



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
NATURAIS DA AMAZÔNIA**

ANDRÉIA DE ANDRADE MANCIO

**PRODUÇÃO, FRACIONAMENTO E
DESACIDIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS
OBTIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS**

BELÉM/PA

2015



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

PRODUÇÃO, FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS

Andréia de Andrade Mancio

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da
Universidade Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de
Doutora em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia.

Orientador(es): Prof. Dr.-Ing. Nélcio Teixeira Machado

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges

Belém

ABRIL/2015

**PRODUÇÃO, FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS**

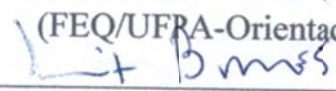
Andréia de Andrade Mancio

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

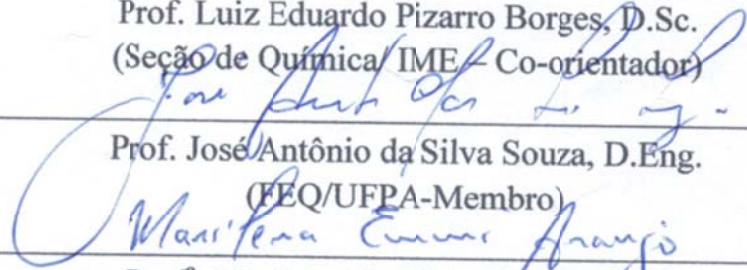
Aprovada por:



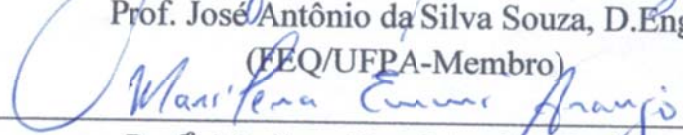
Prof. Nélcio Teixeira Machado, Dr. Ing.
(FEQ/UFPA-Orientador)



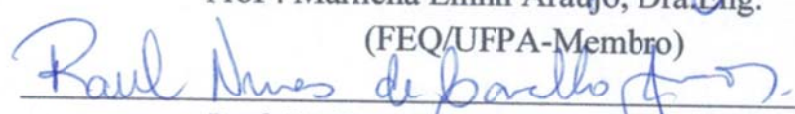
Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.
(Seção de Química/IME - Co-orientador)



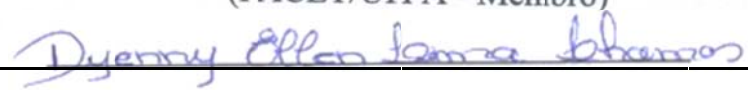
Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(FEQ/UFPA-Membro)



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



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(FACET/UFPA - Membro)



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

BELÉM, PA - BRASIL

ABRIL DE 2015

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

Mancio, Andréia de Andrade, 1985-

Produção, fracionamento e desacidificação de
biocombustíveis obtidos via craqueamento térmico
catáltico de óleos vegetais / Andréia de Andrade Mancio.
- 2015.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Luís Eduardo Pizarro

Borges.

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

1. Craqueamento catalítico. 2.
Biocombustíveis- desacidificação. 3. Óleos
vegetais. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2995

*Dedico esta tese aos meus pais (Antônio e Auristela),
irmãos (Alessandra, Andressa e Anderson) e, em especial,
ao meu querido esposo Silvio Alex e minhas queridas
filhas Laura Beatriz e Ana Luiza.*

***“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa
ignorância”. (John F. Kennedy)***

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

**PRODUÇÃO, FRACIONAMENTO E DESACIDIFICAÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Andréia de Andrade Mancio

ABRIL/2015

Orientadores: Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho, investigou-se as seguintes etapas: (1) etapa de produção dos biocombustíveis via craqueamento térmico catalítico; (2) etapa de fracionamento dos biocombustíveis e (3) etapa de tratamento dos biocombustíveis através da aplicação da extração líquido-líquido e da adsorção como alternativas a desacidificação dos biocombustíveis. Os resultados da etapa de produção de biocombustíveis mostram que a conversão variou de 86 a 97%. O rendimento em PLO aumentou de 41 a 76% e as propriedades físico-químicas como o NAT, diminuíram com o aumento da porcentagem de catalisador. Os resultados de GC-MS mostram que o aumento da porcentagem de catalisador promove um aumento no teor de hidrocarbonetos e diminuição de compostos oxigenados no PLO. As olefinas foram as principais classes de hidrocarbonetos presentes no PLO. O fracionamento do PLO mostrou que a principal fração destilada é a fração de diesel pesado seguida do diesel leve, atingindo rendimento máximo de 36,37 e 30,51%, respectivamente. Em relação à etapa de desacidificação por extração líquido-líquido, os resultados mostram que o aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição na razão de partição do ácido. O álcool metílico foi o único solvente que apresentou aumento na sua capacidade de remoção de AGL com o aumento da temperatura. Em relação à desacidificação das frações destiladas por

adsorção, os resultados indicam que as lamas vermelhas ativadas quimicamente com 0,25, 1 e 2 M HCl apresentam alto potencial para aplicações nos processos adsorptivos de AGL, uma vez que o q_t destes adsorventes foi superior a 2000 mg/g.

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

PRODUCTION, FRACTIONATION AND DEACIDIFICATION OF
BIOFUELS OBTAINED VIA THERMAL CATALYTIC CRACKING OF
VEGETABLE OILS

Andréia de Andrade Mancio

April/2015

Advisor: Prof. Dr.-Ing. Nélcio Teixeira Machado

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work, we investigated the following steps: (1) production step of biofuels via catalytic thermal cracking; (2) fractionation step of the biofuels and (3) treating step of the biofuels by applying the liquid-liquid extraction and adsorption as alternatives deacidification of biofuels. The results of biofuel production step show that conversion varied from 86 to 97%. The yield in OLP increased from 41 to 76%, and the physico-chemical properties such as TAN, decreased with increasing percentage of catalyst. The GC-MS results show that increasing the percentage catalyst promotes an increase in the content of hydrocarbons and reduction of oxygenates in the OLP. The olefins are the main classes of hydrocarbons present in the OLP. The OLP fractionation showed that the major distilled fraction is heavy diesel fraction followed by light diesel, reaching a maximum yield of 36.37 and 30.51%, respectively. In relation to the deacidification step by liquid-liquid extraction, the results show that increasing the concentration of water in the solvent causes a decrease in the partition ratio of acid. The methyl alcohol was the only solvent showed an increase in their FFA removal capacity with increasing temperature. Regarding the deacidification of distilled fractions by adsorption, the results indicate that the red mud chemically activated with 0.25, 1 and 2M HCl show a high potential for application in adsorptive processes of FFA, since q_t these adsorbents was greater than 2000 mg/g.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	27
1.1 INTRODUÇÃO	28
1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE	32
CAPÍTULO 2	
<i>Craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais</i>	34
2.1 OBJETIVOS	35
2.1.1 OBJETIVO GERAL	35
2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
2.2. ESTADO DA ARTE	36
2.2.1 MATÉRIAS PRIMAS TRIGLICERÍDICAS	36
2.2.2 CRAQUEAMENTO/PIRÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS	38
2.2.2.1 Craqueamento térmico	42
2.2.2.2 Craqueamento térmico catalítico	45
2.2.2.2.1 Processo de craqueamento térmico catalítico.....	45
2.2.2.2.1 Química de craqueamento térmico catalítico.....	53
2.2.2.2.2 Carbonato de sódio como catalisador no craqueamento térmico catalítico....	55
2.2.3 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO PLO.....	57
2.3 REFERÊNCIAS	62
CAPÍTULO 3	
<i>Effect of Catalyst Percentage on the Quality of Biofuels Produced by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil in Pilot Scale</i>	68
3.1 INTRODUCTION	71
3.2 MATERIALS AND METHODS	76
3.2.1 Crude palm oil	76
3.2.2 Catalyst	76
3.2.3 Catalyst Characterization	76
3.2.3.1 X-Ray diffraction.....	76
3.2.3.2 X-Ray Fluorescence Spectroscopy.....	76
3.2.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	76
3.2.3.4 Energy Dispersive X-ray Spectrometry	77
3.2.4 Experimental Apparatus and Procedures	77

3.2.5 Overall Material Balance	78
3.2.6 Characterization of Organic Liquid Products	79
3.2.6.1 Physical-Chemical Characterization of Organic Liquid Products.....	79
3.2.6.2 Chemical Derivatization of Fatty Acids.....	79
3.2.6.3 GC-MS Analysis of Liquid Organic Product.....	80
3.3 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	81
3.3.1 Catalyst Characterization	81
3.3.1.1 X-Ray Diffraction.....	81
3.3.1.2 X-Ray Fluorescence Spectroscopy.....	82
3.3.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	82
3.3.2 Process Parameters of Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil	82
3.3.3 Overall Material Balance of Thermal Catalytic-Cracking of Palm Oil	84
3.3.4 Physical and chemical characterization of OLPs	86
3.3.4.1 Influence of Catalyst Percentage on Physical and Transport Properties of OLP.....	86
3.3.4.2 Influence of Catalyst Percentage on Physical-Chemical Properties of OLP.....	88
3.3.4.3 Influence of Catalyst Content on the Chemical Composition of OLP.....	89
3.4 CONCLUSIONS.....	102
3.5 ACKNOWLEDGMENT	104
3.6 REFERENCES.....	105
CAPÍTULO 4	
<i>Fracionamento de PLO</i>	113
4.1 OBJETIVOS.....	114
4.1.1 OBJETIVO GERAL	114
4.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	114
4.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	115
4.2.1 REFINO DE PETRÓLEO	115
4.2.2 HIDROCARBONETOS	117
4.2.2.1 Parafinas.....	118
4.2.2.2 Olefinas.....	118
4.2.2.3 Naftênicos.....	118
4.2.2.4 Aromáticos	119
4.2.3 NÃO HIDROCARBONETOS	120

4.2.4	CURVA DO PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO.....	120
4.2.5	PROPRIEDADES BÁSICAS DE ALGUNS DERIVADOS DE PETRÓLEO.....	122
4.2.5.1	Gasolina.....	122
4.2.5.2	Querosene de aviação.....	124
4.2.5.3	Diesel.....	126
4.2.6	DESTILAÇÃO.....	129
4.2.6.1	Destilação em equilíbrio ou flash.....	129
4.2.6.2	Destilação simples em batelada ou diferencial.....	130
4.2.6.3	Destilação simples por arraste a vapor.....	130
4.2.6.4	Destilação fracionada.....	130
4.3	ESTADO DA ARTE.....	133
4.3.1	FRACIONAMENTO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	133
4.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	138
4.4.1	MATÉRIA PRIMA.....	138
4.4.2	DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	139
4.4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	140
4.4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	141
4.4.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	141
4.4.5.1	Derivatização Química.....	141
4.4.5.2	Análise de CG-EM.....	142
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	143
4.5.1	BALANÇO DE MASSA.....	143
4.5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	146
4.5.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS.....	150
4.6	CONCLUSÃO.....	159
4.7	REFERÊNCIAS.....	160
CAPÍTULO 5		
	<i>Desacidificação por extração líquido-líquido.....</i>	162
5.1	OBJETIVOS.....	163
5.1.1	OBJETIVO GERAL.....	163

5.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	163
5.2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	164
5.2.1	DEFINIÇÕES	164
5.2.2	PROPRIEDADES DESEJÁVEIS DOS SOLVENTES	166
5.2.3	EXTRAÇÃO PADRÃO	168
5.3	ESTADO DA ARTE	171
5.3.1	DESACIDIFICAÇÃO DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS	171
5.3.2	TRATAMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	172
5.3.3	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA A DESACIDIFICAÇÃO....	176
5.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	179
5.4.1	MATÉRIA PRIMA	179
5.4.2	VARIÁVEIS DE PROCESSO INVESTIGADAS.....	179
5.4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	181
5.4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS CORRENTES DE PROCESSO.....	183
5.4.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RAFINADOS.....	183
5.4.5.1	Derivatização Química.....	183
5.4.5.2	Análise de CG-EM.....	184
5.4.6	DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS	184
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	186
5.5.1	CARACATERIZAÇÃO DOS PLOS	186
5.5.2	SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL METÍLICO + ÁGUA.....	186
5.5.3	SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL ETÍLICO + ÁGUA	190
5.5.4	SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL ISOPROPÍLICO + ÁGUA.....	194
5.5.5	EFEITO DO TIPO DE SOLVENTE SELECIONADO	197
5.5.6	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	199
5.6	CONCLUSÃO	211
5.7	REFERÊNCIAS	213
CAPÍTULO 6		
	<i>Desacidificação por adsorção</i>	<i>215</i>
6.1	OBJETIVOS.....	216
6.1.1	OBJETIVO GERAL	216
6.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	216

6.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	217
6.2.1 ADSORÇÃO	217
6.2.2 TIPOS DE ADSORÇÃO	218
6.2.3 ADSORVENTES	220
6.2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO	222
6.2.5 ADSORÇÃO LÍQUIDA	224
6.2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA	225
6.3 ESTADO DA ARTE	228
6.3.1 ADSORÇÃO APLICADA A DESACIDIFICAÇÃO	228
6.4 MATERIAL E MÉTODOS	232
6.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO	232
6.4.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	232
6.4.2.1 Alumina ativada	233
6.4.2.2 Lama vermelha	233
6.4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	235
6.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	236
6.4.3.2 Análise Textural	236
6.4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	236
6.4.4.1 Efeito da alimentação	237
6.4.4.2 Efeito dos adsorventes	237
6.4.4.3 Efeito do teor de ácidos graxos livres na alimentação	237
6.4.4.4 Efeito da porcentagem de adsorvente	237
6.4.4.5 Efeito da temperatura de ativação	238
6.4.4.6 Efeito da concentração da solução de ativação química	238
6.4.4.7 Cinética de adsorção	238
6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	240
6.5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	240
6.5.1.1 Microscopia eletrônica	240
6.5.1.1.1 Alumina ativada	240
6.5.1.1.2 Lama vermelha	240
6.5.1.2 Análise Textural	243
6.5.2 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	245
6.5.2.1 Alumina ativada	245

6.5.2.2	Lama vermelha ativada a 400°C.....	247
6.5.2.3	Lama vermelha ativada a 600°C.....	251
6.5.2.4	Lama vermelha ativada com 0,25M HCl.....	254
6.5.2.5	Lama vermelha ativada com 1M HCl.....	256
6.5.2.5	Lama vermelha ativada com 2M HCl.....	259
6.6	CONCLUSÃO.....	263
6.7	REFERÊNCIAS.....	265
	ANEXOS.....	269
	ANEXO A.....	270
	ANEXO B.....	283
	ANEXO C.....	295
	ANEXO D.....	319

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 – Panorama geral da tese.....	33
Figura 2. 1 – Rota de reação para o craqueamento de óleos vegetais.	41
Figura 2. 2 – Decomposição de triglicerídeos.	44
Figura 2. 3 - Fluxograma para a produção de biocombustíveis a partir do craqueamento térmico catalítico de óleo vegetal.	46
Figure 3. 1 - View of Thermal Catalytic Cracking Pilot Plant.	77
Figure 3. 3 - X-Ray diffraction of the catalyst sodium carbonate (Na_2CO_3). Nt represent the compound Natrite and SCH the compound Sodium Carbonate Hydrate.	81
Figure 3. 4 - Scanning Electron Microscopy of <i>Sodium Carbonate</i> (Na_2CO_3).	82
Figure 3. 5 - Initial cracking temperature as a function of catalyst content (Na_2CO_3). ..	83
Figure 3. 10 - Distribution of hydrocarbons and oxygenated compounds presents in OLP as a function of catalyst content.	96
Figure 3. 12 - Distribution of hydrocarbons classes present in OLP as a function of catalyst content.	98
Figure 3. 13 – <i>Carboxylic Acids</i> present in OLP as a function of catalyst content.	100
Figure 3. 14 – Distribution of oxygenated compounds present in OLP as a function of catalyst content.	101
Figura 4. 1 – Curva PEV do óleo bruto na torre de destilação atmosférica.	121
Figura 4. 2 - Diagrama esquemático e nomenclatura para uma destilação contínua simples.	131
Figura 4. 3 – Aparato experimental de destilação fracionada.	139
Figura 4. 4 – Efeito da porcentagem de catalisador sobre o rendimento das frações destiladas a partir do PLO.	144
Figura 4. 5 – Efeito da porcentagem de catalisador sobre a seletividades das frações destiladas a partir do PLO.	145
Figura 4. 6 – Distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas frações destiladas (diesel pesado) <i>versus</i> a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.	155
Figura 4. 7 – Distribuição das classes de hidrocarbonetos presentes nas frações destiladas (diesel pesado) <i>versus</i> a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.	156

Figura 4. 8 – Distribuição de compostos oxigenados presentes nas frações destiladas (diesel pesado) <i>versus</i> a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.....	158
Figura 5. 1 – Extração de (a) fluxo cruzado e (b) em contracorrente.....	166
Figura 5. 2 – Extração padrão em contracorrente.....	169
Figura 5. 3 – Formação de duas fases durante o período de repouso do processo de desacidificação por extração líquido-líquido.....	182
Figura 5. 4 – Fase extrato e fase refinado obtida no processo de desacidificação.	182
Figura 5. 5 – Razão de partição em função do teor de água (álcool metílico + água). 188	
Figura 5. 6 – Razão de partição dos AGL <i>versus</i> teor de água para diferentes temperaturas (álcool metílico + água).	190
Figura 5. 7 – Razão de partição em função do teor de água (álcool etílico + água). ..	192
Figura 5. 8 – Razão de partição <i>versus</i> teor de água para diferentes temperaturas (álcool etílico + água).	193
Figura 5. 9 – Razão de partição em função do teor de água (álcool isopropílico + água).	195
Figura 5. 10 – Razão de partição <i>versus</i> teor de água para diferentes temperaturas (álcool isopropílico + água).	197
Figura 5. 11 – Razão de partição <i>versus</i> teor de água para diferentes solventes a 25°C.	198
Figura 5. 12 – Razão de partição <i>versus</i> teor de água para diferentes solventes a 35°C.	199
Figura 5. 13 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas fases refinados.	206
Figura 5. 14 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas fases extratos.	207
Figura 5. 15 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados presentes nas fases refinados.	208

Figura 5. 16 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados presentes nas fases extratos.	208
Figura 5. 17 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) presentes nas fases refinados.	209
Figura 5. 18 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) presentes nas fases extrato.	210
Figura 6. 1 – Adsorção em batelada em tanque agitado.	223
Figura 6. 2 – Secagem da lama vermelha em estufa.	233
Figura 6. 3 – Moinho de bolas.	234
Figura 6. 4 – Forno para ativação térmica.	234
Figura 6. 5 – Antes e depois da centrifugação com 0,25 M HCl.	235
Figura 6. 6 – Microscopia eletrônica de varredura para alumina ativada a 450°C.	240
Figura 6. 7 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha seca.	241
Figura 6. 8 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada termicamente a 400°C.	241
Figura 6. 9 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada termicamente a 600°C.	242
Figura 6. 10 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.	242
Figura 6. 11 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.	242
Figura 6. 12 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel pesado com alumina ativada como adsorvente: <i>efeito da concentração inicial de AGL</i>	246
Figura 6. 13 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel leve com lama vermelha ativada termicamente a 400°C como adsorvente: <i>efeito da concentração inicial de AGL</i>	248
Figura 6. 14 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel leve com lama vermelha ativada termicamente a 600°C como adsorvente: <i>efeito da concentração inicial de AGL</i>	251

