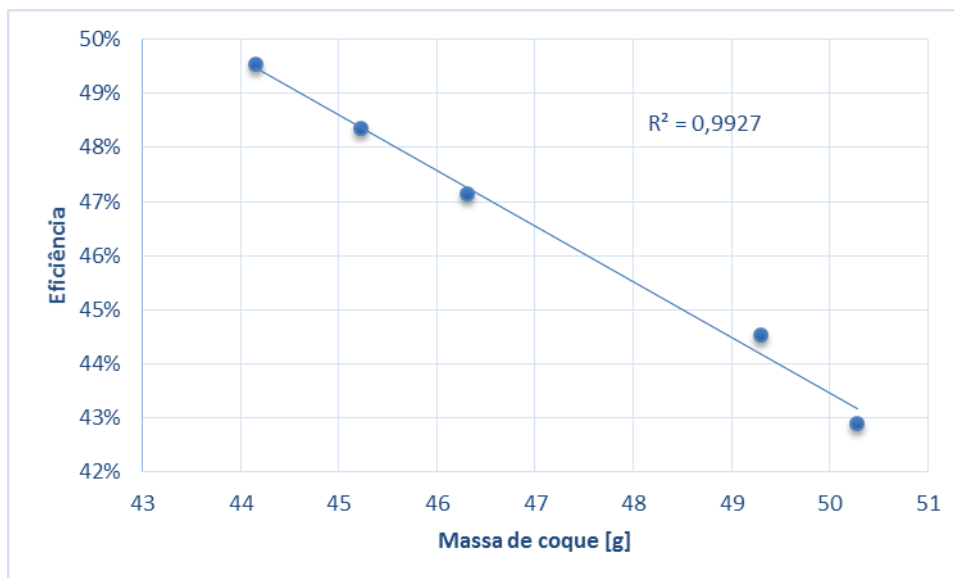


Figura 12 - Conversão mássica da reação de craqueamento em função da massa de coque.

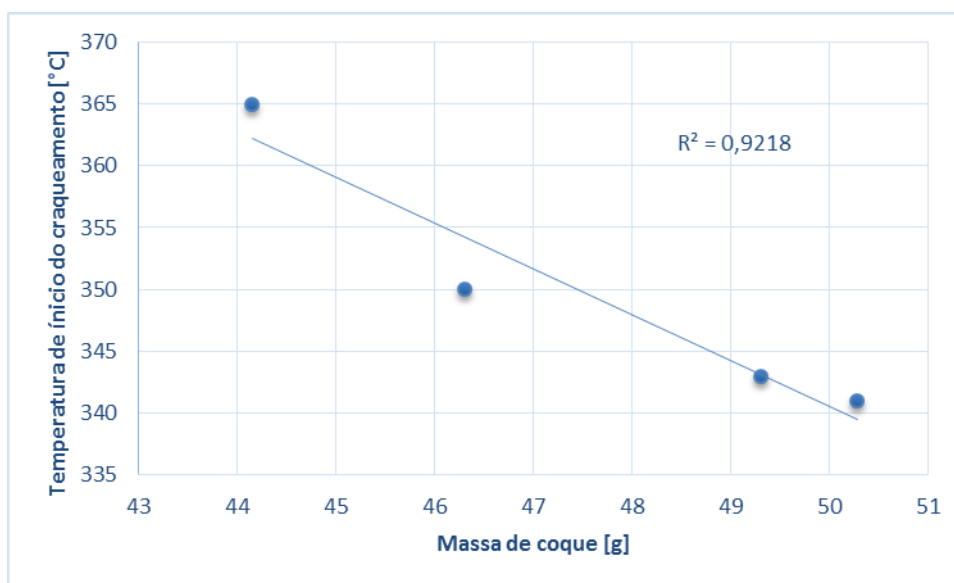


Figura 13 - Temperatura de início do craqueamento catalítico em função da massa de coque.

Verifica-se, portanto, que o rendimento e a temperatura para o início da reação configuram uma função linear decrescente em relação à quantidade de coque que polimerizou dentro do balão volumétrico. Ou seja, conforme a temperatura para o *cracking* reduz as moléculas de hidrocarbonetos mais pesadas não são quebradas e ocorre a polimerização destes radicais maiores formando o coque.

4.2.1. Índice de acidez

O índice de acidez (IA) foi realizado conforme norma citada na seção 3.3.2 e estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Índice de Acidez dos bio-óleos.

	Índice de Acidez [mg KOH / g óleo]	% IA
Branco	170,42 ± 0,01	86 %
Dolomita Pura	159,89 ± 0,01	80 %
Dolomita 700	150,10 ± 0,01	75 %
Dolomita 800	169,77 ± 0,01	85 %
Dolomita 900	169,27 ± 0,01	85 %

Depreende-se da Tabela 5 que o produto do craqueamento catalítico o qual possui índice menor é o catalisador dolomita 700 que mostrou-se como aquele que possui maior atividade de desoxigenação dos produtos, visto que este possui o menor índice de acidez. Segundo Quirino (2006) a desoxigenação está mais relacionada com o processo de descarboxilação dos ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento. O que indica Rodrigues (2011) e que muito provavelmente a desoxigenação está relacionada à oxofilicidade do catalisador. A oxofilicidade é a afinidade do átomo de um metal ao átomo de oxigênio facilitando assim a reação de hidredesoxigenação dos produtos da reação (RODRIGUES, 2011). Sendo assim, a Dolomita 700, a qual apresenta maior quantidade de óxido de magnésio, obteve o menor IA apresentando maior oxofilicidade do magnésio em detrimento ao cálcio. O que leva o magnésio a uma preferência deste na interação com os oxigênios presentes na estrutura do óleo vegetal. Porém a redução não se apresentou de forma tão brusca, isso deve aos dois metais citados possuírem propriedades muito próximas o que pode ser observado através de uma simples observação na tabela periódica. Os outros catalisadores demonstraram uma atividade catalítica semelhante de modo a dificultar uma ordem de atividade.

Vale ressaltar que estes valores não estão no intervalo determinado na literatura para índice de acidez do diesel que é de 0.53 mg KOH/ g óleo (SOUZA, 2009).