Figura 6. 15 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl como adsorvente: <i>efeito da porcentagem de adsorvente</i> .	254
Figura 6. 16 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl como adsorvente: <i>efeito da porcentagem de adsorvente</i> .	257
Figura 6. 17 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl como adsorvente: <i>efeito da porcentagem de adsorvente</i> .	260
Figure A. 1 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	270
Figure A. 2 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	274
Figure A. 3 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	277
Figure A. 4 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	280
Figura B. 1 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).	283
Figura B. 2 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).	286
Figura B. 3 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).	289
Figura B. 4 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).	292
Figura C. 1 - Cromatogramas da fase refinado obtidos após a extração líquido-líquido com diferentes teores de água no solvente combinado.	299
Figura C. 2 - Cromatogramas da fase extrato obtidos após a extração líquido-líquido com diferentes teores de água no solvente combinado.	312
Figura D. 1 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em alumina ativada a 450°C.	319
Figura D. 2 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em em alumina ativada a 450°C.	319

Figura D. 3 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 400°C.	320
Figura D. 4 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 400°C.	320
Figura D. 5 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 600°C.	321
Figura D. 6 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 600°C.	321
Figura D. 7 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.	322
Figura D. 8 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.	322
Figura D. 9 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl.	323
Figura D. 10 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl.	323
Figura D. 11 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.....	324
Figura D. 12 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.	324

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Índice de acidez dos produtos obtidos no processo de craqueamento.....	39
Tabela 2. 2 – Distribuição dos produtos da pirólise catalítica de óleo de soja ^a	50
Tabela 2. 3 – Influência do tipo de catalisador sobre o craqueamento do óleo de canola.	52
Tabela 2. 4 – Influência da porcentagem de catalisador no processo de craqueamento.	53
Table 3. 1 - X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Sodium Carbonate (Na ₂ CO ₃).	82
Table 3. 2 - Process parameters for all thermal catalytic cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst.	83
Table 3. 3 - <i>Conversion and Yield</i> of reaction products for the thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using <i>Sodium Carbonate</i> as catalyst.....	84
Table 3. 4 - Physical-chemical properties of Organic Liquid Products produced by thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using <i>Sodium Carbonate</i> as catalyst.	86
Table 3. 5 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) <i>Sodium Carbonate</i> at 450°C and 1 atm.	90
Table 3. 6 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) <i>Sodium Carbonate</i> at 450°C and 1 atm.	91
Table 3. 7 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) <i>Sodium Carbonate</i> at 450°C and 1 atm.	92
Table 3. 8 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) <i>Sodium Carbonate</i> at 450°C and 1 atm.	93
Table 3. 9 - Chemical composition of hydrocarbons present in OLP as a function of catalyst (Na ₂ CO ₃) content.....	94
Tabela 4. 1 – Frações típicas do petróleo.	116
Tabela 4. 2 – Especificações para a gasolina.....	123
Tabela 4. 3 – Composição do QAV.....	124

Tabela 4. 4 – Especificações para o Querosene de Aviação.....	125
Tabela 4. 5 – Composição do óleo diesel.	127
Tabela 4. 6 - Especificações para o óleo diesel de uso rodoviário.	128
Tabela 4. 7 – Índice de acidez de biocombustíveis brutos e suas frações destiladas obtidos por craqueamento térmico catalítico com diferentes quantidades de bauxita calcinada.	135
Tabela 4. 8 – Comparação das principais propriedades físico-químicas para o diesel verde.	137
Tabela 4. 9 – Frações típicas do petróleo.	138
Tabela 4. 10 – Métodos de ensaio empregados na caracterização das frações destiladas.	141
Tabela 4. 11 – Distribuição global dos produtos do fracionamento do PLO obtido por craqueamento térmico catalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na ₂ CO ₃	143
Tabela 4. 12 – Seletividade das frações destiladas oriundas do PLO em função de diferentes porcentagens de catalisador (Na ₂ CO).	145
Tabela 4. 13 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.	147
Tabela 4. 14 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.	147
Tabela 4. 15 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.	148
Tabela 4. 16 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.	148
Tabela 4. 17 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).....	151
Tabela 4. 18 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).....	152

Tabela 4. 19 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).....	153
Tabela 4. 20 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).....	154
Tabela 4. 21 – Composição química de hidrocarbonetos presentes nas frações de diesel pesado (305-400°C).....	157
Tabela 5. 1 – Teor de água presente no solventes combinados estabelecido para cada experimento.	180
Tabela 5. 2 – Valores de índice de acidez referente aos produtos líquidos orgânicos empregados na desacidificação por extração líquido-líquido.....	181
Tabela 5. 3 – Análises físico-químicas e seus respectivos métodos de análises.	183
Tabela 5. 4 – Propriedades físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos empregados no processo de desacidificação por extração líquido-líquido.....	186
Tabela 5. 5 – Valores de índice de acidez e porcentagem de ácidos removidos para diferentes teores de água no solvente combinado (metanol + água) a 25°C.....	187
Tabela 5. 6 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool metílico + água) a 25 e 35°C.....	189
Tabela 5. 7 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool etílico + água) a 25°C.....	191
Tabela 5. 8 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool etílico + água) a 25 e 35°C.....	193
Tabela 5. 9 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) a 25°C.....	194
Tabela 5. 10 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) a 25 e 35°C.....	196
Tabela 5. 11 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no PLO ₄ com elevada acidez.....	200
Tabela 5. 12 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 1.	201
Tabela 5. 14 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 3.	203

Tabela 5. 15 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 4.	204
Tabela 5. 16 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 5.	205
Tabela 6. 1 – Caracterização da capacidade do adsorvente medido em um reator agitado de branqueamento. Testes de adsorção realizada utilizando biodiesel preparado a partir de óleo de frango.	231
Tabela 6. 2 – Adsorventes empregados na adsorção de ácidos graxos livres presentes nos biocombustíveis.	232
Tabela 6. 3 – Propriedades texturais dos adsorventes.	243
Tabela 6. 4 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: alumina ativada).	247
Tabela 6. 5 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: lama vermelha ativada termicamente a 400°C).	250
Tabela 6. 6 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: lama vermelha ativada termicamente a 600°C).	253
Tabela 6. 7 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl).	256
Tabela 6. 8 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl).	259
Tabela 6. 9 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl).	261
Table A. 1 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal-catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	271
Table A. 2 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal	

catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	275
Table A. 3 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	278
Table A. 4 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.	281
Tabela B. 1 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).	284
Tabela B. 2 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).....	287
Tabela B. 3 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).....	290
Tabela B. 4 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).....	293
Tabela C. 1 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.5.	295
Tabela C. 2 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.6.	296
Tabela C. 3 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.8.	297

Tabela C. 4 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.10.	298
Tabela C. 5 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no PLO com elevada acidez.	300
Tabela C. 6 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 1.	302
Tabela C. 7 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 2.	304
Tabela C. 8 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 3.	306
Tabela C. 9 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 4.	308
Tabela C. 10 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 5.	310
Tabela C. 11 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 1.....	313
Tabela C. 12 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 2.....	315
Tabela C. 13 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 3.....	316
Tabela C. 14 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 4.....	317
Tabela C. 15 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 5.....	318

LISTA DE NOMENCLATURA

AGL – Ácidos Graxos Livres
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS – American Oil Chemists' Society
ASTM – American Society for Testing and Materials
BET - Braunauer, Emmet e Teller
CFC – Craqueamento Fluido Catalítico
FCC – Fluid Catalytic Cracking
FFA – Free Fatty Acid
FT-IR – Fourier transform infrared spectroscopy
GC-MS – Gas chromatography–mass spectrometry
GC –FID - Gas chromatography-Flame Ionization Detector
K^{''} – Razão de partição
LV – Lama Vermelha
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NAT – Número de Ácidos Totais
Nt - Natrite
OLP-Oganic Liquid Product
PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro
PLO – Produto Líquido Orgânico
QAV – Querosene de Aviação
SCH - Sodium Carbonate Hydrate
SEM – Scanning Electron Microscopy
TAN – Total Acid Number
XRF – X-Ray Fluorescence
TD – Temperatura de Destilação

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia nunca foi tão alto em todo o mundo como é hoje, devido ao modo de vida e o fato de que a população mundial está aumentando. Uma das principais áreas de consumo de energia é o setor de transportes, constituindo cerca de um quinto do valor total. Como a população mundial cresce e os meios de transporte tornam-se mais facilmente disponíveis, é certo que a necessidade de combustíveis será maior no futuro (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Enquanto a demanda por energia cresce significativamente, o desafio mais importante que deve ser enfrentado é a redução do aquecimento global. Atualmente, a maioria dos combustíveis e da energia procede de recursos energéticos fósseis. No entanto, o desenvolvimento econômico de países como China, Índia, Japão e EUA, aliado ao aumento do consumo generalizado e esgotamento dos recursos fósseis, resultando no aumento do preço do petróleo e seus derivados, estão se tornando importantes forças no que tange ao incentivo de pesquisas por novas matérias primas, como alternativas ao petróleo, para atender à crescente demanda por energia (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

Intensa investigação está sendo realizada na área de energia a fim de encontrar os combustíveis alternativos para substituir a gasolina e o diesel. A solução ideal seria uma alternativa que fosse equivalente aos combustíveis convencionais, mas um combustível que fosse sustentável e que diminuísse a emissão de CO₂ e, assim, reduzisse o impacto ambiental realizado pelo homem (MORTENSEN *et al.*, 2011). Na tentativa de encontrar uma solução para o futuro, tem-se proposto um sistema semelhante ao de uma refinaria de petróleo chamado “biorrefinaria” (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

Diante do potencial nacional em termos de biomassa, o Brasil apresenta excelentes perspectivas no que tange a inserção do conceito de biorrefinaria aos setores industriais que envolvem a produção de energia, integrando processos de conversão de biomassa e equipamentos capazes de produzir biocombustíveis, energia e novos produtos químicos dos mais variados tipos. As biorrefinarias industriais têm sido identificadas como a via mais promissora para o desenvolvimento e crescimento de um novo setor industrial, que se caracterizam pela utilização e transformação de forma sustentável dos recursos naturais locais.

A biomassa é um dos poucos recursos que apresenta elevado potencial para atender aos desafios da energia sustentável e verde. Felizmente, a capacidade de produção mundial para a produção de biomassa renovável e sustentável é enorme e, portanto, ultrapassa a atual e previsível demanda por energia (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

As matérias primas proveniente de biomassa podem ser agrupadas em duas grandes categorias: culturas oleaginosas e carboidratos. A energia pode ser aproveitada a partir destas fontes de biomassa por métodos biológicos, físico, químico e térmico. Para biomassas como óleos vegetais e gorduras animais, métodos de conversão termoquímicos são os preferidos e, são as matérias primas mais fáceis de serem convertidas em combustíveis líquidos devido à sua elevada densidade de energia e baixo teor de oxigênio.

A conversão termoquímica (combustão direta, gaseificação, liquefação, carbonização, etc.) representa um dos métodos mais comuns e convenientes de aproveitamento da energia a partir da biomassa. Processos de liquefação, como é o caso da pirólise, necessitam de menor temperatura e geram um produto líquido, o qual pode ser facilmente armazenado e transportado. Devido a essas vantagens, é cada vez mais evidente que os produtos líquidos oferecem mais potencial do que os produtos gasosos em relação à produção de produtos de base biológica. Isso se reflete no rápido desenvolvimento desses processos e na grande quantidade de pesquisas nesta área (MAHER; BRESSLER, 2007).

Devido à possibilidade de produção de grande variedade de produtos (líquido, gás e sólido) através das reações de pirólise a alta temperatura, muitos pesquisadores têm estudado a pirólise/craqueamento de óleos vegetais para obter produtos similares a combustíveis sobre diferentes condições de reação com e sem catalisador (DANDIK & AKSOY, 1998).

O processamento de biocombustíveis derivados de triglicerídeos por craqueamento térmico catalítico é uma das soluções tecnológicas promissoras para ajudar a atender a futura demanda de energia. Os combustíveis renováveis que são produzidos a partir do craqueamento térmico catalítico de triglicerídeos possuem propriedades químicas e físicas semelhantes aos combustíveis à base de petróleo. Desta forma, a tecnologia catalítica desempenha um papel importante em diferentes processos

de conversão em uma biorrefinaria para a produção de biocombustíveis líquidos bem como os biocombustíveis gasosos.

Geralmente, os óleos refinados são mais adequados para os processos de produção de biocombustíveis de primeira geração, enquanto que, os óleos não refinados e os óleos usados são matérias primas mais adequadas para os processos de craqueamento térmico catalítico. O uso destes métodos permite que triglicerídeos, AGL e materiais não saponificáveis que constituem os óleos residuais e óleos não refinados sejam convertidos em hidrocarbonetos mais compatíveis com a gasolina e diesel de petróleo. Além disso, as pesquisas envolvendo o processo de craqueamento térmico catalítico para converter triglicerídeos em biocombustíveis vêm empregando os mesmos catalisadores que são utilizados nas refinarias de petróleo (YAN *et al.*, 2012).

Os biocombustíveis produzidos através de craqueamento térmico catalítico não estão isentos de problemas de produção, pois, normalmente, são constituídos por compostos oxigenados, principalmente, ácidos carboxílicos que são diretamente responsáveis por sua acidez e corrosividade. De acordo com Silva *et al.* (2013) a corrosão diminui a vida útil e o desempenho do equipamento, resultando em perdas econômicas diretas e indiretas. Portanto, a presença de compostos oxigenados nos biocombustíveis é uma desvantagem que pode dificultar a sua utilização, tanto no que diz respeito ao seu armazenamento e distribuição como as suas propriedades de combustão em motores (YAN *et al.*, 2012).

Em vista de sua estrutura molecular e grupos funcionais, e usando os processos químicos existentes de referência, tais como hidrodessulfurização, craqueamento térmico catalítico e a reforma a vapor do gás natural, várias tecnologias de melhoramento genérico do PLO foram desenvolvidos, incluindo hidrogenação, craqueamento, esterificação, emulsificação, reforma a vapor (WANG, 2013), destilação fracionada a 1atm e a vácuo, tecnologia de destilação molecular, extração por solventes, cromatografia de coluna, adsorção, entre outros.

De acordo com a revisão da literatura da área é fundamental submeter o PLO e/ou suas frações destiladas a pelo menos uma das muitas tecnologias de melhoramento existentes, visando a elevação da qualidade através do enriquecimento de compostos de uma mesma família ou a remoção de compostos indesejáveis.

Neste contexto, o presente trabalho de tese tem como principais objetivos produzir biocombustíveis via craqueamento térmico catalítico de óleo de palma e,

investigar a aplicação de três processos de separação (destilação, extração líquido-líquido e adsorção) sobre os biocombustíveis visando melhorar a sua qualidade.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O presente trabalho foi organizado em capítulos, os quais são referentes aos diferentes assuntos abordados e são apresentados da seguinte forma:

O Capítulo 1 é constituído pela introdução geral, motivação e organização da tese onde são abordados vários aspectos relacionados à justificativa para: (1) a pesquisa do craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais como rota tecnológica de produção de biocombustíveis; (2) para a aplicação da destilação como técnica de fracionamento dos biocombustíveis brutos para obter frações destiladas semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo; (3) aplicação da extração líquido-líquido como técnica de desacidificação de biocombustíveis brutos, bem como de suas frações destiladas e (4) aplicação da adsorção como técnica de desacidificação de biocombustíveis brutos, bem como de suas frações destiladas.

No Capítulo 2, tem-se uma introdução específica, os objetivos, o estado da arte e as referências sobre a rota tecnológica de craqueamento térmico e térmico catalítico de óleos vegetais, os quais deram o suporte técnico-científico para o desenvolvimento do Capítulo 3.

O Capítulo 3 consiste da agregação de um artigo científico sobre temática abordada no Capítulo 2 (rota tecnológica de craqueamento térmico e térmico catalítico de óleos vegetais).

No Capítulo 4, tem-se uma introdução específica, os objetivos, os fundamentos teóricos, o estado da arte, material e métodos, resultados e discussão, conclusão e as referências referentes ao fracionamento de Produto Líquido Orgânico (PLO).

O Capítulo 5 compreende uma introdução específica, os objetivos, os fundamentos teóricos, o estado da arte, material e métodos, resultados e discussão, conclusão e as referências referentes à desacidificação por extração líquido-líquido.

O Capítulo 6 consiste de uma introdução específica, os objetivos, os fundamentos teóricos, o estado da arte, material e métodos, resultados e discussão, conclusão e as referências referentes à desacidificação por adsorção.

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma com o panorama geral do trabalho que foi desenvolvido nesta tese. Os principais blocos destacados no fluxograma são relacionados a seus respectivos capítulos dentro da organização da tese.

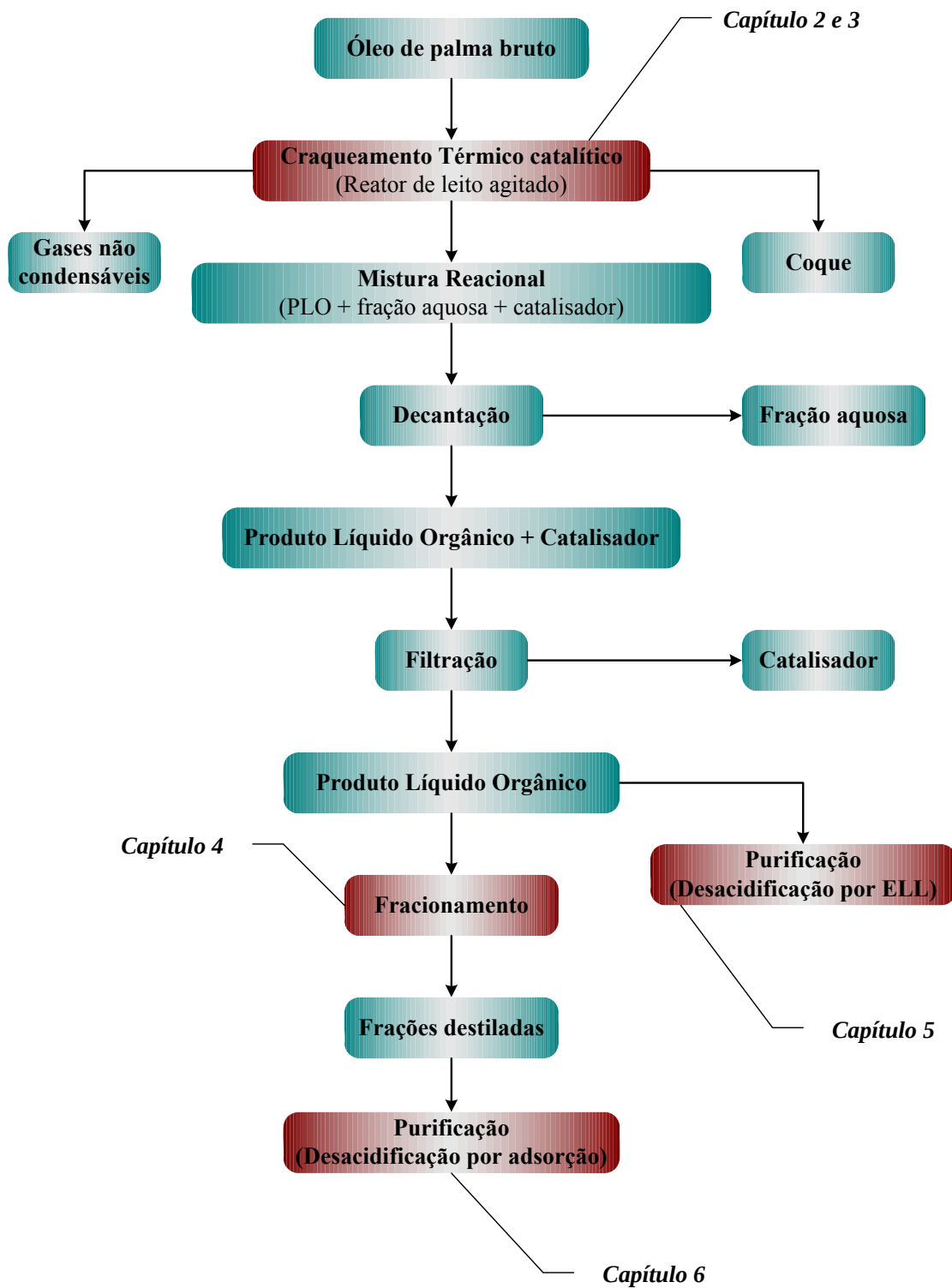


Figura 1. 1 – Panorama geral da tese.

Capítulo 2

Craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais

2.1 OBJETIVOS

2.1.1 OBJETIVO GERAL

Este capítulo tem como objetivo principal fornecer o suporte científico através do *Estado da Arte* sobre a rota tecnológica de craqueamento térmico e térmico catalítico de biomassa triglicerídica. Esse suporte foi importante para o desenvolvimento da parte experimental e para a interpretação dos resultados obtidos, os quais são abordados no Capítulo 3.

2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nesta seção, são apresentados os objetivos específicos que devem ser alcançados com a abordagem proposta nos capítulos 2 e 3.

- ✓ Determinar a conversão catalítica do óleo de palma bruto em Produto Líquido Orgânico (PLO) empregando um reator de leito agitado e carbonato de sódio como catalisador
- ✓ Avaliar a influência da porcentagem de catalisador (Na_2CO_3) sobre o rendimento e a qualidade do PLO produzido por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma bruto;
- ✓ Avaliar a influência da porcentagem de catalisador (Na_2CO_3) sobre a distribuição de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados presentes no PLO;
- ✓ Obter PLOs com valores de índice de acidez menores do que os relatados na literatura.

2.2 ESTADO DA ARTE

2.2.1 MATÉRIAS PRIMAS TRIGLICERÍDICAS

A biomassa é um recurso naturalmente abundante e uma matéria prima potencial como fonte de energia renovável, abrangendo a matérias naturais de origem vegetal e animal (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1999). Neste contexto, incluem-se também os materiais lignocelulósicos como fibras naturais e materiais derivados (MAHER & BRESSLER, 2007).

É possível dividir as fontes de biomassa para a produção de combustível em dois grandes grupos principais: lignoceluloses e triglicerídeos (WIGGERS *et al.*, 2013). As frações líquidas obtidas da conversão térmica e/ou catalítica de ambas são chamadas de bio-óleo, mas os produtos apresentam diferenças em suas propriedades físicas e composição química (WIGGERS *et al.*, 2013).

Os óleos vegetais são constituídos quase que completamente por triglicerídeos (geralmente superior a 95%), seguidos por diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres (AGL) e outros componentes minoritários. Os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos do álcool triídrico (glicerol) e contêm três cadeias acila em cada molécula, geralmente a partir de dois ou três tipos de ácido (GUNSTONE, 2004).

Materiais contendo triglicerídeos (TAG) naturais podem ser utilizados como combustíveis líquidos de transporte *in natura* ou depois de ter sido submetido a um processo de transformação adequado (BUZETZKI *et al.*, 2011a), como transesterificação, pirólise, entre outros. Os triglicerídeos podem ser pirolisados/craqueados para produzir combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos semelhantes a uma fração de produtos petroquímicos e destilados de petróleo (GRABOSKI & McCORMICK, 1998).

Fontes de óleos e gorduras incluem uma grande variedade de matérias primas de origem animal e vegetal. Os óleos de soja, palma, canola e girassol são os mais importantes em termos de produção mundial. No entanto, outras fontes de óleos vegetais para a conversão de biocombustível pode ser encontrada em resíduos de diferentes setores, como a indústria de alimentos e resíduos animais. Outra fonte de triglicerídeos são as algas (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012). Grandes quantidades de resíduos estão disponíveis em todo o mundo, especialmente nos países

desenvolvidos (CHHETRI; WATTS; ISLAM, 2008), embora não em quantidade suficiente para substituir completamente o petróleo bruto (IGLESIAS & MORALES, 2012).

Os resíduos de origem vegetal e animal são opções mais econômicas para produzir biocombustíveis e a sua transformação em combustíveis não promove concorrência com outros setores importantes (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012), pois devido ao elevado custo de óleos vegetais refinados, os resíduos e óleos não refinados são ideais para a produção de biocombustíveis como o óleo de fritura residual, caixa de gordura e a matéria prima do óleo. Infelizmente, estes óleos baratos contêm concentrações relativamente elevadas de impurezas que incluem AGL, água, bio-gel, matéria insaponificável, partículas sólidas, etc. Geralmente, estes componentes presentes no óleo são considerados venenosos para catalisadores de transesterificação. Por exemplo, têm-se relatos na literatura de que o conteúdo de AGL no óleo vegetal bruto, gordura residual de restaurante, gordura animal e caixa de gordura varia de 0,3 a 0,7, de 2 a 7, de 5 a 30 e de 40 a 100%, respectivamente (GERPEN *et al.*, 2004). Estas impurezas podem causar graves problemas em tecnologias atuais, tais como a redução de atividade do catalisador, quando o KOH e NaOH são empregados como catalisadores. Assim, estes óleos de origem barata são tipicamente mais adequados para biocombustíveis gerados através de processos como o craqueamento térmico catalítico (YAN *et al.*, 2012).

As vantagens do uso de óleos vegetais como matéria prima para a produção de biocombustíveis incluem: (a) a sua natureza líquida, a qual é conveniente para transporte e processamento (KARAOSMANOGLU, 1999); (b) sua estrutura molecular e alto conteúdo de energia (KNOTHE *et al.*, 1997), que é cerca de 90% do óleo diesel (KARAOSMANOGLU, 1999); (c) suas propriedades adequadas (conteúdo de enxofre, nitrogênio e metais negligenciáveis) (MEHER; VIDYA; NAIK, 2006) e (d) baixo conteúdo de oxigênio (HUBER & CORMA, 2007). Além dessas vantagens, os triglicerídeos são mais fáceis de serem transformados em combustíveis líquidos de transporte do que a biomassa constituída de lignoceluloses (MEHER; VIDYA; NAIK, 2006).

2.2.2 CRAQUEAMENTO/PIRÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS

Os óleos vegetais e gorduras animais têm sido sugeridos como fontes importantes para a produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos úteis devido a suas propriedades adequadas, principalmente, em relação às quantidades mínimas de enxofre, nitrogênio e metais pesados (HUA *et al.*, 2008).

Uma das formas mais promissoras para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos a partir de culturas oleaginosas é a pirólise, também conhecida como craqueamento. A pirólise de culturas oleaginosas está sendo estudada em diferentes condições reacionais na presença e ausência de catalisador para obtenção de produtos similares aos combustíveis de origem fóssil (DANDIK; AKSOY; ERDEM-SENATALAR, 1998).

A revisão da literatura revela que muitos estudos têm sido efetuados sobre a conversão de triglicerídeos em uma fração líquida rica em hidrocarbonetos. Estas publicações mostram que as características do material de alimentação, temperatura, tempo de residência, e a presença de água e/ou catalisadores têm uma influência significativa sobre a composição do produto (WIGGERS *et al.*, 2013).

O processo de craqueamento de óleos vegetais ou gorduras animais ocorrem em dois estágios sucessivos e distintos. O primeiro estágio, conhecido como craqueamento primário, é caracterizado pela formação de espécies ácidas através da decomposição das moléculas de triglicerídeos que ocorrem devido a quebra de ligações C-O dentro da parte glicéridica da cadeia do triglicerídeo. O segundo estágio é caracterizado pela degradação de ácidos produzidos no primeiro estágio levando a formação de hidrocarbonetos com propriedades similares aqueles produtos derivados do petróleo. Este estágio é chamado de craqueamento secundário (PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009; YAN *et al.*, 2012).

De acordo com os estudos realizados por Prado e Antoniosi Filho (2009), em todos os cromatogramas de biocombustíveis obtidos nos testes de craqueamento térmico catalítico, uma redução ocorre nos picos de ácidos de cadeia curta quando comparado com os respectivos sistemas de craqueamento térmico. Então, no processo de craqueamento térmico catalítico a reação de craqueamento secundário foi mais eficiente quando comparado com o craqueamento térmico, isto é, houve uma maior decomposição de espécies ácidas formadas na primeira fase do craqueamento, em que

ocorre através da descarboxilação e descarbonilação. Um exemplo deste fato é apresentado na Tabela 2.1, onde o índice de acidez foi determinado com o objetivo de avaliar o conteúdo de ácidos graxos presentes nos produtos do craqueamento.

Tabela 2. 1 – Índice de acidez dos produtos obtidos no processo de craqueamento.

Sistema usado	Índice de acidez (mg KOH/g)					
	Craqueamento térmico			Craqueamento térmico catalítico		
	BB ^a	Fração pesada do BB	Fração leve do BB	BB	Fração pesada do BB	Fração leve do BB
CS ^b	138,5	115,9	90,7	90,8	84,1	41,4
CSM ^c	120,9	96,8	63,7	44,6	60,2	43,0
CF ^d	130,7	156,8	71,7	82,7	69,8	49,4

Fonte: retirado de Prado e Antoniosi Filho (2009).

^aBB=biocombustível bruto

^bCS=Craqueamento simples.

^cCSM=Craqueamento simples modificado

^dCF=Craqueamento fracionado.

Os produtos obtidos por craqueamento térmico catalítico apresentam menores quantidades de compostos ácidos. Portanto, o catalisador avaliado apresentou atividade no processo de craqueamento secundário, em que os ácidos graxos decompõem-se para formar hidrocarbonetos (PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009).

O tratamento térmico da biomassa gera produtos pirolíticos com frações gasosas, líquidas e sólidas, em proporções dos quais são fortemente dependentes da temperatura. A pirólise lenta emprega temperaturas de processo mais baixas e tempos de reação mais longos, favorecendo a produção de carvão vegetal (BRIDGWATER, 2003; KARAOSMANOGLU *et al.*, 1999; YAMAN, 2004). Atualmente, a maioria das pesquisas tem como foco principal a maximização do rendimento do produto líquido em oposição aos outros produtos como os produtos gasosos e o coque. O produto líquido de pirólise pode ser armazenado, transportado e refinado para produzir combustíveis de alta qualidade, e podem conter substâncias químicas em quantidades economicamente recuperáveis (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1999). O produto líquido também pode ser maximizado por meio de curtos tempos de residência (geralmente menos do que poucos segundos) e, elevadas taxas de aquecimento (ONAY & KOCKAR, 2004; YAMAN, 2004), caracterizando o método de pirólise rápida, em que as temperaturas utilizadas no processo são de aproximadamente 500°C (BRIDGWATER, 2003).

Idem *et al.* (1997) estudaram o efeito da acidez do catalisador, basicidade e a seletividade da forma de diferentes materiais sólidos como catalisadores no craqueamento de óleo de canola. Os resultados mostraram que as características do material sólido não têm influência sobre a decomposição inicial dos triglicerídeos em substâncias oxigenadas e hidrocarbonetos. O craqueamento secundário de intermediários a moléculas leves foi mais intenso quando se empregou os catalisadores amorfos e sem seletividade de forma. O uso de catalisadores cristalinos com que apresentam seletividade de forma como HZSM-5 e catalisadores de silicato resultou em maior rendimento de produto líquido orgânico e menor quantidade de gás devido ao craqueamento secundário mais suave. A presença de sítios básicos inibe o craqueamento secundário.

Leng *et al.* (1999) sugeriram um mecanismo reacional para o craqueamento do óleo de palma ao longo de um catalisador HZSM-5, conforme apresentado na Figura 2.1. Na primeira etapa, os triglicerídeos sofrem craqueamento térmico catalítico na superfície do catalisador para formar os compostos oxigenados e hidrocarbonetos pesados. Estas substâncias são posteriormente convertidas através do craqueamento secundário em alcenos e alcanos leves, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Supõe-se que as reações ocorrem no interior dos poros do catalisador. Alcenos leves tendem a sofrer reações de oligomerização para formar alcenos e alcanos mais pesados, que podem então ser convertidos em aromáticos por meio de aromatização, alquilação, ou isomerização. O coque pode ser formado a partir desses compostos aromáticos por polimerização. Uma segunda via é a policondensação direta para formar o coque.

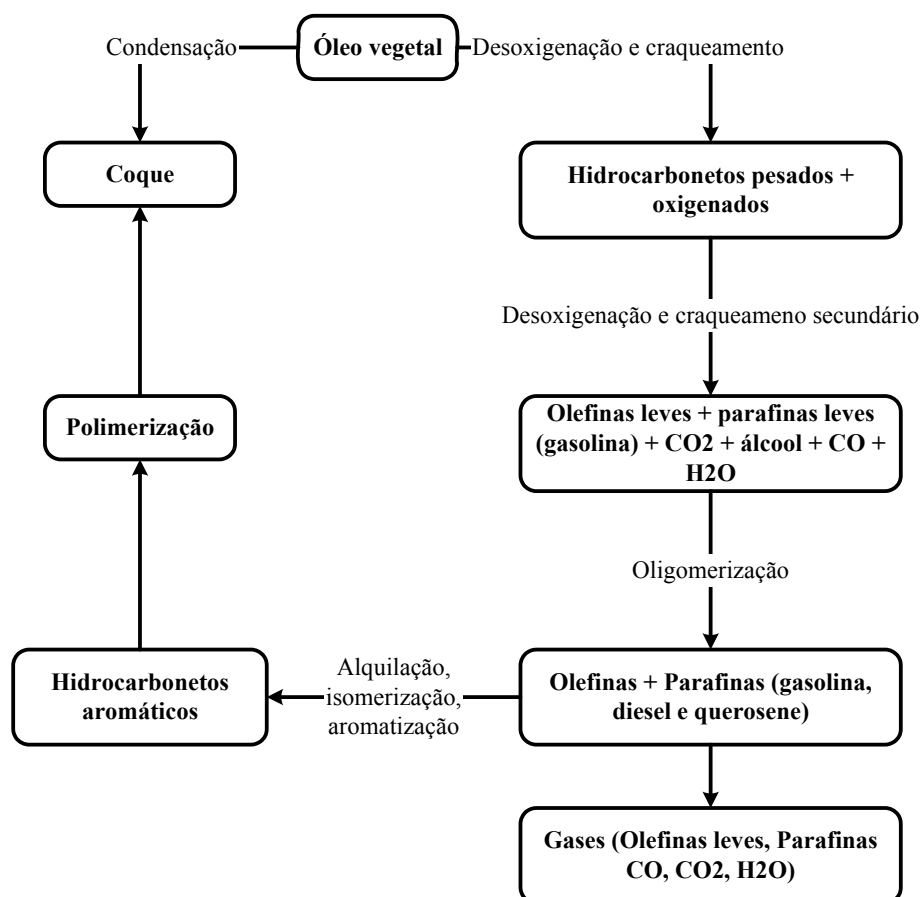


Figura 2. 1 – Rota de reação para o craqueamento de óleos vegetais.

Fonte: Leng *et al.* (1999).

Dupain *et al.* (2007) estudaram o craqueamento do óleo de canola em diferentes temperaturas (465 a 525°C para o craqueamento térmico e 480 a 585°C para o craqueamento térmico catalítico) e comprimento do reator de 0,2 a 33,2 m e, a razão de catalisador/óleo foi fixada em 4/1 para todos os experimentos. Os resultados mostraram que a formação de compostos aromáticos foi dependente do grau de insaturação da alimentação e da temperatura de reação.

A principal diferença entre a capacidade de processamento da matéria prima típica (derivado do petróleo) e as suas misturas com óleos vegetais e gorduras animais é a produção de compostos oxigenados provenientes da presença de oxigênio nos triglicerídeos de partida. No entanto, as condições usuais da unidade de FCC são severas o suficiente para decompor os hidrocarbonetos oxigenados pesados por meio de descarboxilação, descarbonilação ou reações de desidratação para obter uma mistura de vários hidrocarbonetos. A biomassa à base de triglicerídeos aumenta a produção de gás

e reduz o rendimento da fração líquida (MELERO *et al.*, 2010). Estes resultados são associados com uma maior eficiência do craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais em comparação com o petróleo, uma vez que o último apresenta uma menor concentração de anéis aromáticos. Assim, tem-se um aumento no teor de gasolina presente no produto líquido orgânico à medida que o teor de óleo vegetal é elevado na mistura (óleo vegetal/petróleo) (BUCHSBAUM *et al.*, 2004).

2.2.2.1 Craqueamento térmico

A pirólise ou craqueamento térmico de triglicerídeos é especialmente promissora nas áreas onde a indústria de hidroprocessamento está bem estabelecida porque a tecnologia é muito semelhante ao do refino convencional de petróleo (MAHER & BRESSLER, 2007). Existem vantagens significativas deste tipo de tecnologia em relação à transesterificação, incluindo menores custos de processamento, tecnologia mais simples, alta tolerância à qualidade da matéria prima de origem oleaginosa, compatibilidade com a infraestrutura, motores e os padrões de combustível e flexibilidade referente à alimentação (MAHER & BRESSLER, 2007; BUZETZKI *et al.*, 2011a). Mais importante ainda, os produtos finais são semelhante ao óleo diesel em sua composição. A literatura sobre pirólise de triglicerídeos foi revisto e as pesquisas foram divididas em processos catalíticos e não catalíticos (MAHER & BRESSLER, 2007).

Existem vários estudos que investigaram o craqueamento térmico de triglicerídeos para aplicações de combustível (ADEBANJO *et al.*, 2005; ALENCAR *et al.*, 1983.; CHANG & WAN, 1947; DANDIK & AKSOY, 1998a; EGLOFF & MORRELL, 1932; EGLOFF & NELSON, 1933; FORTES & BAUGH, 1999, 2004; IDEM *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2004; NIEHAUS *et al.*, 1986.; SCHWAB *et al.*, 1988). Modelos de triglicerídeos incluindo trilaurina (KITAMURA, 1971), a tripalmitina (HIGMAN *et al.*, 1973; KITAMURA, 1971) e triestearina (HIGMAN *et al.*, 1973) foram sujeitos as condições de pirólise para determinar os produtos de reação e elucidar as vias de decomposição térmica.