O indicado na literatura e que realize um hidrotratamento do produto líquido para que ocorra a redução do IA. Em seu trabalho Rodrigues (2011) apresenta dados consistentes a fim de demonstrar a influência da pressão de H₂ no meio reacional e a atividade dos catalisadores na hidrodessoxigenação dos produtos de hidrocrackeamento do óleo de soja.

Os altos índices de acidez dos produtos líquidos remetem a possibilidade de corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento (LÔBO *et al*, 2009).

4.2.2. Características físico-químicas

Por meio da Tabela 6 é possível apresentar outras características físico-químicas dos produtos analisados, utilizadas nas especificações e normas: Viscosidade (ASTM D 446), Densidade (ASTM D 4052) e Poder Calorífico (ASTM D 4809).

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos produtos obtidos do craqueamento termo catalítico.

	Viscosidade [mm ² /s]	Densidade [Kg/m ³]	Poder Calorífico [KJ/Kg]
Branco	6,19 ± 0,01	874,6 ± 0,1	37743,11 ± 0,03
Dolomita	-- ³	853,3 ± 0,1	37579,41 ± 0,03
Dolomita 700	5,08 ± 0,01	856,8 ± 0,1	33436,68 ± 0,03
Dolomita 800	5,46 ± 0,01	860,8 ± 0,1	37519,16 ± 0,03
Dolomita 900	6,39 ± 0,01	857,2 ± 0,1	47898,34 ± 0,03

Vale salientar que as análises das propriedades viscosidade e densidade são de grande importância, pois quando da utilização desses biocombustíveis em motores de injeção por combustão essas exercem significativa influência na circulação, injeção e a auto ignição destes.

O valor da densidade deve-se à necessidade de obter potência no motor o qual é realizado com controle de vazão na bomba de injeção. É válido ressaltar que

³ Não foi possível aferir a viscosidade do bio-óleo produzido com o catalisador Dolomita, os testes foram realizados com os viscosímetros disponíveis porém não havia um que possuísse uma constante apropriada tornando assim a análise inconclusiva.

o intervalo delimitado para a densidade previne a formação de fumaça quando opera com potência máxima. Ao passo que a viscosidade, uma das propriedades mais importantes, tem influência direta na operação de injeção do combustível no motor (MORAES, 2008). O aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível, ocasionando também heterogeneidade na combustão, devido à dificuldade de atomização na câmara de combustão, ocasionando na deposição de resíduos no motor (LÔBO *et al*, 2009).

Os valores representados na Tabela 6 referentes a viscosidade não possuem uma conformidade ao que se refere aos valores presentes nas especificações para o óleo diesel vigente no Brasil, ou seja, os produtos não se encontram dentro do limite do intervalo 2.0 – 4.5 mm²/s. Vale ressaltar, somente para efeito de comparação, que os produtos obtidos com os catalisadores dolomita 700 e dolomita 800 possuem viscosidade dentro da norma delimitada para o biodiesel, sendo este no intervalo de 3 – 6 mm²/s,

Percebe-se que o uso de catalisadores foi responsável pela diminuição da densidade dos produtos em comparação com o craqueamento térmico. Observa-se portanto uma plena concordância com a faixa de valores permitida para o diesel de petróleo pela regulação ANP N^o 50 de 2013, este intervalo compreende a faixa de 815 – 865 Kg/m³.

O calor de combustão, ou poder calorífico, foi realizado segundo etapa anterior deste trabalho (seção 3.3.4) e os resultados demonstraram satisfatoriamente dentro do intervalo. A exceção de dois catalisadores que apresentaram valores opostos, o bio-óleo gerado com o uso do catalisador dolomita 700 e com o catalisador dolomita 900. Ambos não estão dentro do intervalo porém apresentam características totalmente distintas, enquanto a dolomita 700 esteve fora dos padrões não atingindo o valor mínimo requerido, a dolomita 900 esteve acima do valor máximo. Todos os valores estiveram acima do intervalo regulamentado para o biodiesel. Isto pode ser explicado, como afirma Andrade (2009), pela possível presença de ligações C=C enquanto do produto da transesterificação ter uma quantidade maior de ligações do tipo C-C e C-O, fato confirmado em seu trabalho.

O fato é que a quebra das ligações duplas e triplas da ligação entre carbonos do bio-óleo liberam maior quantidade de energia em detrimento das ligações simples

do biodiesel. Para quantizar, a ligação C=C apresentam entalpia em torno de 600 KJ/mol enquanto as outras duas citadas em torno de 350 KJ/mol (ANDRADE, 2009).

Outro fato interessante apresentado no trabalho de Andrade (2009) são os calores de combustão das blendas Bio-óleo/Diesel que podem ser verificados na Figura 14, o qual apesar dos bio-óleos serem produzidos com catalisadores diferentes os valores de poder calorífico se assemelham satisfatoriamente com os deste presente trabalho. Desta maneira é possível realizar uma prospecção com base na literatura de como poderiam agir os bio-óleos produzidos com os catalisadores deste trabalho em blendas com o diesel de petróleo.

Um dos fatores para a preparação de blendas biocombustível/diesel é a redução nas emissões de gases poluentes além de reduzir o volume consumido de combustível fóssil. Porém como afirma Pinho (2013) vários problemas ocorrem com a utilização simples e direta de biocombustíveis como formação de borras, entupimento de tubulações, o que corrobora o fato de não utilizarem estes diretamente. Pode-se ressaltar também que a quantidade de biocombustível fabricado para suprir toda a demanda de combustível poderia afetar a produção alimentícia afetando o balanço agroenergia x alimentação.

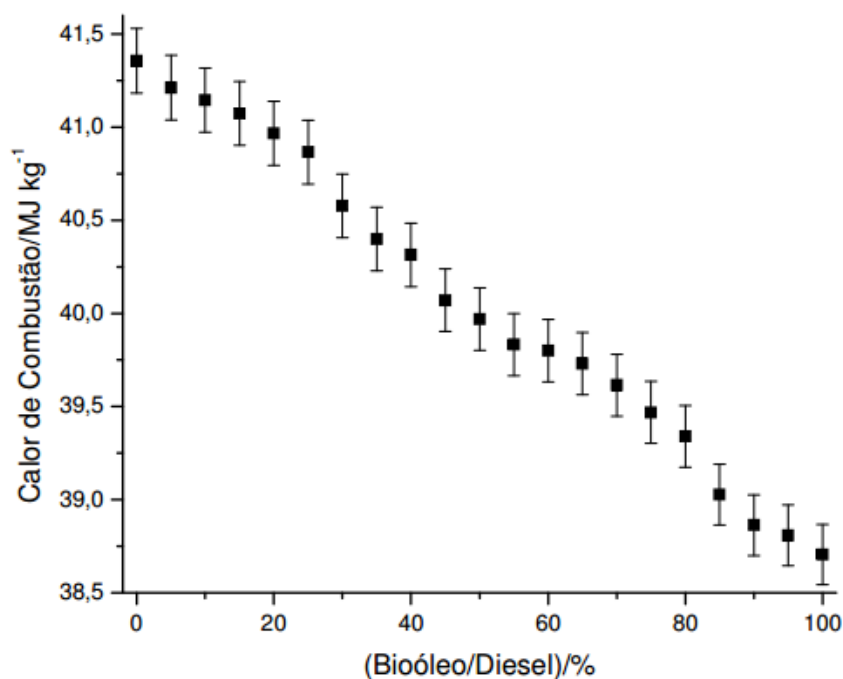


Figura 14 - Calor de combustão das blendas bio-óleo/diesel. Fonte: ANDRADE, 2009.

É possível ver claramente que o poder calorífico da blenda diminui conforme aumenta a porcentagem de bio-óleo em diesel refletindo em um possível aumento de uso do combustível. O que poderia garantir o uso futuro deste tipo de mistura em motores ciclo-diesel seria a redução de gases tóxicos produzidos na queima.

Como foi citado anteriormente a ativação da dolomita se dá por meio de simples calcinação. Como confirma Gaio (2014) em seu trabalho o autor explicita claramente a perda de carbonatos nas amostras calcinadas a maiores temperaturas, sendo que à 800 °C o número de íons carbonatos é praticamente nulo. Porém através da análise termogravimétrica apresentada em seu trabalho, disposto na Figura 15, é possível depreender que as calcinações realizadas em torno dos 700 °C são suficiente para a degradação do $MgCO_3$ mas não para decomposição completa do $CaCO_3$, ou seja, é válida a afirmativa que a 700 °C a quantidade de óxido de magnésio é maior em detrimento do óxido de cálcio. Soma-se esta a afirmação supracitada na seção 1.3.2.1 de Ilgen (2010) o qual o autor afirma que o óxido de magnésio é o catalisador com maior atividade catalítica em reações à alta temperatura quando comparado ao óxido de cálcio – produtos da calcinação da dolomita. Com essas duas afirmações é pertinente pensar que o bio-óleo produzido com uso da Dolomita 700 apresenta o perfil mais adequado para uso como catalisador que melhor direcionaria a reação.

Através dos resultados dispostos nas Tabelas 4, 5 e 6 é possível destacar que, apesar de alguns valores apresentarem-se na mesma ordem de grandeza em comparação aos outros catalisadores e até mesmo com a reação sem catalisador, a reação com o uso do catalisador Dolomita 700 apresentou valores considerados bons ao que tange a reação com os outros catalisadores, sendo este o catalisador que apresentou menor índice de acidez, menor viscosidade e densidade e maior rendimento mássico de bio-óleo. A exceção ficou para o poder calorífico que apresentou valor abaixo do intervalo permitido pela ANP como foi citado anteriormente.

Vale ressaltar que os valores das propriedades citadas nesta seção que estão fora do intervalo delimitado na norma podem ser melhorados com uma destilação simples dos produtos de forma a isolar uma fração com propriedades mais próximas do diesel, como descrito na literatura (LIMA et. al. *apud* QUIRINO, p.36, 2006)

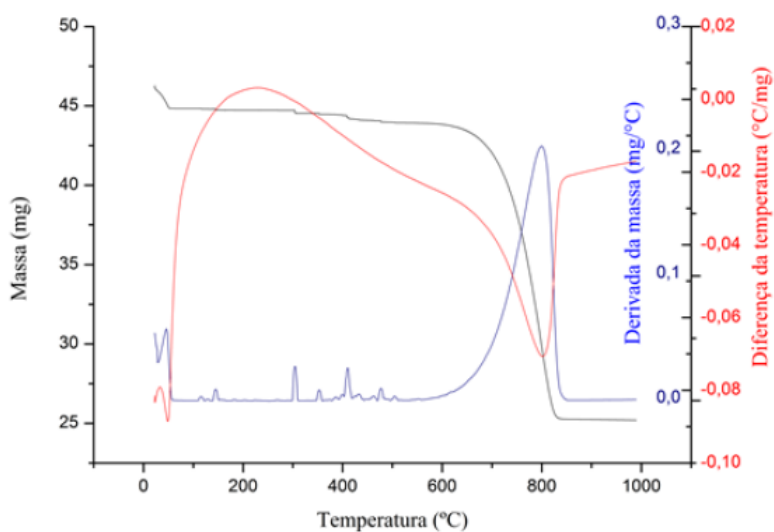


Figura 15 - Análise termogravimétrica da dolomita. Curvas TG/DTG/DTA em ar sintético (~25 - 1000 °C). Fonte: GAIO, 2014.

4.2.3. Composição Química

Através da análise da CG/MS foi possível observar o perfil traçado para os bio-óleos produzidos. Para sustentar a possibilidade da afirmativa que os produtos gerados neste trabalho possuem cadeias semelhantes às do diesel fóssil faz-se uma análise comparativa dos produtos com o CG-MS do diesel fóssil encontrado na literatura, o qual o método e os parâmetros aplicados no CG-MS foram os mesmos aplicados no presente trabalho, apresentado na Figura 16 (RODRIGUES, 2011) e os cromatogramas dos bio-óleos produzidos neste trabalho apresentado na Figura 17.