A maioria dos estudos que envolvem a pirólise de óleos vegetais é geralmente conduzida em intervalos de temperatura entre 300 a 500°C com tempos de residência

muito longos. Eles não representam necessariamente a verdadeira pirólise rápida, que é geralmente caracterizada por temperaturas de reação em torno de 500°C e tempo de residência na ordem de segundos (MAHER & BRESSLER, 2007).

Há estudos realizados sobre a decomposição de triglicerídeos saturados e insaturados durante o tratamento térmico (CROSSLEY *et al.*, 1962.; HIGMAN *et al.*, 1973.; KITAMURA, 1971; LIPINSKY *et al.*, 1985.; NAWAR, 1969). O tratamento térmico de gorduras a 300°C resulta na formação de ácidos graxos e acroleína. Em temperaturas mais elevadas (400-500°C), o craqueamento produz hidrocarbonetos de cadeia curta (CROSSLEY *et al.*, 1962). Os mecanismos envolvidos no craqueamento térmico de triglicerídeos saturados foram estudados (ALENCAR *et al.*, 1983; CHANG & WAN, 1947). Chang & Wan (1947) propuseram um mecanismo reacional que inclui 16 etapas, conforme apresentado na Figura 2.2.

Maher & Bressler (2007) destacaram que a maior parte do ácido graxo, acroleína e cetenos formada na Eq. (1) são rapidamente decompostos de acordo com as equações (2) e (3) e que as equações (6) e (11) são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos que constituem os combustíveis líquidos, especialmente na fração de gasolina.

- (1) **Decomposição dos glicerídeos**

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR}' \\ | \\ \text{CHOCOCH}_2\text{R}'' \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCOR}'' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{array} + \text{R}'\text{COOH} + \text{R}'''\text{COOH} + \text{R}''\text{CH=CO}$$
- (2) **Decomposição dos ácidos graxos**

$$\begin{array}{l} \text{RCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{RH} \\ 2\text{RCOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{RCOR} \end{array}$$
- (3) **Decomposição de cetenos e acroleína**

$$\begin{array}{l} 2\text{R}''\text{CH=CO} \longrightarrow 2\text{CO} + \text{RHC=CHR} \\ \text{CH}_2=\text{CHCHO} \longrightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{RCOCH}_2\text{R} \longrightarrow \text{R-R} + \text{CH}_2\text{CO} \\ 2\text{RCOCH}_2\text{R} \longrightarrow 2\text{R}_2 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 \end{array}$$
- (4) **Decomposição em elementos**

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow n\text{C} + (n+1)\text{H}_2$$
- (5) **Desidrogenação de parafinas**

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2$$
- (6) **Separação, decomposição de parafinas**

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow \text{C}_{n-m}\text{H}_{2n-2m+2} + \text{C}_m\text{H}_{2m}$$
- (7) **Alquilação de parafinas, o inverso de (6)**
- (8) **Isomerização de parafinas**

$$\text{N} - \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow \text{iso} - \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$$
- (9) **Ciclização aromática de parafinas**

$$\text{C}_{(2n+6)}\text{H}_{(2n+14)} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + 4\text{H}_2$$
- (10) **Polimerização de olefinas**

$$2\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{C}_{2n}\text{H}_{4n}$$

$$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_m\text{H}_{2m} \longrightarrow \text{C}_{(n+m)}\text{H}_{2(n+m)}$$
- (11) **Depolimerização de olefinas, inverso de (10)**
- (12) **Decomposição de olefinas a diolefinas**
- (13) **Decomposição de olefinas a hidrocarbonetos acetilênicos**
- (14) **Aromatização ou ciclização de olefinas**
- (15) **Hidrogenação de olefinas**

$$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$$
- (16) **Isomerização de olefinas**

$$n + \text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{iso} + \text{C}_n\text{H}_{2n}$$

Figura 2. 2 – Decomposição de triglicerídeos.

Fonte: adaptado de Chang e Wan (1947).

2.2.2.2 Craqueamento térmico catalítico

2.2.2.2.3 Processo de craqueamento térmico catalítico

O craqueamento térmico catalítico de óleos (triglicerídeos) pode produzir biocombustíveis líquidos, biocombustíveis gasosos, coques e alcatrões, dependendo da seletividade do catalisador utilizado no processo. Os biocombustíveis líquidos produzidos a partir desse processo contêm parafinas lineares e cíclicas, olefinas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (YAN *et al.*, 2012).

A Figura 2.3 representa o fluxograma geral para o craqueamento de óleo vegetal em combustível líquido. Como uma etapa de pré-reação, o óleo vegetal é pré-aquecido num trocador de calor e, em seguida, enviado para reator catalítico. Os vapores do produto são utilizados como um meio de calor. O produto em fase gasosa, após a reação é separado dos produtos líquidos por uma unidade de separação de gás. A fase líquida é simultaneamente desviada para uma coluna de destilação para posterior separação e recuperação dos componentes leves do combustível a partir dos resíduos que serão reciclados ao reator para posterior craqueamento (YAN *et al.*, 2012).

Na maioria dos estudos que envolvem a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos através do craqueamento, utiliza-se um catalisador. Os dois grandes grupos de catalisadores utilizados durante a conversão catalítica incluem catalisadores de metais de transição que são comuns na indústria de hidroprocessamento e as zeólitas. Quando se utiliza de catalisadores de metal de transição a altas pressões parciais de hidrogênio os produtos líquidos são similares ao diesel de petróleo e, quando se utiliza catalisadores zeolíticos os produtos líquidos formados são similares à gasolina de (MAHER & BRESSLER, 2007).

O craqueamento térmico catalítico de óleo de palma tem sido amplamente estudado para a produção de biogasolina (biocombustível potencial) (CHEW & BHATIA, 2008).

Três diferentes tipos de reator catalítico estão sendo empregados atualmente para a avaliação de catalisadores em escala laboratorial. Estes podem ser classificados como de leito fixo, leito fluidizado e reatores de fluxo arrastado (TAMUNAIDU & BHATIA, 2007). Twaiq *et al.* (1999; 2001; 2003a, b; 2004) e Ooi (2004) relataram um extenso trabalho sobre craqueamento térmico catalítico de óleo de palma usando como

catalisador materiais microporosos e mesoporosos e catalisadores compósitos em um micro-reactor.

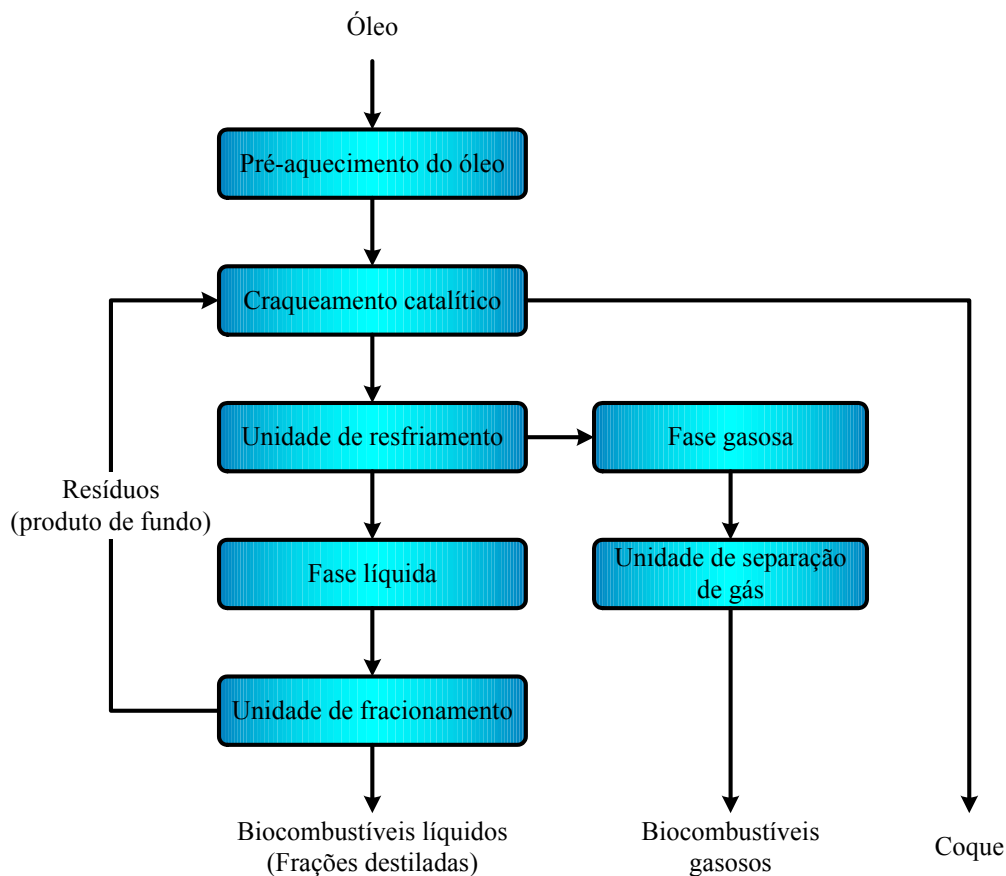


Figura 2. 3 - Fluxograma para a produção de biocombustíveis a partir do craqueamento térmico catalítico de óleo vegetal.

Fonte: adaptado de Yan *et al.* (2012).

Os problemas associados com o coqueamento e o contato limitado de alimentação/catalisador dentro do reator tornam o processamento contínuo difícil em reatores de leito fixo. Sem um contato adequado entre alimentação e catalisador, a formação de grandes quantidades de resíduo é susceptível, e o aumento de escala a escala industrial não é viável. A fim de aumentar o rendimento de biocombustível, especialmente, gasolina e, ao mesmo tempo, reduzir o rendimento de coque, muitos pesquisadores verificaram que os tempos de contato curtos entre o catalisador e os vapores do óleo e altas temperaturas são favoráveis. O craqueamento fluido catalítico (CFC) em um reator do tipo riser poderia fornecer uma solução adequada para a produção contínua de gasolina e de regeneração de catalisador coqueado (TAMUNAIDU & BHATIA, 2007). Além disso, o CFC é amplamente usado para

converter a fração pesada de petróleo bruto em gasolina e outros hidrocarbonetos na refinaria de petróleo (HUBER & CORMA, 2007).

Vários tipos de óleo, como óleo de girassol (SUURS & HEKKERT, 2009), óleo de palma (TAMUNAIDU & BHATIA, 2007) e misturas de ácidos graxos (OOI *et al.*, 2004) foram submetidos ao craqueamento térmico catalítico na presença de catalisadores zeolíticos como MCM-41 (TWAIQ; MOHAMED; BHATIA, 2004), zeólitas beta e ZSM-5 (OOI *et al.*, 2004).

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

Siswanto *et al.* (2008) realizaram o craqueamento térmico catalítico de óleo de palma empregando como catalisador MCM-41 em um microreator de leito fixo. Os autores variaram condições operacionais como razão óleo/catalisador (30 a 50) e velocidade espacial horária mássica (15 a 25/h) para avaliar o efeito destas variáveis sobre a conversão da alimentação, rendimento de PLO e rendimento de gasolina. Os resultados mostraram que a produção máxima de PLO foi de 60,73% em massa, quando se empregou razão óleo/catalisador de 32,50 e velocidade espacial horária mássica de 19,38/h, em que parte do conteúdo consistia de fração de gasolina.

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

Li *et al.* (2009) realizaram o craqueamento térmico catalítico de óleo de algodão em um reator de leito fixo-fluidizado e pressão atmosférica usando como catalisador uma zeólita (mistura de LK-98 e CHZ-4). Os autores investigaram o efeito da temperatura (400-500°C), razão catalisador/óleo (6-10) e tempo de residência (50-90s) sobre o rendimento de frações de gasolina e diesel. Os resultados obtidos mostraram que a condição ótima de craqueamento térmico catalítico para o óleo de algodão gerar o maior rendimento das referidas frações foi: temperatura de reação de 426,2°C, razão catalisador/óleo de 7,8 g/g e tempo de residência de 50,2s. Nestas condições, obteve-se 65,6% em massa de fração de diesel ($\leq 360^\circ\text{C}$) e 33,7% em massa de fração de gasolina ($\leq 200^\circ\text{C}$) e um rendimento mínimo de gás igual a 11,6% em massa.

Prado e Antoniosi Filho (2009) realizaram o craqueamento térmico e craqueamento térmico catalítico de óleo de soja para a produção de biocombustíveis, em temperaturas entre 380 e 400°C e pressão de 1 atm, empregando como catalisador a bauxita em três sistemas de reação (craqueamento simples, craqueamento simples modificado e craqueamento fracionado). Os resultados mostraram que os biocombustíveis produzidos consistiam de hidrocarbonetos como alcanos, alcenos e aromáticos e compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas e alcoóis. A destilação dos biocombustíveis brutos forneceu uma fração leve contendo compostos com átomos C4-C14 e uma fração pesada com compostos na faixa de C6-C30. Além disso, os produtos do craqueamento térmico catalítico apresentaram menores quantidades de componentes ácidos.

Chew & Bhatia (2009) realizaram o craqueamento térmico catalítico de óleo de palma bruto e óleo de palma usado, empregando um reator do tipo riser nas seguintes condições operacionais: temperatura de reação de 450°C, tempo de residência de 20s e razão catalisador/óleo de 5g/g. Estes autores investigaram o efeito de diversos materiais sólidos (HZSM-5, zeólita beta, SBA-15 e AISBA-15) como aditivos que foram fisicamente misturados com o catalisador terras raras Y. Os resultados obtidos mostraram que a terra rara Y sozinha apresentou uma conversão de 75,8% em biocombustível bruto, o qual consistia de 34,5% de fração de gasolina a partir do óleo de palma bruto. Em contra partida, houve uma conversão de 70,9% de óleo de palma usado em PLO, o qual consistia de 33% de fração de gasolina. Por último, os autores também constataram que os aditivos (HZSM-5, zeólita beta, SBA-15 e AISBA-15) proporcionaram um aumento na conversão e no rendimento de PLO.

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

O desenvolvimento de catalisadores e processos catalíticos é essencial para a biorrefinaria com capacidade e flexibilidade para ajustar e otimizar o desempenho em resposta as mudanças nas matérias primas e as exigências do mercado. O desenvolvimento de catalisadores que facilitam a conversão de substrato altamente seletivo aos produtos desejados é um dos desafios encontrados pelas biorrefinarias (MILLER & JACKSON, 2004). Os catalisadores termicamente estáveis, eficazes e com custo efetivo de alta seletividade para os produtos desejados são necessários (WESTERMANN *et al.*, 2007; CHEW & BHATIA, 2008).

Os resultados referentes ao trabalho de Yu *et al.*, (2013) sobre craqueamento térmico catalítico de óleo de soja são apresentados na Tabela 2.2. Para efeitos de comparação, os experimentos de craqueamento na ausência de catalisador e na presença de sílica MCM-41 (pura) também foram investigados.

Tabela 2. 2 – Distribuição dos produtos da pirólise catalítica de óleo de soja^a.

Item	Rendimento (% em massa)					
	Térmico	MCM-41	Al-MCM-41	La-Al-MCM-41	Ni-Al-MCM-41	Fe-Al-MCM-41
Gasolina verde	7,10	9,90	13,50	9,80	9,10	13,70
Diesel verde	42,7	44,3	41,10	42,00	48,80	33,90
Água	0,70	1,80	3,50	1,20	2,70	2,10
Coque	0,40	0,40	1,90	1,10	2,20	1,40
Líquido total	94,70	89,90	91,10	90,10	88,10	89,20
Biocombustível ^b	49,80	54,20	56,6	51,80	57,90	47,60

^a Os produtos gasosos não foram coletados devido as condições experimentais, portanto, o rendimento não foi dado.

^b Biocombustível é a soma da gasolina verde e do diesel verde.

Fonte: retirado de Yu *et al.*, (2013).

Como pode ser visto na Tabela 2.3, a distribuição dos produtos foi afetada significativamente pela presença de catalisador. No geral, o rendimento de gasolina verde aumentou com a adição de catalisadores. Os catalisadores Al-MCM-41 e Fe-Al-MCM-41 têm demonstrado uma melhor seletividade para a fração de gasolina verde. Por outro lado, no caso da fração de diesel verde, a atividade catalítica dos catalisadores foi diferente e, também se concluiu que a produção de coque diminuiu. Pode ser explicado que a adição de catalisadores facilita a decomposição secundária de componentes do coque, de modo que a produção do biocombustível foi melhorada e o rendimento de coque reduziu.

Além disso, observou-se que o rendimento de água aumentou na presença de catalisador. Tem sido relatado que o oxigênio presente nos materiais de craqueamento seria removido sob a forma de água. O maior rendimento em água indica menores conteúdos de oxigênio no produto líquido. Os obstáculos referentes à utilização dos biocombustíveis produzidos por craqueamento são, frequentemente, associados com o elevado teor de oxigênio, pois este é responsável por seu baixo poder calorífico e por ser pouco estável (Yu *et al.*, 2013).

O craqueamento térmico catalítico é mais rápido e mais seletivo do que craqueamento térmico e permite trabalhar em condições de reação mais suaves, minimizando o rendimento em direção aos subprodutos, tais como gases, coque e frações pesadas, enquanto maximiza a produção da fração de líquido adequado para utilização como combustível para transportes (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

A Tabela 2.3 resume os rendimentos de frações de craqueamento do óleo de canola por testes selecionados na presença de vários catalisadores, junto com o tempo de reação e o índice de acidez, a densidade e viscosidade do líquido condensado. O índice de acidez dos líquidos condensados é elevado, entre 100 e 140 mg KOH/g, de tal forma que os valores mais elevados são observados no grupo ZSM-5 (BUZETZKI *et al.*, 2011b).

Como mostrado na Tabela 2.3, os valores de densidades e as viscosidades dos produtos de craqueamento são mais elevados do que o permitido pela norma EN 590 para o combustível diesel - a viscosidade (40°C) 2,9-4,5 mm²/s e densidade (15°C) 820-845 kg/m³. Isto pode estar relacionado com a presença de oxigenados em produtos de craqueamento. No processo de hidrogenação de materiais similares foram obtidos densidades na extremidade inferior dos valores estabelecidos. A solução mais provável para a utilização de produtos do craqueamento com densidades e viscosidades mais elevadas como combustíveis é a sua mistura com o diesel fóssil com parâmetros de viscosidade e densidade adequadas das misturas (BUZETZKI *et al.*, 2011b).

Tabela 2.3 – Influência do tipo de catalisador sobre o craqueamento do óleo de canola.

Nº do teste	Catalisador, 10% em massa de óleo	τ , min	Rendimento (% em massa)			ρ (15°C) kg/m ³	v (40°C) mm ² /s	NAT mgKOH/g
			Líquido condensado	Betumem	Gás			
1	Sem catalisador	25	63	10	27	n.d.	n.d.	123
2	Carbônio ativado	50	80	n.d.	n.d.	874,70	6,723	129
3	γ -Al ₂ O ₃	25	27	16	57	n.d.	n.d.	n.d.
4	γ -Al ₂ O ₃ ativado	25	48	11	41	n.d.	n.d.	n.d.
5	NaY	20	85	6	9	n.d.	n.d.	98
6	NaY	21	87	4	9	n.d.	n.d.	117
7	NaY	90	85	11	4	877,90	8,311	118
8	NaY	60	88	10	2	885,60	8,588	122
9	HY	30	88	n.d.	n.d.	894,50	12,860	112
10	HY	23	86	8	6	n.d.	n.d.	77
11	NH ₄ Y	78	86	12	2	878,50	5,573	114
12	Na-ZSM5	40	83	5	12	n.d.	n.d.	98
13	Na-ZSM5	95	64	32	4	883,90	9,074	141
14	H-ZSM5	78	77	20	3	883,50	8,587	133
15	Bentonita	60	86	8	6	885,5	8,684	125
16	CL ativado	37	82	3	15	n.d.	n.d.	128
17	CL	25	90	4	6	n.d.	n.d.	118
18	CL	21	89	4	7	n.d.	n.d.	99

n.d. – não disponível.

Fonte: retirado de Buzetzi *et al.* (2011b).

Buzetzk *et al.* (2011b) também avaliaram a influência da quantidade de catalisador no processo de craqueamento do óleo de canola empregando os catalisadores NaY, H-ZSM5 e Na-ZSM5. Os resultados são mostrados na Tabela 2.4. Como esperado, a quantidade de catalisador influencia significativamente a produção de líquidos condensados do craqueamento no regime de temperatura utilizada. Em quantidades pequenas de catalisador, o rendimento de líquido condensado é naturalmente inferior.

Tabela 2. 4 – Influência da porcentagem de catalisador no processo de craqueamento.

Porcentagem de catalisador	τ (min)	Rendimento (% em massa)			NAT (mg KOH/g)
		Líquido condensado	Betumem	Gás	
Sem catalisador	25	63	10	27	123
NaY (1%)	130	84	9	7	119
NaY(10%)	28	89	5	6	118
NaY(5%)	60	84	n.d.	n.d.	110
NaY (10%)	90	85	11	4	n.d.
H-ZSM5 (5%)	105	78	n.d.	n.d.	123
H-ZSM5 (10%)	78	77	20	3	133
Na-ZSM5 (5%)	105	76	n.d.	n.d.	128
Na-ZSM5(10%)	95	64	32	4	141

n.d. – não disponível.

Fonte: retirado de Buzetzk *et al.* (2011b).

Os cromatogramas dos produtos que empregam pequena quantidade de catalisador são semelhantes àqueles com a quantidade elevada do catalisador. Isto é válido para todos os três catalisadores testados. Nos regimes de temperatura e tempo aplicados, o processo sem qualquer catalisador proporciona menor rendimento de condensado líquido e aumento da produção de betume e gases (BUZETZKI *et al.*, 2011b).

2.2.2.2.4 Química de craqueamento térmico catalítico

As reações que ocorrem durante o processo de craqueamento térmico catalítico do óleo são um pouco complexas e a química do presente processo não é bem compreendida. No entanto, o processo de craqueamento pode ser brevemente descrito

em dois estágios: (a) craqueamento primário, o qual consiste na formação de espécies ácidas por meio da decomposição das moléculas de triglicerídeos, que corre através do rompimento das ligações C-O no interior da parte glicerídica da cadeia de triglicerídeos; (b) craqueamento secundário, o qual consiste no craqueamento dos ácidos produzidos no craqueamento primário para formar hidrocarbonetos com propriedades semelhantes aos produtos petrolíferos (PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009; YAN *et al.*, 2012).

Cada molécula de triglicerídeos apresenta três grupos acilas. Estes grupos acilas podem ser saturados (por exemplo, ácido esteárico C18:0) ou insaturados (por exemplo, ácido oléico em C18:1 cis-9; ácido linoléico em C18:2 cis-9, cis-12 e ácido linolênico em C18:3 cis-9, cis-12, cis-15), indicando desta forma quais compostos podem estar presentes no produto formado pelas reações envolvidas no processo de craqueamento. Se a quebra acontece no glicerol, podemos considerá-lo como reagente seletivo. Neste caso, a abertura de poro do catalisador desempenha um papel muito importante, principalmente, na presença de ácidos graxos insaturados, pois eles apresentam uma curvatura de 30° em cada ligação dupla C=C. Isso significa que em uma pequena abertura de poro de uma zeólita, o ácido graxo pode penetrar até a junta (ligação dupla C=C), onde vai ocorrer a quebra. Partes do triglicerídeo que permaneceram ligadas ao glicerol, agora linear, deve ser quebrado novamente sobre o glicerol. Isto significa também um maior tempo de craqueamento. Este processo forma cadeias pequenas de hidrocarbonetos (BUZETZKI *et al.*, 2010).

No caso de aberturas de poros muito pequenas ou muito grandes, nenhum craqueamento térmico catalítico ocorre, pois é claro que os ácidos graxos não podem penetrar na zeólita até o sítio ácido ou simplesmente deslizar completamente sem reação (sem quebra no sítio ácido). Se, a abertura dos poros é selecionada de modo que o ácido graxo pode atravessar parcial ou completamente, a quebra ocorre no glicerol. Isso significa que os comprimentos da cadeia não mudam. Portanto, dependendo do catalisador selecionado, pode-se ter um produto líquido constituído por cadeias de hidrocarbonetos curtas ou longas (BUZETZKI *et al.*, 2010).

Uma vez que a molécula de triglicerídeos é decomposta em componentes com tamanho de cadeias menores, tais como ácidos graxos livres, cetonas, aldeídos e ésteres, sua transformação em diferentes produtos começa quebrando as ligações C-O e C-C por reações de β -cisão. Esta transformação segue duas rotas competitivas: (i): reações de descarboxilação e descarbonilação seguido pelo rompimento da ligação C-C dos radicais de hidrocarbonetos resultantes ou (ii) rompimento da ligação C-C no interior da

seção de hidrocarbonetos da molécula de hidrocarboneto oxigenado seguido por descarboxilação e descarbonilação da molécula de cadeia curta resultante (KATIKANENI *et al.*, 1996). A ocorrência destas diferentes rotas de reação depende da presença de ligações duplas no início da cadeia do hidrocarboneto oxigenado. Enquanto a quebra de ligações C-C nas posições α e β é favorecida na presença de moléculas de hidrocarbonetos insaturados, as reações de descarboxilação e descarbonilação ocorrem antes do rompimento da ligação C-C para hidrocarbonetos oxigenados saturados (OSMONT *et al.*, 2007). Diferentes reações de craqueamento subsequentes finalmente produzem CO, CO² e água, como os principais compostos oxigenados, e uma mistura de hidrocarbonetos produzida por reações diferentes, tais como β -cisão, transferência de hidrogénio, isomerização, ciclização ou aromatização. Além disso, o coque é formado por meio de reações de polimerização (MAHER & BRESSLER, 2007).

2.2.2.2.5 Carbonato de sódio como catalisador no craqueamento térmico catalítico

Apesar de só ter mencionado catalisadores ácidos até este ponto, os métodos industriais têm utilizado tanto catalisadores sólidos ácidos como catalisadores sólidos básicos para o craqueamento de triglicerídeos. Os ácidos relatados incluem os ácidos de Brönsted e alguns ácidos de Lewis, tais como Al₂O₃, argilas pilarizadas, HY, HZSM-5, MCM-41, etc. As bases relatadas incluem KOH, Na₂CO₃, etc. No entanto, os óleos não refinados ou resíduos geralmente contêm alto teor de AGL e outras impurezas ácidas, o que pode envenenar catalisadores básicos. Portanto, a maioria das pesquisas se concentra em estudar catalisadores do tipo ácido de Bronsted e ácidos de Lewis.

O carbonato de sódio também tem sido utilizado como catalisador na pirólise de óleos vegetais (KONWER *et al.*, 1989; ZAHER & TAMAN, 1993; DANDIK & AKSOY, 1998; DANDIK & AKSOY, 1999).

Konwer *et al.* (1989) usaram o carbonato de sódio sólido como um catalisador para produzir combustíveis líquidos a partir da pirólise do óleo de semente de *Mesua fërrea L.* e as suas formas puras de ácidos graxos primários incluindo os ácidos linolínico, linoleico, oleico, palmítico, e esteárico. Estudos anteriores feitos por este grupo de pesquisa mostraram que a pirólise do óleo de *M. Ferrea L.* na presença de carbonato de sódio a 1% e a 500°C produziu óleo pirolítico preto semelhante ao óleo de petróleo bruto e que as frações poderiam ser adequadas para várias aplicações, incluindo

a gasolina e o diesel. Os ácidos graxos insaturados produziram significativas concentrações de compostos aromáticos e baixas concentrações de olefinas, enquanto que a concentração de aromáticos formados a partir de ácidos graxos saturados foi muito baixa e o rendimento em olefinas foi alto. A análise de componentes saturados do produto líquido orgânico, o qual é composto de 20-25% em massa de ambos os ácidos graxos saturados e insaturados, mostrou que os principais produtos foram n-alcenos.

O carbonato de sódio também tem sido utilizado no craqueamento de óleo de girassol usado num reator equipado com uma coluna de fracionamento empacotada (DANDIK & AKSOY, 1998). Ao contrário dos resultados anteriores (KONWER *et al.*, 1989), este estudo mostrou concentrações muito baixa de compostos aromáticos nos produtos líquidos orgânicos. As conversões foram mais baixas do que os resultados anteriores (KONWER *et al.* 1989) e quase metade da alimentação formou coque. Os principais produtos do craqueamento foram constituídos de hidrocarbonetos na fase líquida e na fase gasosa com quantidades menores de ácidos, água, H₂, CO e CO₂. A fase líquida continha principalmente hidrocarbonetos C₅-C₁₁ (19,45-32,87%) e a fase gasosa era composta principalmente de hidrocarbonetos C₁-C₃ (13,65-26,18%).

Óleo de caroço de algodão foram craqueados na presença de 1% de carbonato de sódio (ZAHER & TAMAN, 1993). O óleo decomposto termicamente (aproximadamente 70% em massa do óleo original) foi recolhido e analisado por cromatografia gasosa. De acordo com os resultados, o produto líquido orgânico era formado por alcanos (70%) e 21,7% de aromáticos.

Dandik & Aksoy (1999) compararam o craqueamento de óleo de girassol usado com os catalisadores carbonato de sódio, sílica-alumina e HZSM-5. Verificou-se que nas condições testadas, maior conversão (73,17% em massa) foi obtida usando o carbonato de sódio como catalisador. O carbonato de sódio também resultou no maior rendimento de produto líquido que consiste essencialmente de hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Uma possível preocupação com carbonato de sódio é que os traços de sódio podem estar presentes no produto, o que dificulta a sua utilização. Na literatura consultada, não houve relatos de sódio presente no produto líquido orgânico. No entanto, é possível que o carbonato de sódio reaja primeiro com os ácidos graxos para a produção de sais de sódio que são, em seguida, decomposto ainda mais em hidrocarbonetos, como mostrado pelos resultados apresentado por Dandik & Aksoy (1998) e Konwer *et al.* (1989).

2.2.3 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO PLO

A investigação sobre as propriedades de produtos líquidos orgânicos provenientes do craqueamento de materiais baseados em triglicerídeos, tais como óleos vegetais e gorduras de origem animal não são tão comuns. Houve diversos estudos realizados sobre a pirólise de óleos vegetais, mas poucos relatam de forma detalhada as propriedades. Além disso, a gama de produtos obtidos nestes estudos varia consideravelmente dependendo das condições reacionais e se um catalisador foi ou não utilizado. Em alguns estudos o objetivo foi produzir hidrocarbonetos na faixa da gasolina e, em outros, hidrocarbonetos na faixa do diesel. Assim, alguns estudos têm separado os produtos de craqueamento por destilação e determinadas frações tem sido analisadas (MAHER & BRESSLER, 2007).

O produto líquido orgânico pode ser resumido como um combustível líquido produzido pela conversão térmica e/ou catalítica de biomassa. A composição e as principais características do PLO são dependentes da fonte de biomassa e das condições de operação utilizadas na produção (WANG, 2013; WIGGERS *et al.*, 2013). De modo geral, o PLO é uma mistura de água e compostos orgânicos ricos em oxigênio, os quais podem ser álcoois, ácidos orgânicos, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, fenóis, etc (WANG, 2013).

O PLO proveniente da transformação da biomassa do tipo lignocelulósica é um combustível corrosivo, viscoso, castanho escuro e com um alto teor de água em relação à umidade original e o produto da reação. Geralmente, tem um valor de aquecimento médio pobre e tem uma composição química complexa de hidrocarbonetos oxigenados tais como compostos alifáticos, álcoois, aldeídos, furanóides, piranóides e benzenóides. Além disso, o PLO produzido a partir de biomassa lignocelulósica é instável e difícil de destilar, em que apenas cerca de 50% é recuperado (WIGGERS *et al.*, 2013).

Por outro lado, o PLO derivado do craqueamento térmico de triglicerídeos têm composição e características muito distintas daquelas encontradas para o PLO oriundo de biomassa lignocelulósica. O teor de água é baixo e o valor de aquecimento é elevado, sendo semelhante aos valores dos combustíveis derivados do petróleo. O PLO de triglicerídeos apresentam boas características para destilação e os combustíveis líquidos recuperados são comparáveis com os combustíveis de petróleo. Além disso, não contém enxofre e metais contaminantes. As desvantagens do PLO de triglicerídeos são o

elevado índice de acidez e a elevada concentração de olefinas, tornando-o um combustível corrosivo e instável, respectivamente (WIGGERS *et al.*, 2013).

O PLO bruto é um líquido homogêneo, contendo certa quantidade de partículas sólidas. Depois de um longo período de armazenamento, pode ocorrer a separação em duas camadas e componentes pesados podem ser depositados na parte inferior. O elevado teor de oxigênio e de compostos orgânicos voláteis são propícios para os problemas de envelhecimento do PLO. Coque e componentes inorgânicos no PLO pode também ter um efeito catalisador, aumentando, assim, o processo de envelhecimento (WANG, 2013).

Entre os produtos típicos obtidos a partir do craqueamento térmico catalítico de matéria prima oleaginosa incluem produtos gasosos (hidrocarbonetos C1-C5, CO, CO₂), o próprio produto líquido orgânico (PLO), água e coque (MELERO; GARCIA; CLAVERO, 2010). O produto líquido orgânico é constituído por hidrocarbonetos correspondente à faixa de ponto de ebulição da gasolina, querosene e diesel. O oxigênio inicialmente presente na carga de alimentação é removido como água, CO e CO₂ (MELERO; IGLESIAS; GARCIA, 2012).

As moléculas de oxigenados de baixo peso molecular, especialmente álcoois e aldeídos, garantem a aparência homogênea do PLO, uma vez que estes atuam como um tipo de surfactante para compostos de massa molecular superior, os quais normalmente são considerados apolar e imiscível em água. Em geral, isso significa que o PLO tem uma natureza polar, devido ao elevado teor de água e é, portanto, imiscível com petróleo bruto (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Um problema pronunciado em relação ao PLO é a instabilidade durante o armazenamento, onde a viscosidade, o valor de aquecimento e a densidade de todos são afetados. Isto é devido à presença de compostos orgânicos altamente reativos. Compostos olefínicos são suspeitos de estarem ativos para repolimerização na presença de ar. Além disso, cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos podem reagir para formar éter, acetais e hemiacetais, respectivamente. Estes tipos de reações eficazmente aumentam a massa molecular média do PLO, a viscosidade e o teor de água. Uma diminuição global da qualidade do PLO é, por conseguinte, considerada como uma função do tempo de armazenamento, em última análise, resultando em separação de fases (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Embora o maior teor de água possa melhorar as propriedades de fluxo e reduzir as emissões de NO_x no processo de combustão de combustíveis, a água causa muito

mais problemas. Ela não só diminui o poder calorífico do combustível, como também aumenta a corrosão da câmara de combustão e pode resultar em escapamento da chama. Muitos pesquisadores têm testado a combustão de PLO em sistemas de caldeiras a gás, motores a diesel e turbinas a gás (WANG, 2013).

Mesmo que muitos dos testes de combustão do PLO tenham mostrado que suas performances de combustão são inferiores às dos combustíveis fósseis, as vantagens ambientais da utilização de PLO não podem ser ignoradas. Testes comparativos demonstraram que as emissões de SO_2 a partir da combustão de PLO são muito mais baixas do que os da queima de combustíveis fósseis (WANG, 2013).

O alto teor de benzeno nos PLOs de triglicerídeos produzido, principalmente, por craqueamento térmico catalítico, é outro inconveniente, devido as suas características cancerígenas. O benzeno tem restrições de uso e sua concentração nos combustíveis é limitada pela legislação nacional. Normas européias e brasileiras, por exemplo, limitam a sua concentração em gasolina para 1% (v/v). Os Estados Unidos têm regulamentos relativamente novos que reduzem o limite para o teor de benzeno na gasolina para 0,62%. Uma vez que o benzeno é formado, é muito difícil removê-lo dos produtos. Os processos de hidrogenação de aromáticos podem ser aplicados para executar a saturação aromática, mas o benzeno não reage facilmente e requer condições operacionais severas e um catalisador específico (WIGGERS *et al.*, 2013).

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

O valor de pH do PLO é geralmente na faixa de 2–3, devido à presença de ácidos carboxílicos. A forte acidez pode corroer componentes de tubulações e queimadores. As medições da corrosividade do PLO têm mostrado que ela pode induzir à perda de massa aparente de aço carbono e o colapso de um queimador de motor a diesel (WANG, 2013). Além disso, a natureza ácida do PLO implicará em condições adversas em equipamentos utilizados para o armazenamento, transporte e processamento. Materiais de construção comuns, tais como aço carbono e alumínio mostraram ser inadequadas quando em contato com o PLO devido à corrosão (MORTENSEN *et al.*, 2011).

A acidez de um PLO é a soma da acidez de seus compostos. Os ácidos carboxílicos são ácidos fracos, os quais significam que eles são apenas parcialmente dissociados em soluções aquosas. Eles são os grupos de compostos mais ácidos nos PLOs (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

A acidez dos produtos líquidos orgânicos, normalmente, é determinado e indicado como pH. O pH é uma representação da corrosividade do PLO, mas não indica a concentração de compostos ácidos. O método teste de determinação de pH é útil para aplicações em que o óleo corrosivo pode causar danos consideráveis (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

O pH fornece o nível de acidez dos PLOs. Para a determinação mais precisa o índice de acidez pode ser medido através do Número de Ácidos Totais (NAT). Embora apresente outros compostos ácidos diferentes dos ácidos orgânicos no PLO, o NAT é bem correlacionado com a quantidade total de ácidos voláteis ($C \leq 6$) (OASMAA, ELLIOTT, MÜLLER, 2009).