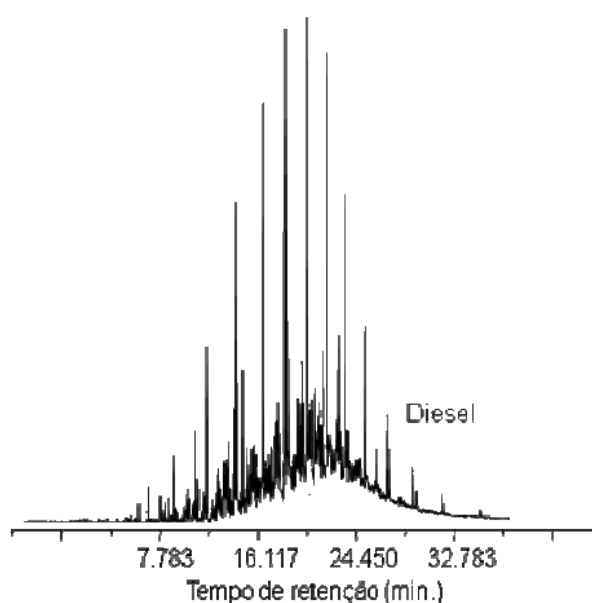


Figura 16 – CG/MS do Diesel de petróleo. Fonte: RODRIGUES, 2011.

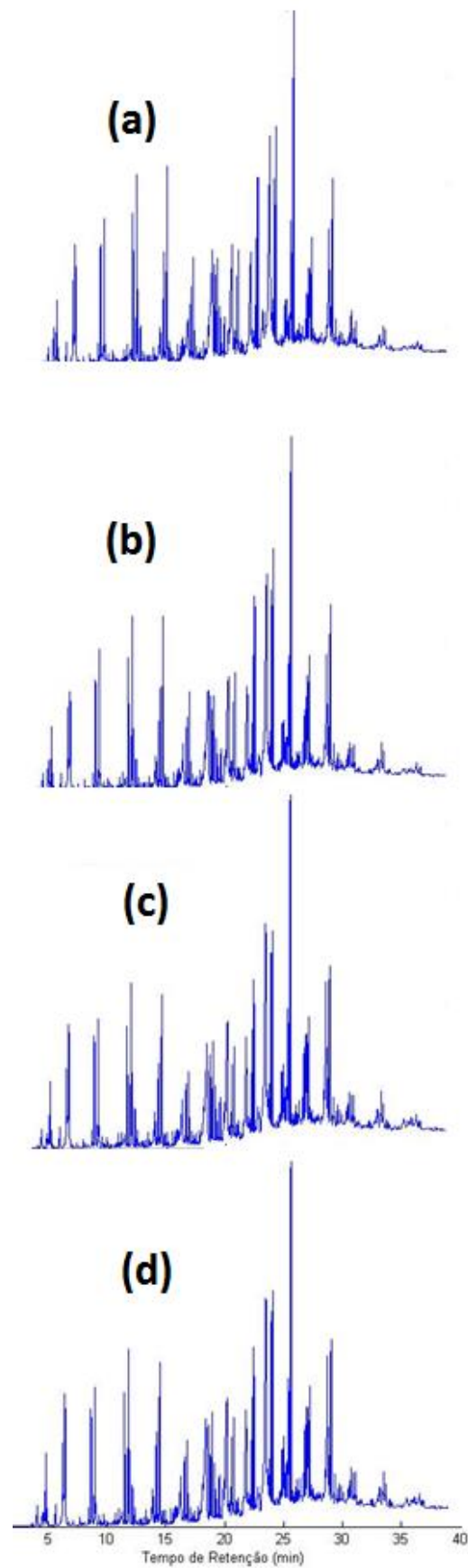


Figura 17 - Cromatogramas comparativos entre os bio-óleos produzidos com catalisador (a) Dolomita, (b) Dolomita 700, (c) Dolomita 800 e (d) Dolomita 900.

Os cromatogramas apresentam perfis bem semelhantes entre si. Quando comparados aos do diesel de petróleo percebe-se que os bio-óleos apresentam uma fase inicial com hidrocarbonetos mais leves, padrão de picos este que não é observado no cromatograma do diesel fóssil. Porém o padrão de picos de hidrocarbonetos pesados, picos com maior tempo de retenção, do bio-óleo coincide com o padrão de picos do diesel, o que mostra uma provável semelhança entre as composições do combustível e dos biocombustíveis.

Nos cromatogramas apresentados e segundo a literatura é possível observar que os bio-óleos são compostos basicamente por hidrocarbonetos devido à presença do padrão de picos com maior intensidade e é possível também identificar pelos padrões de picos de menor intensidade compostos oxigenados, alcenos e aromáticos (RODRIGUES, 2011).

Vale ressaltar que o uso do catalisador dolomita neste trabalho tem por justificativa a economicidade do processo e as alterações das propriedades do bio-óleo gerado. Porém ao se comparar os produtos líquidos do craqueamento termo catalítico com o cromatograma obtido para o produto do craqueamento térmico, sem a utilização de catalisador (Figura 18), é possível observar que os picos de baixa intensidade, que são referentes aos picos de compostos oxigenados, não apresentam grandes mudanças o que corrobora o índice de acidez próximo entre todos os produtos. Não houve reduções bruscas mostrando que a atividade do catalisador na desoxigenação dos produtos não foi maior nestas reações. Conforme supracitado a oxoficilidade dos metais presentes nos catalisadores diminuíra o IA porém não foram suficientes para uma redução brusca comparada à reação sem catalisador.

Faz-se necessário explicar que devido a problemas técnicos não foi possível obter a identificação dos picos via biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição).

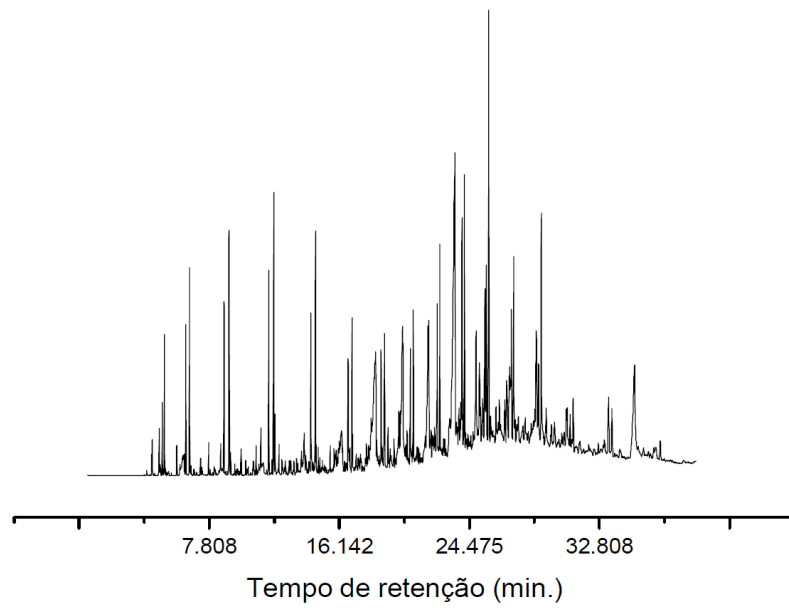


Figura 18 - Cromatograma obtido para o produto do craqueamento térmico sem catalisador.
Fonte: RODRIGUES, 2011.

As análises termogravimétricas (TGA) realizadas conforme seção 3.4.2, estão dispostas nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.

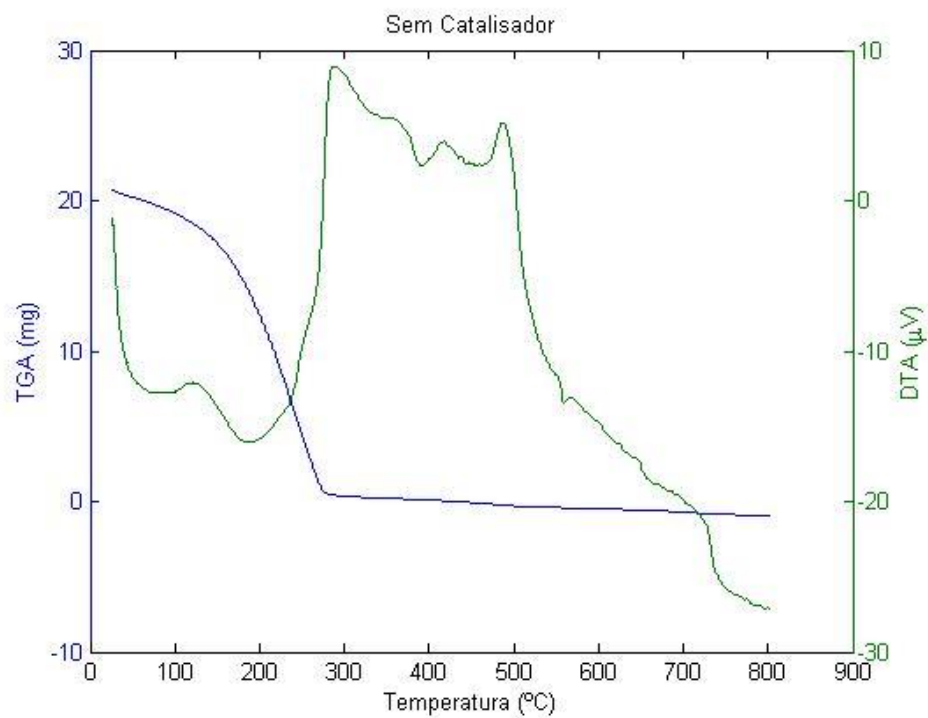


Figura 19 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido sem catalisador.

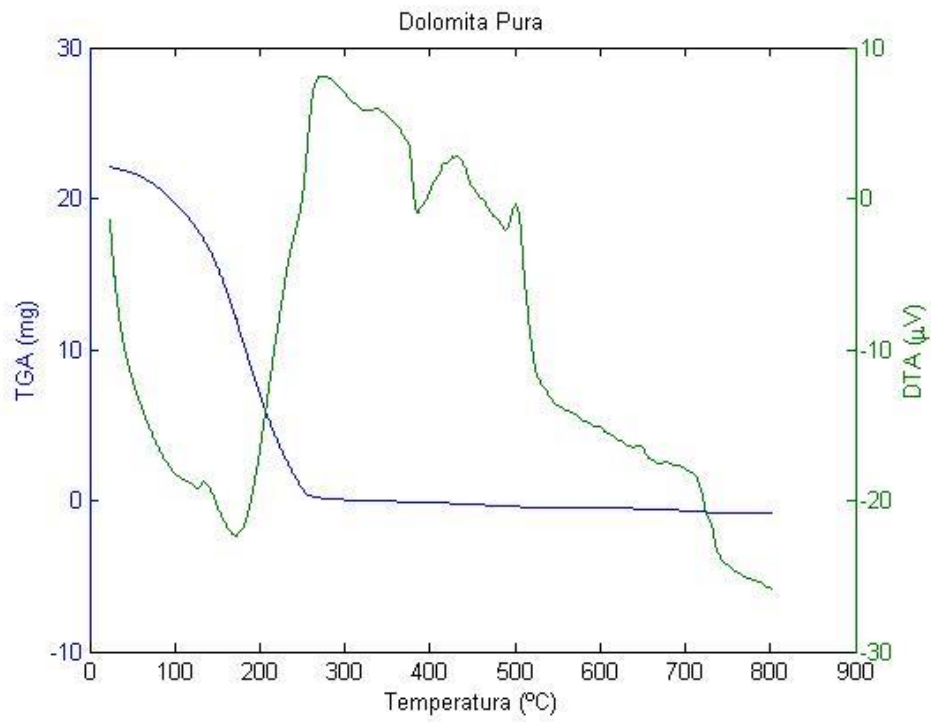


Figura 20 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita.