O NAT é o método preferido para medir a acidez do petróleo. Recentemente, tem-se verificado interesse na sua utilização em PLO. Os métodos de determinação do NAT são desenvolvidos para fins específicos e, os mais comumente utilizados são ASTM D664 and D974. Os métodos testes de determinação do NAT podem ser divididos em duas categorias de titulação: potenciométrica e colorimétrica. O método potenciométrico usa um potenciômetro para detectar os compostos ácidos e convertê-los em um leitor eletrônico. O método colorimétrico emprega p-naftolbenzeína, a qual responde a uma mudança no pH do indicador que é adicionado a solução. Uma vez que os constituintes ácidos são neutralizados por hidróxido de potássio (KOH), a amostra mudará de laranja para azul esverdeado, indicando o ponto final (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

Nos estados unidos, o NAT foi especificado para uso como um indicador de qualidade em relação à estabilização do PLO. O NAT foi incluído como uma medida definitiva de ácidos em PLO quando usado na indústria de processamento de petróleo, com a confiança de que sua redução seria um fator importante na facilitação do procesamento de PLO melhorado em refinarias de petróleo existente para reduzir a importação de petróleo. Era a intenção da FAO (Organização das Nações Unidas) solicitar aplicações para métodos propostos a fim de produzir, tratar e modificar o PLO, de modo que, o método torne-o estável durante períodos de pelo menos 6 meses (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

Os métodos de determinação do NAT têm sido empregados pela indústria de petróleo por muitos anos e, têm certa relevância na determinação da corrosividade e ácidos do produto. Um dos principais objetivos no hidrocessamento do PLO é tornar capaz uma alimentação adequada para refinarias de petróleo. As propriedades dos PLOs melhorados estariam muito mais perto das propriedades da alimentação de hidrocarbonetos típicos do que o PLO original, e assim, o mesmo protocolo analítico aplicado para as alimentações das refinarias de petróleo poderiam ser usadas (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

Assim, a fim de melhorar as propriedades físico-químicas do PLO para a sua aplicação prática, o melhoramento do PLO é necessária. No entanto, o processo de melhoramento de PLO é muito difícil devido à complexidade dos conteúdos do PLO (ZHANG *et al.*, 2013).

Algumas vias estão sendo investigadas para minimizar o elevado teor de ácidos e a alta concentração de olefinas no PLO de triglicerídeos. Como exemplos, a utilização de carbonato de sódio em reatores de leito em movimento (ITO *et al.*, 2012) e catalisadores (BOTTON *et al.*, 2012) que proporcionam bons resultados em termos de redução do índice de acidez; a destilação reativa utilizando álcoois de cadeia curta é outra abordagem para reduzir o teor de ácido por meio da esterificação de ácidos carboxílicos (KUBÁTOVÁ *et al.*, 2011; WEBER *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2011).

2.3 REFERÊNCIAS

- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHISHI, N. N. Production of diesel like fuel and other value-added chemicals from the pyrolysis of animal fat. **Energy Fuels**. V. 19, pag. 1735–1741, 2005.
- ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable-oils. **J. Agric. Food Chem.** V. 31, nº 6, pag. 1268–1270, 1983.
- BIELANSKY, P.; WEINERT, A.; SCHÖNBERGER, C.; REICHHOLD, A. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. **Biomass Conv, Bioref.** V. 2, pag. 53–61, 2012.
- BOTTON V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Thermocatalytic cracking of the mixture of used frying oil – textile stamping sludge for the production of oil with low acidity index. **Quim. Nova**. V. 35, nº 4, pag. 677–682, 2012
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chem. Eng. J.** V. 91, (2–3), pag. 87–102, 2003.
- BUCHSBAUM, A.; HUTTER, K.; DANZINGER, F.; LICHTSCHEIDL, J. The Challenge of the Biofuels Directive for a European Refinery, in **OMW Refining and Marketing**. ERTC 9th Annual Meeting. Prague, Czech Republic, 2004.
- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. **Fuel Processing Technology**. V. 92, pag. 2041–2047, 2011a.
- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; KASZONYI, A.; CVENGROŠ, J. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. **Fuel Processing Technology**. V. 92, pag. 1623–1631, 2011b.
- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. 2010. **Catalytic cracking of vegetable oil and animal fat in presence of zeolite catalysts**. In: Tests and documentation done in the framework of the cross border project ESPAN by. Faculty of chemical and food technology STU, Bratislava.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W. **Ind. Eng. Chem.** 39, 1543, 1947.
- CHEW, T.L.; Bhatia, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresour. Technol.** V. 100, pag. 2540–2545, 2009.
- CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C.; ISLAM, M. R. Waste cooking oil as a source for biodiesel production. **Energies**. V. 1, pag. 3–16, 2008.
- CROSSLEY, A.; HEYES, T. D.; HUDSON, B. J. F. Effect of heat on purê triglycerides. **JAOCS**. V. 39, nº 1, pag. 9–14, 1962.

- DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor, **Fuel Processing Technology**. V. 57, pag. 81–92, 1998.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A.; ERDEM-SENATALAR, A. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor, **Energy & Fuels**. V. 12, pag. 1148–1152, 1998.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor, **Renew. Energy**. V. 16, (1–4), pag. 1007–1010, 1999.
- DUPAIN, X.; COSTA, D.; SCHAUVERIEN, C.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. Cracking of a rapeseed vegetable oil under fluid catalytic cracking conditions. **Appl Catal B**. V. 72, pag. 44–61, 2007.
- EGLOFF, G.; MORRELL, J. C. The cracking of cottonseed oil. **Ind. Eng. Chem**. V. 24, pag. 1426–1427, 1932.
- EGLOFF, G.; NELSON, E. F., Cracking Alaskan fur-seal oil. *Ind. Eng. Chem*. 25, 386–387, 1933.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M.) via GC/MS. **J. Brazil. Chem. Soc**. V. 10, nº 6, pag. 469–477, 1999.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (1), 103–111, 2004.
- GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel production technology subcontractor report**. National Renewable Energy Laboratory NREL, SR-510-36244, 2004.
- GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Prog, Energy Combust, Sci**. V. 24, nº 2, pag. 125–164, 1998.
- GUNSTONE, F. D. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. UK: Blackwell Publishing Lmted, 2004.
- HIGMAN, E. B.; SCHMELTZ, I.; HIGMAN, H. C.; CHORTYK, O. T. Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. 2. Products from pyrolysis of triglycerides at 400 degrees. **J. Agric. Food Chem**. V. 21, nº 2, pag. 202–204, 1973.
- HUA, T.; CHUNYI, L.; CHAOHE, Y.; HONGHONG, S. Alternative processing technology for converting vegetable oil and animal fats to clean fuels and light olefins, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, V. 16, pag. 394–400, 2008.
- HUBER, G. W.; CORMA, A. **Angew, Chem**. Int. Ed., 46,7184, 2007.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**. V. 51, pag. 101–125, 1997.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. **Energy Fuels**. V. 10, nº 6, pag. 1150-1162, 1996.

IGLESIAS, J.; MORALES, J. **Biodiesel Production from Waste Oils and Fats**, in Advances in Biodiesel Production: Processes and Technologies, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, ISBN:978-0-85709-117-8, 2012.

ITO, T.; SAKURAI, Y.; KAKUTA, Y.; SUGANO, M.; HIRANO, K. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. **Fuel Process Technol.** V. 94, pag. 47–52, 2012.

KATIKANENI, S.P.R.; ADJAYE, J.D.; IDEM, R.O.; BAKHSHI, N.N. Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2–C4 olefin production and model reaction studies. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 35, nº 10, pag. 3332–3346, 1996.

KARAOSMANOGLU, F. Vegetable oil fuels: a review. **Energy Sources**. V. 21, nº 3, pag. 221–231, 1999.

KARAOSMANOGLU, F.; TETIK, E.; GOLLU, E.; Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. **Fuel Process. Technol.** V. 59, nº 1, pag. 1–12, 1999.

KITAMURA, K. Studies of pyrolysis of triglycerides. Bull. **Chem. Soc. Jpn.** V. 44, nº 6, pag. 1606-1609, 1971.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M.O. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: SAHA, B. C. (Ed.), Fuels and Chemicals from Biomass, American Chemical Society, Washinton, DC, pag. 172-208, 1997.

KONWER, D.; TAYLOR, S. E.; GORDON, B. E.; OTVOS, J. W.; CALVIN, M. Liquid fuels from Mesua ferrea L, seed oil. **JAOCs**. V. 66, nº 2, pag. 223-226, 1989.

KUBÁTOVÁ, A.; LUOA, Y.; ŠTÁVOVÁ J, SADRAMELID, S. M.; AULICHE, T.; KOZLIKA, E. New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). **Fuel**. V. 90, pag. 2598-608, 2011.

LENG, T. Y.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to fuels and chemicals. **Can J Chem Eng.** V. 77, pag. 156-162 27, 1999.

LI, H.; SHEN, B.; KABALU, J. C.; NCHARE, M. Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. **Renewable Energy**. V. 34, pag. 1033–1039, 2009.

- LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D.A.; Cardoso, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. V. 71, nº 2, pag. 987-996, 2004.
- LIPINSKY, E. S.; ANSON, D.; LONGANBACH, J. R.; MURPHY, M. Thermochemical applications for fats and oils. *JAOCs*. V. 62, nº 5, pag. 940-942, 1985.
- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol*. V. 98, pag. 2351–2368, 2007.
- MEHER, L. C.; VIDYA, S. D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renew, Sustain, Energy Ver*. V. 10, pag. 248-268, 2006.
- MELERO, J. A.; CLAVERO, M.; CALLEJA, G.; GARCIA, A.; MIRAVALLS, R.; GALINDO, T. *Energy Fuels*. V. 24, pag. 707, 2010.
- MELERO, J. A.; GARCIA, A.; CLAVERO, M. Production of Biofuels via Catalytic Cracking, in **Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pag. 390–419, 2010.
- MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy Environ. Sci*. V. 5, pag. 7393–7420, 2012.
- MILLER, D. J.; JACKSON, J. E. Catalysis for biorenewables conversion, in National Science Foundation Workshop Report, Virginia, 2004.
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDTA, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*. V. 407, pag. 1-19, 2011.
- MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; ABREU, D. H.; SILVA, M. S.; SANTOS, W. G.; CASTRO, D. A. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J. Anal. Appl. Pyrol*. V. 110, pag. 1–11, 2014.
- NAWAR, W. W. Thermal decomposition of lipids – a review. *J. Agric. Food Chem*. V. 17, nº 1, pag. 18-21, 1969.
- NIEHAUS, R. A.; GOERING, C. E.; SAVAGE, L. D.; SORENSON, S. C. Cracked soybean oil as a fuel for a diesel-engine. *Trans. ASAE*. V. 29, nº 3, pag. 683-689, 1986.
- OASMAA, A.; ELLIOTT, D.C.; KORHONEN, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy Fuels*. V. 24, pag. 6548–6554, 2010.

- ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). **Biomass Bioenergy**. V. 26, nº 3, pag. 289-299, 2004.
- OOI, Y. S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel **Biomass Bioenergy**. V. 27, pag. 477-484, 2004.
- OOI, Y. S. 2004, Composite micro-mesoporous materials for the production of liquid fuels from catalytic cracking of fatty acids mixture and used palm oil, Ph.D, Thesis, Universiti Sains Malaysia, Malaysia.
- OSMONT, A.; CATOIRE, L.; GKALP, I.; SWIHART, M. T. Thermochemistry of CC and CH bond breaking in fatty acid methyl esters. **Energy & Fuels**. V. 21, pag. 2027-2032, 2007.
- PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. V. 86, pag. 338-347, 2009.
- SANTOS, C. D.; BOFIM, L. M.; MOTTA, J. A. S.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO, A. R.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Scientia Plena**. V. 5, nº 11, pag. 1-14, 2009.
- SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. **JAOCs**. V. 65, nº 11, 1988.
- SISWANTO, D. Y.; SALIM, G.W.; WIBISONO, N.; HINDARSO, H.; SUDARYANTO, Y.; ISMADJI, S. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using mcm-41: determination of optimum condition. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. V. 3, nº 6, pag. 42-46, 2008.
- SUURS, A. A. R.; HEKKERT, M. P Competition Between First and Second Generation Technologies: Lessons from the Formation of a Biofuels Innovation System in the Netherlands. **Energy**. V. 34, pag. 669, 2009.
- TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. **Bioresour. Technol.** V. 98, pag. 3593-3601, 2007.
- TWAIQ, F.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts, **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 38, pag. 3230-3238, 1999.
- TWAIQ, F. A. A.; ZABIDI, N. A. M.; BHATIA, S. Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalysts: statistical approach. **Int. Islamic Univ. Malaysia Eng. J.** V. 2, nº 1, pag. 13-21, 2001.
- TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicates mesoporous material with various Si/Al ratios. **Micropor. Mesopor. Mater.** V. 64, pag. 95-107, 2003a.

- TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicates MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Fuel Process. Technol.** V. 84, pag. 105–121, 2003b.
- TWAIQ, F. A. A.; MOHAMAD, A. R.; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Process. Technol.** V. 85, nº 11, pag. 1283-1300, 2004.
- WANG, S. 2013. “High-efficiency separation of bio-oil”. In: Matovic, M. D. **Biomass Now - Sustainable Growth and Use**, 1st ed. Chapter 16, InTech.
- WEBER, B.; STADLBAUER, E. A.; STENGL, S.; HOSSAIN, M.; FRANK, A.; STEFFENS, D. Production of hydrocarbons from fatty acids and animal fat in the presence of water and sodium carbonate: reactor performance and fuel properties. **Fuel**. V. 94, pag. 262–269, 2012.
- WESTERMANN, P.; JORGENSEN, B.; LANGE, L.; AHRING, B. K.; CHRISTENSEN, C. H. Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery. **Int. J. Hydrogen Energy**. V. 32, pag. 4135–4141, 2007.
- WIGGERS, V. R.; ZONTA, G. R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. **Fuel**. V. 107, pag. 601-608, 2013.
- XU, J.; XIAO, G.; ZHOU, Y.; JIANG, J. Production of biofuels from high-acid-value waste oils. **Energy Fuels**. V. 25, pag. 4638-42, 2011.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers. Manage.** V. 45, nº5, pag. 651-671, 2004.
- YAN, S.; DIMAGGIO, C.; WANG, H.; MOHAN, S.; KIM, M.; YANG, L.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Catalytic Conversion of Triglycerides to Liquid Biofuels Through Transesterification, Cracking, and Hydrotreatment Processes. **Current Catalysis**. V. 1, pag. 41-51, 2012.
- ZAHER, F. A.; TAMAN, A. R., Thermally decomposed cottonseed oil as a diesel-engine fuel. **Energy Sources**. V. 15, nº 3, pag. 499-504, 1993.
- ZHANG, L.; LIU, R.; YIN, R.; MEI, Y. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 24, pag. 66-72, 2013.

Capítulo 3

Effect of Catalyst Percentage on the Quality of Biofuels Produced by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil in Pilot Scale

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

(Artigo submetido em 01/04/2015)

Effect of Catalyst Percentage on the Quality of Biofuels Produced by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil in Pilot Scale

*A. A. Mancio^{1,2}; K. M. B. da Costa¹, C. C. Ferreira¹, M. C. Santos^{1,2}, D. E. L. Lhamas³; S. A. P. da Mota⁴; R. A. C. Leão⁵; R. O. M. A. de Souza⁵; M. E. Araújo^{1,2}; L. E. P. Borges⁶; N. T. Machado^{1,2}

¹Laboratory of Separation Processes and Applied Thermodynamic (TERM@)

¹Faculty of Chemical Engineering-UFPA

²Graduate Program of Natural Resources Engineering-UFPA

Rua Augusto Corrêa N° 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil

³Faculty of Mining and Chemical Engineering-UNIFESSPA

⁴Faculty of Materials Engineering-UNIFESSPA

Quadra 17, Bloco 4, Lote Especial, Nova Marabá, CEP: 68505-080, Marabá-Pará-Brazil

⁵Laboratory of Biocatalysis and Organic Synthesis, Institute of Chemistry-UFRJ

Av. Athos da Silveira Ramos, N° 149, Bloco A 622, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ-Brazil

⁶Laboratory of Catalyst Preparation and Catalytic Cracking, Section of Chemical Engineering-IME

Praça General Tibúrcio N° 80, CEP: 22290-270, Rio de Janeiro-RJ-Brazil

Abstract

In this work, the influence of catalyst content on the physical-chemical properties, yield and chemical composition of organic liquid products (OLP) obtained by thermal catalytic cracking of palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq.) has been investigated in pilot scale. The experiments were carried out in a reactor of 143 L, operating in batch mode at 450 °C and 1 atm, using 5, 10, 15, and 20% (w/w) Na₂CO₃ as catalyst. The catalyst has been characterized by *X-ray diffraction*, *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, *Scanning Electron Microscopy*, and *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*. The organic liquid products (biofuels) have been physical-chemical characterized by Officials AOCS and ASTM Methods in terms of *Acid Value*, *Saponification Value*, *Specific Gravity*, *Refraction Index*, *Kinematics Viscosity*, *Copper Strip Corrosion*, and *Flash Point*. The chemical composition of organic liquid products has been determined by *GC-MS*. The results show that *Kinematic Viscosity* and *Acid*

Value of organic liquid products decrease from 6.59 to 3.63 mm²s⁻¹ and from 51.56 to 1.26 mg KOH/g respectively with increasing catalyst content. In addition, the cracking temperature decreases from 348 °C to 310 °C. The GC-MS analysis indicated that organic liquid products were composed by hydrocarbons (*normal paraffins*, *olefins* and *naphthenics*) and oxygenated compounds (*carboxylic acids*, *alcohols*, *ketones* and *esters*) showing a strong dependency on the catalyst content. The major hydrocarbons present in the organic liquid products have carbon chain length ranging between C12 and C15 and its summation increases with increasing catalyst content, while those of oxygenated compounds decreases. The hydrocarbons boiling point range are similar to petroleum diesel, thus having a great potential to replace petroleum fuels and chemicals prior to proper deacidification and deoxygenation pre-treatments.

Keywords: Thermal Catalytic Cracking; Palm Oil; Physical-chemical Properties; Effect of Sodium Carbonate; Biofuels.

**Corresponding author. E-mail: andreia@ufpa.br*

3.1 INTRODUCTION

There is a growing interest on the research and development of alternative fuels to meet future energy needs of modern society [1]. These alternative fuels can be produced from a wide variety of renewable sources. Among these, the triglycerides play an important role [2, 3], as they are the major compounds present in vegetable oils and animal fats [4].

Vegetable oils and animal fats are considered renewable sources of great potential for the production of synthetic fuels and chemicals due to the similar chemical composition of fossil fuels [2], as well as due to the presence of negligible amounts of sulfur, nitrogen and heavy metals [5, 6]. However, the main challenge remains on how to efficiently convert vegetable oils and animal fats into appropriate alternative fuels [2].

There are several technical routes for the conversion of vegetable oils and animal fats into biofuels and they have been studied extensively by many researchers [2, 3]. One of the most promising technical routes to produce alternative fuels from vegetable oils and animal fats is pyrolysis, also known as cracking and the literature reports several studies on the subject [1-3, 5-42, 44-82].

The cracking of triglycerides has been carried out in different reaction modes and or conditions: without catalyst, characterizing the thermal cracking [6, 8, 9, 11, 17, 22, 24, 29-52], and with catalyst known as thermal-catalytic cracking [1-3, 5, 7, 10, 12-16, 18-21, 23, 25-28, 51-82]. Both have the purpose of obtaining hydrocarbons suitable for use as fuels [7-9]. However, the chemical composition of reaction products (fuels) shows a significant difference. This is due to the complex cracking mechanism of triglycerides [8, 9]. Besides the type of cracking mode (thermal cracking and thermal catalytic cracking), other factors that significantly affect the fuel composition are the

characteristics of raw material, reaction temperature, residence time, mode of operation (fluidized bed reactor, sludge bed reactor, etc.) and the presence of water in the raw material and/or in the catalyst [9].

The products obtained by the thermal cracking and thermal-catalytic cracking of triglycerides include gaseous fuels, liquid fuels referred as Organic Liquid Product (OLP), water and coke [6, 9, 13, 14]. The physical-chemical properties and composition of liquid fuels (OLP) depends on the selectivity of the catalyst used [13, 14]. The liquid fuel (OLP) is a product of great interest, and consists of hydrocarbons (linear paraffins, cyclic paraffins and olefins) corresponding to the boiling point range of gasoline, kerosene and diesel, and oxygen compounds (aldehydes, ketones and carboxylic acids) [6, 13, 15-18].

In order to increase the yield of OLP and reduce the yield of undesired reaction products, such as gas, water and coke, a wide variety of catalysts have been tested in thermal catalytic cracking [2, 7, 10, 16, 19-21, 23, 25-28, 51, 53-60, 63-73, 75, 78-81]. In general, the selected catalysts are solid porous materials with good selectivity with respect to the shape and size of appropriate pores [19]. Among these catalysts, the zeolites show great potential due to their unique porous structure and thermal and hydrothermal stability [2]. However, the OLP obtained by thermal catalytic cracking using zeolites has high carboxylic acid content, as confirmed by the acid index values reported in the literature [2, 6, 19, 20, 21].

Buzetzki *et al.* [20] obtained OLP with acid value close to 120 mg KOH/g [20], Wiggers *et al.* [6] obtained OLP with acid values higher than 120 mg KOH/g. Buzetzki *et al.* [21] obtained OLP with acid values exceeding 140 mg KOH/g, resulting in high corrosion damages to internal combustion engines, as well as filter clogging due to an increase of both cold and freezing point of biofuels. In addition, the use of zeolites as

catalyst in thermal catalytic cracking processes is limited due to the small size of the molecules. In this sense, mesoporous zeolites such as M41S and MCM-41 might overcome these limitations, as they have relatively larger pores sizes [2, 19], closer to the molecular size of hydrocarbons, making it possible to improve the quality of liquid fuels [2].

The advantages of thermal catalytic cracking process include high tolerance to the quality of raw lipid material, compatibility with combustion engines and similarities to petroleum fuel standards [12]. The products obtained by thermal-catalytic cracking have lower amounts of acid compounds due to the catalyst activity in the secondary cracking step, where the fatty acids are broken up to form hydrocarbons [8]. The OLP can be easily stored and transported, readily updated and refined to produce high quality fuels and may contain chemicals feasible to be recovered economically [22].

The disadvantages of liquid biofuels obtained by catalytic cracking of triglycerides remain on the high acid value and considerable concentrations of olefins, making it a corrosive and unstable fuel. Processes have been investigated to minimize the high acid value and high concentration of olefins in the OLP produced by cracking of triglycerides [9], including the application of proper catalysts such as Sodium Carbonate to reduce the liquid biofuels acid value [23-26].

Konwer *et al.* [23] used sodium carbonate as catalyst to produce liquid fuels from pyrolysis of *Mesua ferrea L.* seed oil and their pure primary fatty acids. The results showed that pyrolysis of *Mesua ferrea L.* seed oil in the presence of sodium carbonate at 1% (wt.) and at 500 °C produced black pyrolytic oil similar to crude oil and that their fractions could be suitable for various applications, including gasoline and diesel.

Sodium carbonate has been used as catalyst on the catalytic cracking of sunflower oil, being the experiments carried out in a reactor coupled/equipped to a fractionation column packed [25]. In comparison to the results obtained by Konwer *et al.* [23], Dandik *et al.* [25] had found very low concentrations of aromatic compounds in the organic liquids products. In addition, the conversions were lower than those obtained by Konwer *et al.* [23] and almost the half of feed material resulted in coke. The main products of cracking reactions consisted of hydrocarbons in the liquid phase with lower acid value and a gas phase with water, H₂, CO and CO₂.

Dandik & Aksoy [26] compared the catalytic cracking of residual sunflower oil with different catalysts (Sodium Carbonate, Silica-Alumina and HZSM-5). It was found that higher conversions 73.17% (w/w) were obtained using Sodium Carbonate as catalyst. Sodium Carbonate also resulted in higher yields of liquid products consisting basically of hydrocarbons in the temperature range of gasoline.

Mota *et al.* [27] investigated the production of liquid fuels by thermal catalytic cracking of palm oil followed by fractional distillation in the temperature range of light diesel. The experiment was conducted at 450°C, atmospheric pressure and 20% sodium carbonate as catalyst in pilot scale. The results showed a yield on OLP of 65.86% (w/w) with an *Acid Value* of 1.02 mg KOH/g OLP, 30.24% (w/w) non condensable gases, 2.5% (w/w) water, and 1.4% (w/w) coke. The yield on light diesel obtained by distillation average 24.9% (w/w) with an *Acid Value* of 1.68 mg KOH/g, being composed by 91.38% of *hydrocarbons* (31.27% *normal paraffins*, 54.44% *olefins* and 5.67% of *naphthenics*), and 8.62% of oxygenates compounds.

According to Bielansky *et al.* [28] only a few studies have been conducted on the cracking of vegetable oils in continuous and or semi-continuous pilot plants. Maher

& Bressler [12] reported that, despite the various studies related to cracking of triglycerides, detailed information on the OLP physical-chemical properties are scarce.

In this context, this study aims to evaluate the performance of a Catalytic Cracking Pilot Unit to thermochemical convert *Crude Palm Oil* into Organic Liquid Products (OLP) and investigate the effect of catalyst (Na_2CO_3) content on the yield, physical-chemical properties and chemical composition of OLP.

3.2 MATERIALS AND METHODS

3.2.1 Crude palm oil

Crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) was provided by Engefar Ltda (Ananindeua-Pará-Brazil). The *crude palm oil* has been physical-chemically characterized as described in the literature [27].

3.2.2 Catalyst

The catalyst Sodium Carbonate (Na_2CO_3), commercial soda ASH Light (D50), with purity of 98.0% (wt.) was supplied by Solvay Chemicals International SA (Brussels, Belgium). The catalyst was submitted to drying for a period of 03 (three) hours at 110°C using an air recirculating oven in order to remove the residual humidity.

3.2.3 Catalyst Characterization

The catalyst has been characterized by X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectrometry. In a previous study [27], the catalyst has been characterized by Thermal Analysis (TGA/DTG) and FT-IR spectroscopy.

3.2.3.1 X-Ray diffraction

The X-Ray Diffraction was performed as described in the literature [27].

3.2.3.2 X-Ray Fluorescence Spectroscopy

The X-Ray Fluorescence was performed using an X-ray Spectrometer (PANanalytical, Model: Epsilon 3-XL). The X-ray tubes were 50 kV and the Software used was Epson X3.

3.2.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphology of Sodium Carbonate was performed using a *Scanning Electron Microscope* (Hitachi/TM, Model: 3000). A small powder sample was placed on a double-sided carbon tape and mounted on suitable support. Afterwards, the sample

was inserted into the *Scanning Electron Microscope* chamber and analyzed at 15 kV and a distance of 7.90 mm.

3.2.3.4 Energy Dispersive X-ray Spectrometry

In addition to the morphological analysis, a semi-quantitative analysis of the elements present in *Sodium Carbonate* was performed using an *Energy Dispersive X-ray Spectrometer* (Oxford Instruments, Model: SwiftED 3000), coupled to the Scanning Electron Microscope described in *section 3.2.3.3*.

3.2.4 Experimental Apparatus and Procedures

The experimental apparatus (**Figure 3.1**) and procedures have been described in details elsewhere [27]. The experiments were carried out in batch mode at 450 °C and 1 atm, using crude palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq.) as renewable raw material and 5, 10, 15, and 20% (w/w) Na_2CO_3 as catalyst. The reaction liquid product (OLP + Aqueous Phase), as well as catalyst particles transported to the gaseous phase, have been submitted to a pre-treatment step of decantation for separating the organic liquid products and aqueous phase, followed by a filtration step in order to remove the residual catalyst particles present in the PLO.



Figure 3. 1 - View of Thermal Catalytic Cracking Pilot Plant.

3.2.5 Overall Material Balance

Figure 3.2 shows the *Stirred Sludge Bed Reactor* (R-01) of Thermal Catalytic Cracking Pilot Plant described in details elsewhere [27]. Application of mass conservation principle in terms of an overall mass balance within the *Stirred Sludge Bed Reactor* (R-01), operating at constant pressure (1 atm) and batch mode yields the following equations.



Figure 3. 2 - Stirred Sludge Bed Reactor (R-01).

$$M_{\text{Reactor}} = M_{\text{Feed}} + M_{\text{Catalyst}} \quad (3.1)$$

$$M_{\text{Feed}} + M_{\text{Catalyst}} = M_{\text{Liquid}} + M_{\text{Solid}} + M_{\text{Gas}} \quad (3.2)$$

$$M_{\text{Liquid}} = M_{\text{OLP}} + M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.3)$$

$$M_{\text{Catalyst}} = M_{\text{Catalyst in Coke}} + M_{\text{Catalyst Transported}} \quad (3.4)$$

$$M_{\text{Solid}} = M_{\text{Coke}} + M_{\text{Catalyst}} \quad (3.5)$$

Where $M_{\text{Feed}} = M_{\text{Palm Oil}}$ is the mass of Palm Oil, M_{Catalyst} is the mass of catalyst, M_{Liquid} is the mass of liquid phase, M_{OLP} is the mass of organic liquid product (OLP), $M_{\text{H}_2\text{O}}$ is the mass of aqueous phase, $M_{\text{Catalyst Transported}}$ is the mass of catalyst transported to the gaseous phase during the cracking reaction, M_{Coke} is the mass of coke formed during the cracking reaction, $M_{\text{Catalyst in Coke}}$ is the mass of catalyst in coke. The catalyst performance was evaluated in terms of conversion and yield of reaction products, defined by the equations (3.6) and (3.7).

$$\text{Conversion (wt.\%)} = \frac{(M_{\text{Gas}} + M_{\text{OLP}} + M_{\text{Coke}})}{M_{\text{Palm Oil}}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Yield (wt.\%)} = \frac{M_{\text{OLP}}}{M_{\text{Palm Oil}}} \times 100 \quad (3.7)$$

3.2.6 Characterization of Organic Liquid Products

3.2.6.1 Physical-Chemical Characterization of Organic Liquid Products

The Organic Liquid Products have been physical-chemical characterized by Official AOCS and ASTM Methods in terms of Specific gravity at 20°C (AOCS Cc 10c-95), Kinematic Viscosity at 40°C (ASTM D 445), Corrosiveness to Copper (ASTM D 130), Total Acid Number (ASTM D 974), Saponification Value (AOCS Cd 3-25), Refractive Index (AOCS Cc 7-25), and Flash Point (ASTM D 93).

3.2.6.2 Chemical Derivatization of Fatty Acids

Prior to the chemical analysis by *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS), all the samples of Organic Liquid Products were submitted to a pre-treatment of chemical derivatization of free fatty acids. Initially, an aliquot of 20.0 μL of Organic Liquid Product was transferred to a vial. Afterwards, it was added 100 μL of N-methyl (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA). The mixture (OLP + MSTFA) was homogenized and heated at 60°C for 30 minutes using an orbital shaker with

temperature control. Then, the homogeneous liquid phase was diluted in 880 μL of CH_2Cl_2 (solvent), being ready to be injected into the GC-MS apparatus.

3.2.6.3 GC-MS Analysis of Liquid Organic Product

The GC-MS analysis of Organic Liquid Products was performed using a *Gas Chromatograph* coupled to a *Mass Spectrometer* (Shimadzu, Model: GCMS-2010) and QP2010 interface. The column was a RTX-5MS ($L = 30\text{m}$; $d = 0.25\text{ mm}$). Helium was used as the carrier gas with a flow rate of 1 mL/min, split rate of 1/100 and the following temperature program: the oven temperature was increased $15^\circ\text{C}/\text{min}$ to 150°C , $8^\circ\text{C}/\text{min}$ to 200°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to 240°C , being maintained for 4 min. Afterwards, the oven was heated at $15^\circ\text{C}/\text{min}$ to 300°C . The injector and detector temperature was 280°C . The chemical compounds were identified by comparison with the NIST05s.LIB library.

3.3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.3.1 Catalyst Characterization

3.3.1.1 X-Ray Diffraction

By the X-ray diffraction analysis of the Sodium Carbonate, the compounds were identified according to the position 2θ for the most intense peak: 100% (38.05°) with spacing 2.36 according to the file catalog PDF 37-0451; 93% (37.92°) with spacing of 2.37 according to the file catalogs PDF 37-0451 and 76-0910; 90% (35.27°) with spacing of 2.54 according to the file catalogs PDF 37-0451 and 76-0910; 85% (32.34°) with a spacing of 2.76 according to the file catalog 76-0910; 72% (30.17°) with a spacing of 2.96 according to the file catalogs PDF 37-0451 and 76-0910 and 65% (41.53°) with a spacing of 2.17 according to the file catalogs PDF 37-0451 as summarized in **Figure 3.3**, which describes in details the composition of sodium carbonate, showing the catalyst is composed by **Natrite** (Sodium Carbonate) and **Sodium Carbonate Hydrate** as described in the literature [83].

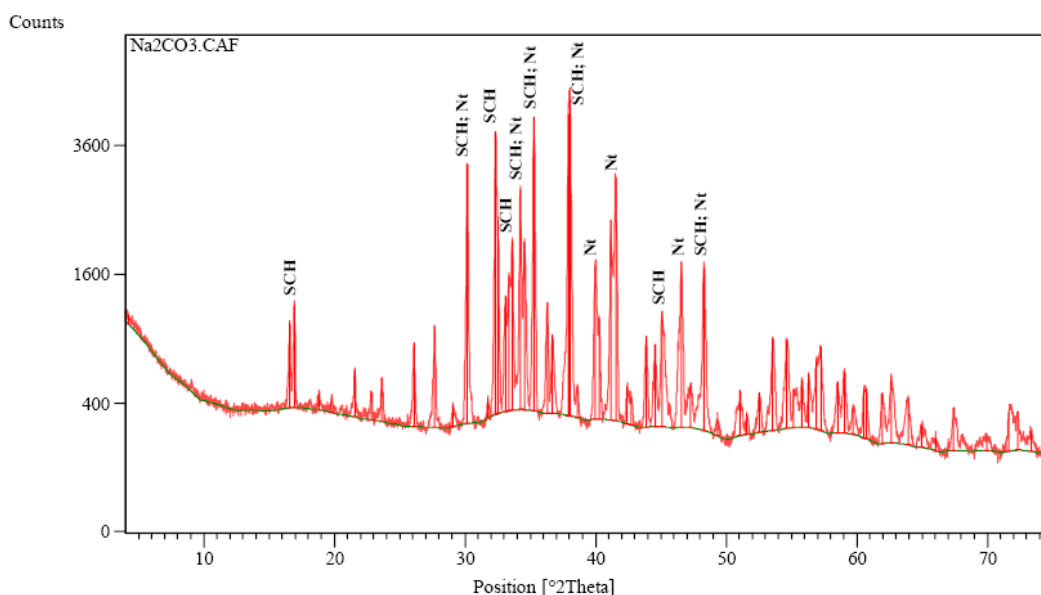


Figure 3.3 - X-Ray diffraction of the catalyst sodium carbonate (Na_2CO_3). Nt represent the compound Natrite and SCH the compound Sodium Carbonate Hydrate.

3.3.1.2 X-Ray Fluorescence Spectroscopy

Table 3.1 shows the X-Rays Fluorescence of *Sodium Carbonate*. The results show that Sodium Carbonate has over 98% (wt.) purity. Furthermore, the mineralogical composition shows the presence of SiO_2 with 0.773% (wt.) and the absence of *Sulfur*.

Table 3. 1 - X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Sodium Carbonate (Na_2CO_3).

Sample	SiO_2	P	CaO	Fe_2O_3	Na	Cl	Ag
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Na_2CO_3	0.773	0.153	0.080	0.092	98.118	0.427	0.358

3.3.1.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The micrographics of *Sodium Carbonate* presented in **Figure 3.4** show that catalyst (Na_2CO_3) particles exhibit a cylindrical shape. The images obtained by Scanning Electron Microscopy are according to the micrographics obtained by Forryan *et al.* [86], which reported that the cylindrical shape of particles provides a more realistic representation of *Sodium Carbonate* morphology.

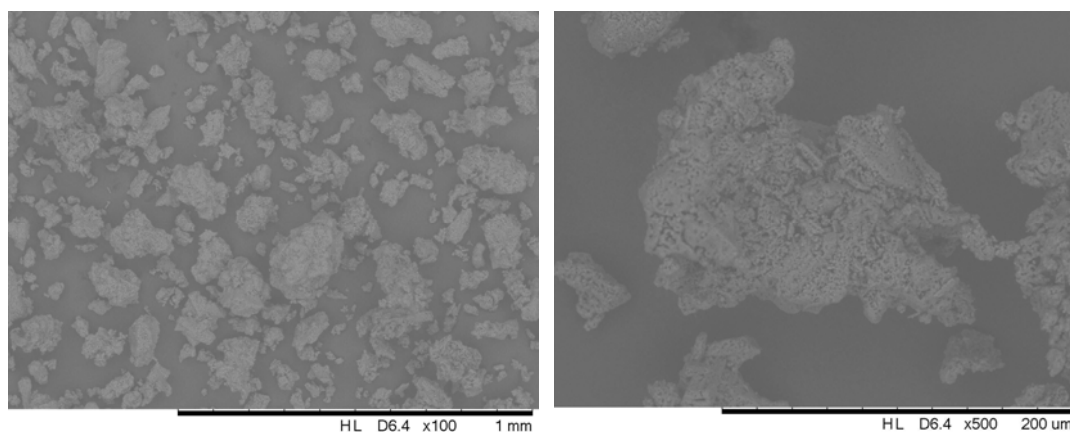


Figure 3. 4 - Scanning Electron Microscopy of *Sodium Carbonate* (Na_2CO_3).

3.3.2 Process Parameters of Thermal Catalytic Cracking of Palm Oil

Table 3.2 shows the process parameters for all thermal-catalytic cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm, using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst.

Table 3. 2 - Process parameters for all thermal catalytic cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst.

Process Parameters	Catalyst [% wt.]			
	5	10	15	20
Cracking Temperature [°C]	450	450	450	450
Mass of Feed [kg]	49.10	30.45	34.90	48.00
Mass of Catalyst [kg]	2.58	3.01	5.24	9.60
Cracking Time [min]	275	110	100	180
Stirrer Speed [rpm]	150	150	150	150
Initial Cracking Temperature [°C]	348	337	320	310

By analyzing the data presented in Table 3.2, it can be observed that cracking temperature shows a *linear* tendency to decrease with increasing catalyst (Na_2CO_3) content as illustrated in **Figure 3.5**.