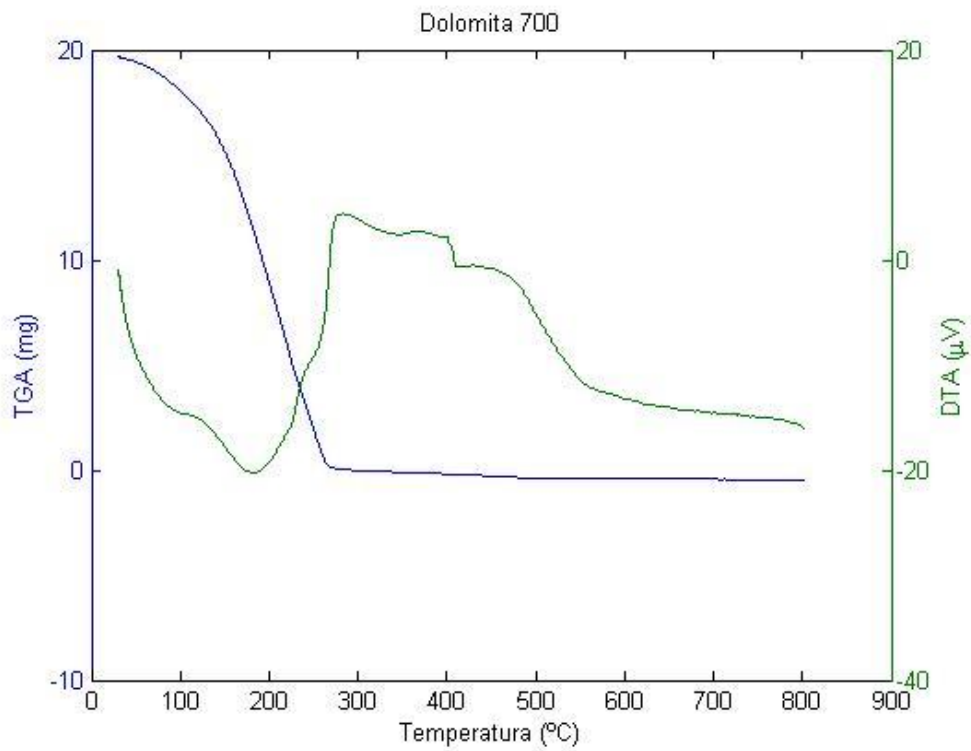


Figura 21 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 700.

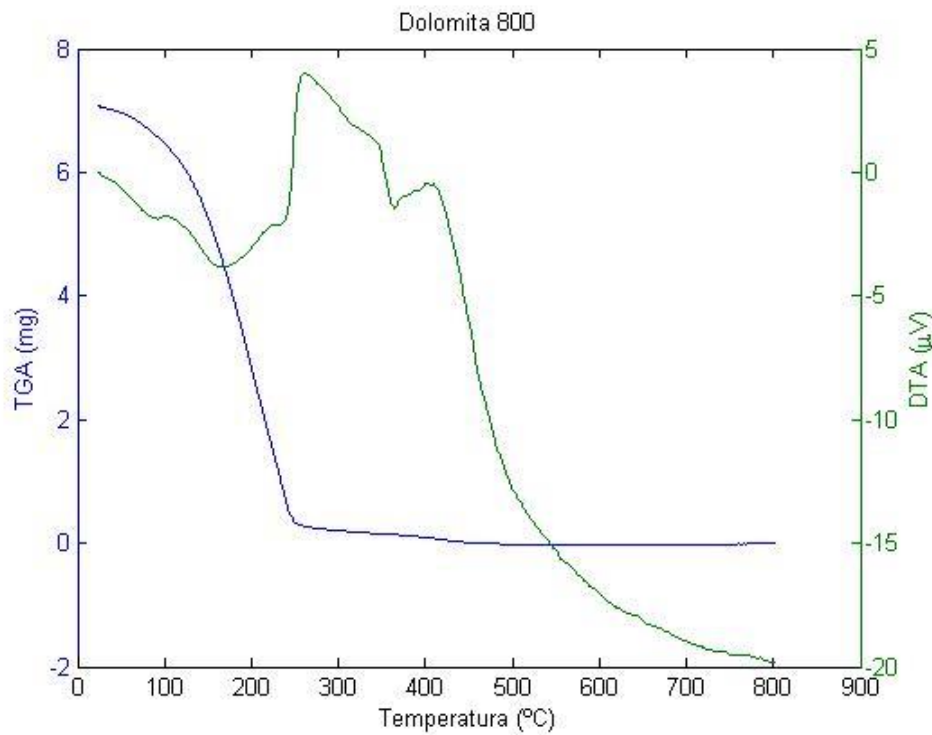


Figura 22 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 800.

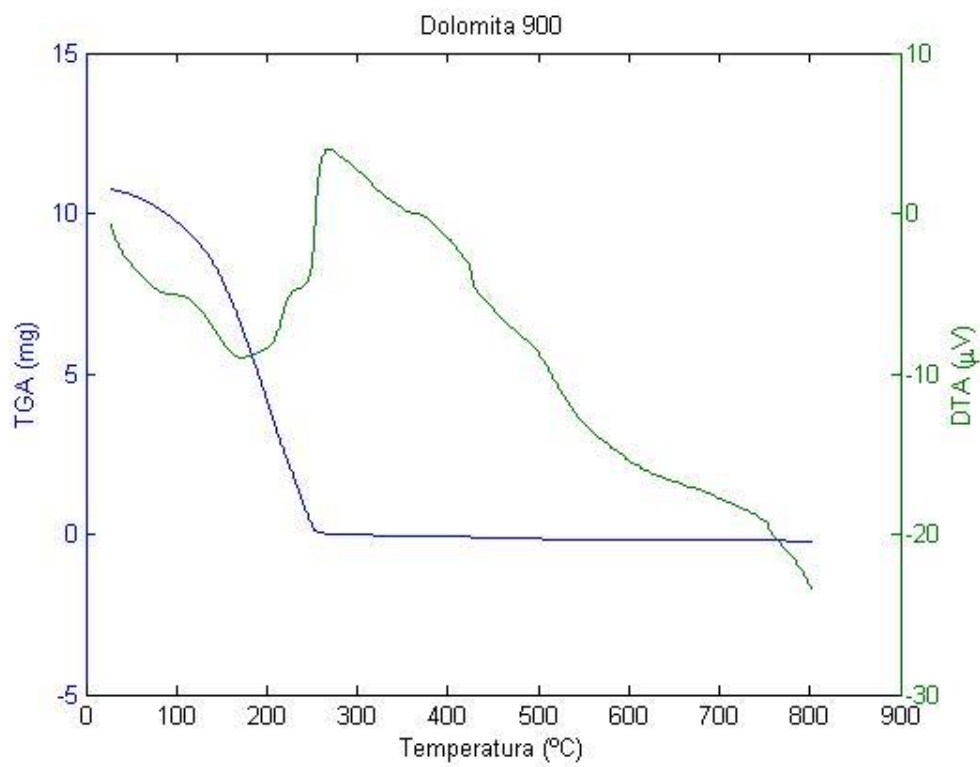


Figura 23 - Curva termogravimétrica do bio-óleo produzido com catalisador Dolomita 900.

Verifica-se que as perdas de massa são bruscas e possuem somente um estágio. Em torno da temperatura de 300 °C é possível observar que toda a massa

de biocombustível já sofreu combustão. Este fato pode confirmar a temperatura de craqueamento do bio-óleo. A fração mais leve, a qual não sofreu polimerização, é parte constituinte do biocombustível e é a fração que reagiu primeiro.

A curva térmica diferencial (DTA) mostra regiões endotérmicas ou exotérmicas. Observa-se nas curvas DTA que as amostras possuem primeiramente uma curva endotérmica, fato este que pode estar atrelado à fase do bio-óleo ser líquida e necessitar de energia suficiente para mudar para o estado gasoso antes de entrar em combustão corroborando o fato deste ponto final endotérmico estar sempre atrelado ao ponto mínimo de massa do produto.

Todos os DTAs realizados apresentam comportamento semelhante, e após este primeiro auge no gráfico todos eles apresentam uma curva exotérmica com alto grau exotérmico do processo de quebra das ligações dos hidrocarbonetos fornecendo, dessa maneira, calor ao meio, de modo que a exotermia das ligações quebradas durante essa fase se sobrepõe em relação a endotermia da formação de novas ligações.

5. CONCLUSÃO

O óleo vegetal residual utilizado neste trabalho foi caracterizado em relação as propriedades físico químicas para que corroborasse a necessidade do processo de craqueamento termo catalítico em detrimento da transesterificação, como foi observado devido ao alto índice de acidez, e também para efeito de comparação com os produtos gerados na reação.

A reação de craqueamento termo catalítico do óleo residual foi demonstrada em escala de bancada e propicia o aproveitamento da matéria prima rica em AGLs. Quando utilizados os catalisadores em quantidades catalíticas (1% m/m) apresentaram resultados satisfatórios, demonstrando uma redução, em alguns casos, da viscosidade e densidade em relação à reação sem a utilização do catalisador. Foi possível observar também a desoxigenação do produto ao que tange a utilização da Dolomita 700 reduzindo o IA e também o aumento do poder calorífico quando utilizada a Dolomita 900. Porém não foram resultados com alta expressividade. Para a melhoria dos resultados, pode ser dada sequência ao trabalho utilizando-se dos catalisadores com razões mássicas maiores (5% m/m, 10% m/m). O catalisador Dolomita 700, por apresentar propriedades que favorecem reações a altas temperaturas e por ter apresentado uma maior oxofilicidade com o oxigênio dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal pode ter maior potencial para a reação e deve ser melhor investigado em trabalhos futuros.

Os testes de certificação das propriedades dos biocombustíveis realizados neste trabalho mostraram que, o bio-óleo gerado com o auxílio dos catalisadores encontram-se perto das especificações regulamentadas e da literatura. É valido ressaltar que algumas propriedades como viscosidade, densidade e poder calorífico podem ser facilmente corrigidas por uma simples destilação.

A produção de biocombustível pela reação de craqueamento ainda encontra barreiras, entre elas a viabilidade técnica e econômica. Estes resultados abrem margem para demais estudos ao que tange à utilização da dolomita como um catalisador de baixo custo, reduzindo o custo de produção. Vale ressaltar que com este trabalho foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível,

agregando assim, valor a um material de baixo custo e encorajando a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para a obtenção de combustíveis renováveis.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, R. D. A. **Calor de Combustão de Blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- AMBROMOVAY, R. **Biocombustíveis: a energia da controvérsia**. São Paulo: Editora Senac, 2009. 186 p.
- AMORIM, J. A. **Obtenção de propriedades físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos em baixa e alta pressão visando caracterização e modelagem**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal, 2007.
- ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006
- BEZERGIANNI, S; KALOGIANNI, A. **Hydrocracking of Used Cooking Oil for Biofuels Production**. Chemical Process Engineering Research Institute – CPERI, Center for Research and Technology Hellas, Greece, 2009.
- BIELANSKY, Peter; REICHHOLD, Alexander; SCHÖNBERGER, Christoph. **Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 49, Issue 8, August 2010, Pages 873-880, ISSN 0255-2701. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270110001054>>. Acesso em: mar. 2014.
- BIODIESELBR. **Próalcool – Programa brasileiro de álcool**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>>. Acesso em: 18 Fev. 2014.
- BOTTON, Vanderléia et al. **Craqueamento termo catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez**. Quím. Nova, São Paulo, v. 35, n. 4, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000400004>. Acesso em: mar. 2014.
- BRASIL. ANP. **Resolução ANP Nº 50, de 23 de dezembro de 2013**. Disponível em: <nxt.anp.gov.br_nxt_gateway.dll_leg_resolucoes_anp_2013_dezembro_ranp_50_2013>. Acesso em: mai. 2014.

- BRASIL. ANP. **Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012**. Disponível em: <[nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp_14 - 2012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp_14_-_2012.xml)>. Acesso em: mai. 2014.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 2013.
- BRASIL. IBGE. **Censo agropecuário 2006**. Rio de Janeiro: IBGE, 2006. Disponível em:<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil_2006/Brasil_censoagro2006.pdf>. Acesso em: mai. 2014.
- BRASIL. IBGE. **Levntamento Sistemático da Produção Agrícola: Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Rio de Janeiro: IBGE, 2014. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levntamento_Sistemtico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201403.pdf](http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levntamento_Sistemtico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201403.pdf)>. Acesso em: mai. 2014.
- BRASIL. **Lei Federal Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos jurídicos. Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso em: fev. 2014.
- BRASIL. **Medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014**. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso em: nov. 2014.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel – O novo combustível do Brasil**. Programa Nacional de Produção e Uso de biodiesel. Brasília, 2004. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf>. Acesso em: jan. 2014.
- BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna**. São Paulo, SP: Blucher, 2012. v. 1. 553 p.
- CASTELLANELLI, Carlo Alessandro. **Estudo da viabilidade de produção de biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 5ª ed. São Paulo. Mcgraw Hill, 2006. 848 p. ISBN 8586804665.
- CHISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, 2007.

- COSTA, A. B. da; KIPPER, L. M.; GERBASE, A. E.; DOPKE, Henrique Becker; DAEHN, Cheryl Maureen. **Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial.** In: ENEGEP, 2009, Salvador - BA. Anais do XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2009.
- DEMIRBAS, Ayhan. **Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis.** Trabzon, Turkey, 2002.
- GAIO, L. M. **Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- GAIO, L. M.; SILVA, J. S.; RODRIGUES, J. P.; GHESTI, G. F.; CURADO, I. C.; RIBEIRO, B. P. M; AGUIAR, J. S. **Conscientização e execução de projeto ambiental a partir do projeto extensão Biogama no Gama.** In: SEMINÁRIO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA DA REGIÃO CENTRO-OESTE. Goiânia-GO. 2012.
- GARCEZ, C. A. G. **Uma análise da política pública do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).** 2008. 171 f., il. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) -Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- HOCEVAR, L. **Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho.** II Congresso Brasileiro de Plantas de Oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. Universidade Federal de Lavras. Varginha, 2005.
- ILGEN, O. **Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil.** Fuel Processing Technology, v. 92 p. 452-455. Kocaeli, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382010003577>>. Acesso em: mar. 2014.
- LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Quím. Nova, São Paulo, v.32, n.6, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: mai. 2014.
- MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre.** Quím. Nova [online]. 2003, v. 5, p. 28-41. Disponível em: <

- http://webeduc.mec.gov.br/portaldoprofessor/quimica/sbq/cadernos/05/quimica_da_atmosfera.pdf>. Acesso em: 20 Fev. 2014.
- MELLO, V.M.; OLIVEIRA, G.V.; MANDARINO, J.M.G.; CARRÃO-PANIZZI, M.C.; SUAREZ, P.A.Z. **New metal catalysts active for termal polymerization of vegetable oils**. *Industrial Crops and Products*, Volume 43, May 2013, Pages 56-60. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012003767>>. Acesso em: Set. 2014.
- MERÇON, F. **O que é uma gordura trans?** *Quím. Nova* [online]. Conceitos científicos em destaque. v. 32, n. 2, p. 78-83, Maio 2010. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_2/04-CCD-9509.pdf>. Acesso em: 17 Fev. 2014.
- MORAES, M.S.A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e teste de consume em motor a diesel**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; WIWATNIMIT, W; WANGNOI, S. **Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 276 p 24-33. Bangkok, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116907003883>>. Acesso em: mar. 2014.
- OLIVEIRA, F. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. **Biodiesel: possibilidades e desafios**. *Quím. Nova* [online], v. 28, p. 3-8, 2008. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>>. Acesso em: 18 Fev. 2014.
- PINHO, D.M.M. **Blendas de biodiesel e diesel: dificuldades do mercado de combustíveis e possíveis soluções**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, 2013.
- QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- RAMOS JUNIOR, A.; TEIXEIRA, C.; AMAZONAS, V. J.; NAVA, D. T.; MOREIRA, R. R.; ZARA, R. F.; LOBO, V. S. **Acidez em óleos e gorduras vegetais utilizados na fritura**. Universidade Tecnológica do Paraná, Toledo, 2011. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii->

endict/ACIDEZ%20EM%

20OLEOS%20E%20GORDURAS%20VEGETAIS%20UTILIZADOS%20NA%20FRITURA.pdf> . Acesso em: fev. 2014.

RATHMANN, Régis; BENEDETTI, Omar; PLÁ, Juan Algorta; PADULA, Antonio Domingos. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Rio Grande do Sul, [s.d.].

RODRIGUES, Juliana Petrocchi. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo.** 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

RODRIGUES, Juliana Petrocchi. **Produção de Hidrocarbonetos a Partir de Materiais Graxos na Presença de Catalisadores de Metais Platínicos e Pressão H₂.** 2011. 91f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SALES, M. J. A.; GARCIA, E.; PATERNO, L. G. **Calorimetria de combustão.** Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília [s.d.].

SANTOS, André Luiz Ferreira dos. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** 2007. 252 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTOS, V.M.L.; SOUZA JUNIOR, M. B. **Identificação e Controle Preditivo do Processo de Craqueamento Catalítico do Petróleo.** Revista Semiárido De Visu, v. 1, p. 47-64. Pernambuco, 2011. Disponível em: <<http://periodicos.ifsertao-pe.edu.br/ojs2/index.php/revista/article/viewFile/17/27>>. Acesso em: mar. 2014.

SOUZA, Cristiane Daliassi Ramos de et al. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas.** Acta Amaz, Manaus, v. 39, n. 2, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0044-59672009000200017&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em mai. 2014.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** Quím. Nova [online]. 2007, v. 30, n. 8, pp. 2068-2071. ISSN 0100-4042.

- SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, André L. F.; RODRIGUES, Juliana P. ALVES, Melquizedeque B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.3, pp. 768-775. ISSN 0100-4042.
- TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. **Matriz energética brasileira.** [s.l.], Nov. 2007.
- GEORGIOS, Taralas. **Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 76, Issues 1–2, June 2006, Pages 109-116, ISSN 0165-2370
- WANG, L.; WELLER, C.L.; JONES, D.D.; HANNA, M.A. **Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production.** *Biomass and Bioenergy*, Volume 32, Issue 7, July 2008, Pages 573-581, ISSN 0961-9534
- WARREN, J. **Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations.** *Earth Science Reviews*, v. 52 p. 1-81. Brunei, 2010.

TRABALHOS PUBLICADOS

Resumos em Congressos

ROSA, A.A.; OLIVEIRA, R.F.; BRUNO JÚNIOR, A.A.; JESUS, J.A. SOUZA, M.G.S.; BARBOSA, T.N.B.; EVARISTO, R.B.W.; GHESTI, G.F.; RODRIGUES, J.P. **Craqueamento Termo Catalítico De Óleo Vegetal Residual Para Produção De Biocombustível Com Utilização De Catalisadores De Baixo Custo.** 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, Renan Felipe; RODRIGUES, Juliana Petrocchi. **Análise Físico Química Do Bio-Óleo Produzido Por Meio De Craqueamento Termo Catalítico De Óleo Vegetal Com Catalisador Dolomita.** VI Encontro de Ciência e Tecnologia da Faculdade Gama, ECT, Brasília, 2014.