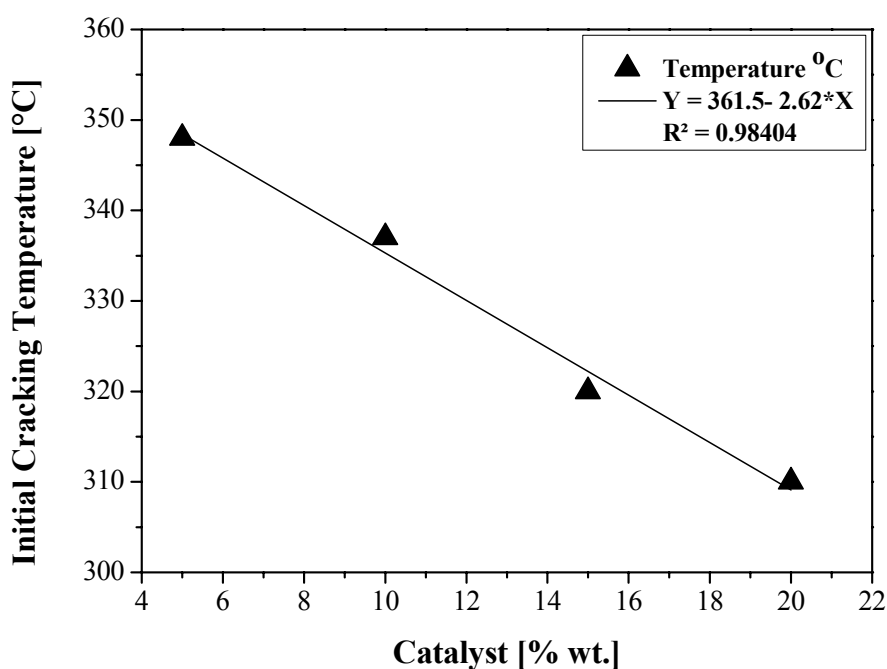


Figure 3. 5 - Initial cracking temperature as a function of catalyst content (Na_2CO_3).

According to Crossley *et al.* [32], at 300°C, the first cracking reactions of triglycerides take place, resulting on the formation of fatty acid and acrolein. Afterwards, at higher temperatures between 400°C and 500°C, cracking reactions produces short chain length hydrocarbons. In addition, Santos *et al.* [85] reported that

initial and final temperatures for the catalytic cracking of soybean oil were lower compared to those of thermal cracking of soybean oil.

3.3.3 Overall Material Balance of Thermal Catalytic-Cracking of Palm Oil

The catalyst performance on the overall material balance for all the thermal catalytic-cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm, using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst, was evaluated in terms of conversion and yield of reaction products (**Table 3.3**).

Table 3. 3 - Conversion and Yield of reaction products for the thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using *Sodium Carbonate* as catalyst.

Products	Percentage of Na ₂ CO ₃ [wt.]			
	5%	10%	15%	20%
Conversion	82.60	90.84	86.36	89.07
Yield of Products [% wt.]				
OLP	62.32	47.15	58.74	41.46
Palm Oil	14.56	0.00	0.00	0.00
Gas	5.09	29.07	12.15	47.29
Water	2.83	9.16	13.64	10.83
Coke	15.19	14.62	15.47	0.42
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

The results presented in **Table 3.3** for the conversion of crude palm oil into reaction products of interest such as liquid biofuels (OLP), coke and gas ranges between 82.60% and 90.84%, showing a tendency to increase with increasing catalyst content. These results are higher than the values reported by Dandik & Aksoy [51] for the thermal catalytic cracking of residual sunflower oil at 400°C and 420°C, using different concentrations of Sodium Carbonate as catalyst, where conversions between 42% and 83% (w/w) have been obtained. Dandik & Aksoy [51] also report that increasing the percentage of *Sodium Carbonate* produces an increase on the yield of Organic Liquid Products. However, comparing the conversion of reaction products and OLP yield using 20% (w/w) *Sodium Carbonate* with the results reported by Mota *et al.* [27], who carried out thermal catalytic cracking experiments using the same experimental apparatus and procedures, operating conditions (450°C and 1 atm), feedstock (crude palm oil), and 20% (w/w) catalyst (Na₂CO₃), obtaining higher conversion of reaction products and

OLP yield. This may be due to thermal instabilities inside the *Stirred Sludge Bed Reactor* during the experiments, as well as small amounts of catalyst particles transported to the gaseous phase, observed on the experiment carried out with 5% (w/w) *Sodium Carbonate* and confirmed by the presence of 18.95% esters (unreacted palm oil) in OLP, and on the experiment carried out with 20% (w/w) *Sodium Carbonate*, where considerable amounts of catalyst particles have been transported to the gaseous phase, thus making any comparison concerning the OLP yield illustrated in **Figure 3.6** not appropriate.

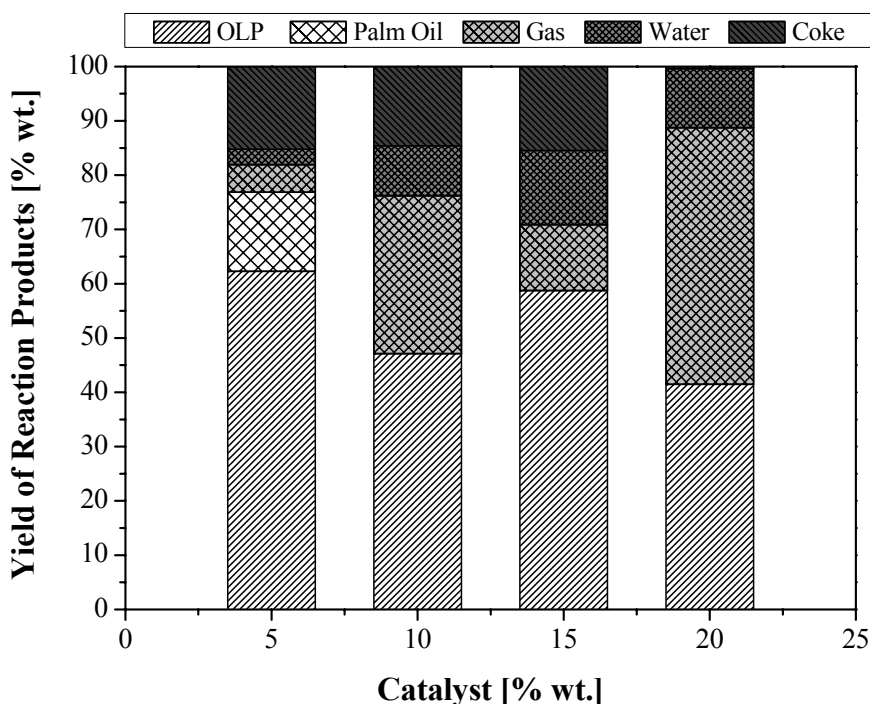


Figure 3. 6 - Yield of reaction products for the thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm as a function of catalyst (Na_2CO_3) content.

The yield of coke also decreased from 15.15% to 0.42% (w/w) with increasing catalyst content. These results are consistent with those obtained by Dandik & Aksoy [51], since the authors reported that increasing the percentage of catalyst causes a decrease on the formation of coke. The yield of gaseous products and water increases from 5.14 to 47.29% (w/w) and 2.83% to 13.64% (w/w) respectively, with increasing catalyst content. In addition, Dandik & Aksoy [51] reported that *Sodium Carbonate* is a solid acting as catalyst in thermal-catalytic cracking reactions of vegetable oils which favors the formation of gaseous products.

According to Vonghia *et al.* [10], Chang & Wan [31], Alencar *et al.* [36] and Dandik & Aksoy [51], coke is formed by the decomposition of long chain hydrocarbon radicals, polymerization of olefins and aromatics, polycondensation of triglycerides and heavy oxygenated hydrocarbons and dehydrogenation of aromatic. Heavy hydrocarbons are produced by the reactions of polymerization and polycondensation.

3.3.4 Physical and chemical characterization of OLPs

The physical-chemical characterization of Organic Liquids Products obtained by thermal catalytic cracking of crude palm oil at 450°C and 1 atm, using 5, 10, 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate* as catalyst is shown in **Table 3.4**.

Table 3. 4 - Physical-chemical properties of Organic Liquid Products produced by thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using *Sodium Carbonate* as catalyst.

Physical-chemical Properties	Catalyst (% wt.)			
	5	10	15	20
Specific Gravity at 20°C [kg/m ³]	0.849	0.834	0.830	0.816
Kinematic viscosity at 40°C [mm ² /s]	6.59	5.67	4.82	3.63
Corrosiveness to Copper, 3h at 50°C	1A	1A	1A	1A
Acid Value [mg KOH/g]	51.56	4.10	3.55	1.26
Saponification Value [mg KOH/g]	70.95	64.91	54.15	14.37
Refractive Index	1.458	1.453	1.454	1.457
Flash Point [°C]	87	28	27	27

The results summarized in **Table 3.4** show a strong dependence of OLP physical-chemical properties on the catalyst content, particularly for the *Specific Gravity at 20°C*, *Kinematic Viscosity*, and *Acid and Saponification Values*.

3.3.4.1 Influence of Catalyst Percentage on Physical and Transport Properties of OLP

The influence of catalyst content on physical (Specific Gravity at 20°C) and transport (Kinematic Viscosity) properties of OLP are illustrated in **Figures 3.7** and **3.8**, showing for both the *Specific Gravity at 20°C* and *Kinematic Viscosity* a linear tendency to decrease with increasing catalyst (Na₂CO₃) content. This behavior is probably due to the an increase on the light hydrocarbons fractions with increasing catalyst (Na₂CO₃) content, confirmed by GC-MS analysis presented in **Tables 3.6**, **3.8**, **3.10**, and **3.12**.

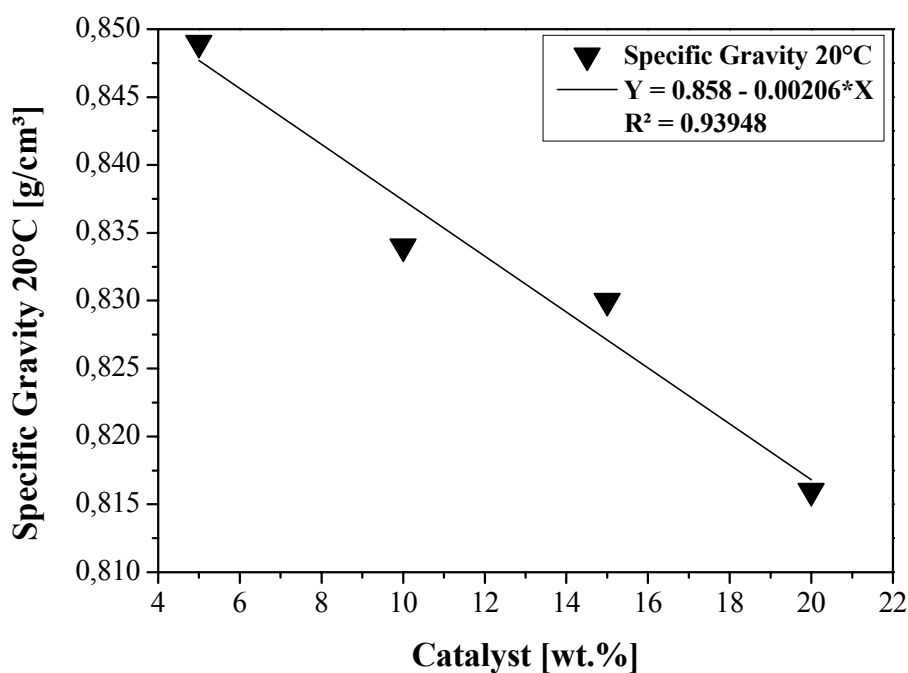


Figure 3. 7 - Specific Gravity at 20°C of OLP as a function of catalyst content.

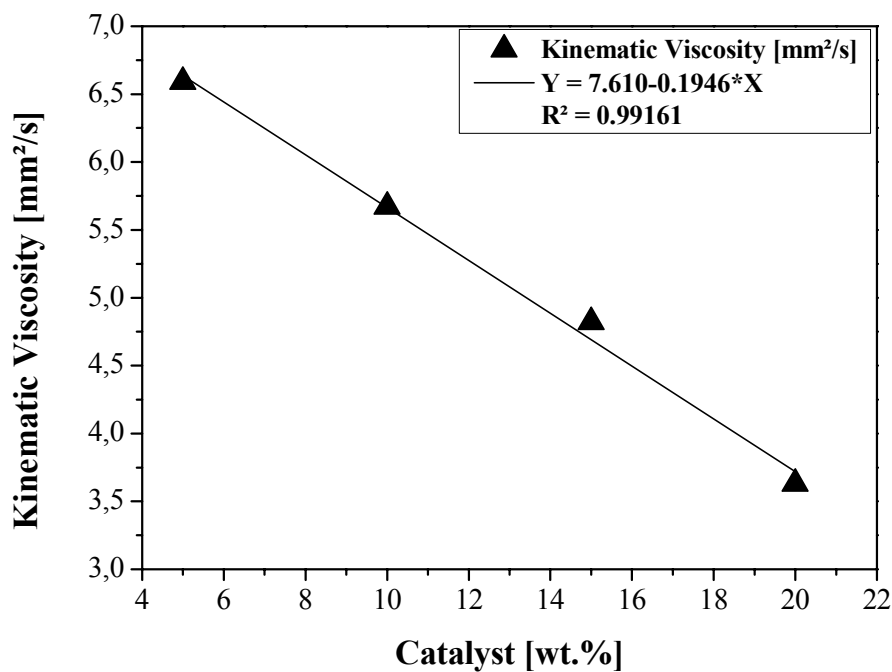


Figure 3. 8 - Kinematic Viscosity of OLP as a function of catalyst content.

Santos *et al.* [50] and Buzetzk *et al.* [21] stated that the differences on the physical and chemical properties of fuels are the result of differences in the chemical

composition of OLP. Santos *et al.* [50] reported that the viscosity and density of fuels are directly related to interactions between molecules, been the interactions of hydrocarbons of van der Waals type, while those of fatty acids and other oxygenated compounds of hydrogen bond type. Therefore, it is expected weaker chemical interactions for compounds with low oxygen content, as well as for hydrocarbon with shorter chain length, resulting in lower viscosity and density values. Thus, corroborating the results presented in **Figures 3.7** and **3.8** and the GC-MS analysis presented in **Tables 3.6**, showing the highest content of oxygenates compounds present in OLP for the thermal catalytic cracking of crude palm oil at 450°C and 1 atm using 5% (w/w) *Sodium Carbonate* as catalyst.

3.3.4.2 Influence of Catalyst Percentage on Physical-Chemical Properties of OLP

The influence of catalyst content on physical-chemical properties of OLP (*Acid Value* and *Saponification Value*) is illustrated in **Figure 3.9**. It can be observed that the *Acid* and *Saponification Values* show a tendency to decrease with increasing catalyst (Na_2CO_3) content. These results highlight the efficiency of *Sodium Carbonate* activity for the secondary cracking reactions, that is, an increase on the amount of *Sodium Carbonate* content has a direct effect on the deoxygenation step of fatty acids formed during the primary cracking reactions, resulting on a significant reduction of *Acid Value* of Organic Liquids Products. The same behavior was reported by Prado & Antoniosi Filho [8] for the thermal catalytic cracking of soybean oil cracking, using 10%, 20% and 30% (w/w) of thermal activated bauxite as catalyst.

According to Buzetzkí *et al.* [20], a high *Acid Value* is associated with high values for the *Specific Gravity* at 20°C and *Kinematic Viscosity* of Organic Liquids Products. This behavior was also observed in this study, where the highest values for the *Specific Gravity* at 20°C and *Kinematic Viscosity* of Organic Liquids Products has been observed on the thermal catalytic cracking experiment using 5% (w/w) *Sodium Carbonate*, showing also the highest *Acid Value*.

In relation to the *Saponification Value*, it can be observed in **Figure 3.9** that increasing the percentage of *Sodium Carbonate* there has been a gradual reduction on the *Saponification Value* of OLP, ranging from 70.95 to 14.37 [mg KOH/g]. According to Haas [86] and Gunstone [87], the higher the *Saponification Value* the lower the fatty acid chain length. Therefore, the results presented in **Figure 3.9**, show the highest

Saponification Value occurs on the thermal catalytic cracking experiment using 5% (w/w) *Sodium Carbonate*. In addition, **Table 3.6** confirms the presence of highest concentration of fatty acids with low carbon chain length (C8, C9, and C10) in the Organic Liquid Products.

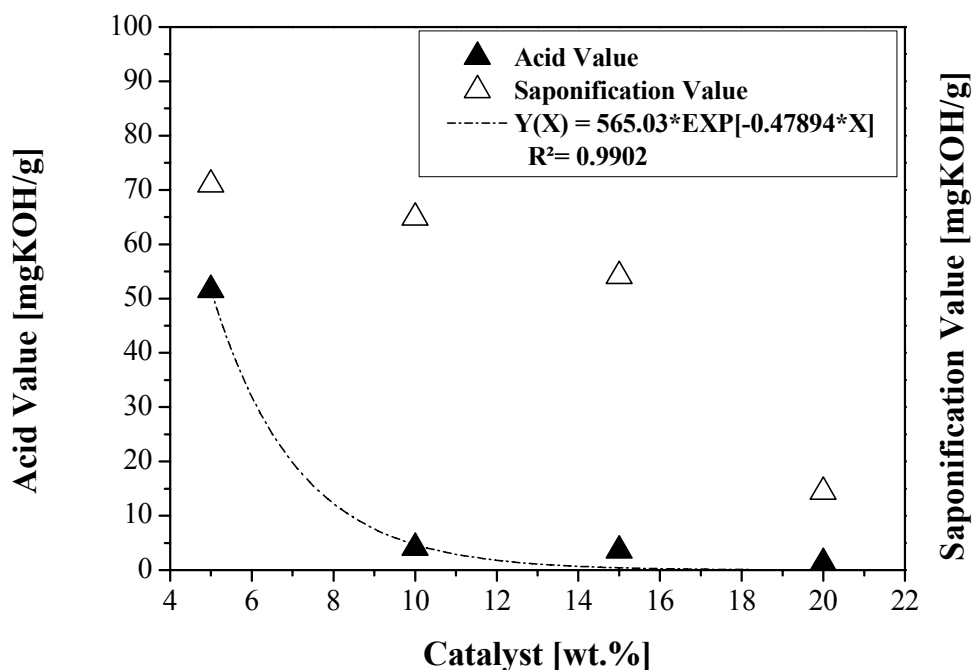


Figure 3. 9 - Acid and Saponification Values of OLP as a function of catalyst content.

Table 3.4 also shows the influence of catalyst percentage on *Flash Point* of OLP. It was found that the increasing on *Sodium Carbonate* percentage promoted a reduction on *Flash Point* of OLP. According to Farah [88], the *Flash Point* is physical-chemical property inverse to the presence of light hydrocarbons fractions, that is, the lower the *Flash Point* the higher the concentration of light hydrocarbons fractions in the OLP. Therefore, it can be concluded that an increase on the *Sodium Carbonate* percentage favored the formation of light hydrocarbon fractions in the OLP.

3.3.4.3 Influence of Catalyst Content on the Chemical Composition of OLP

In the Appendix A, **Figures A.1, A.2, A.3** and **A.4** show the chromatograms and **Tables A.1, A.2, A.3** and **A.4** show the retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks identified by GC-MS of

Organic Liquid Products obtained by thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm as a function of catalyst (Na_2CO_3) content.

Based on the GC-MS analysis presented in **Tables A.1, A.2, A.3 and A.4**, it was observed that approximately 60 compounds with high similarities could be detected. These components were classified into two major groups: hydrocarbons and oxygenates. In addition, the main classes of hydrocarbons were also classified (normal paraffinic, branched paraffinic, olefins, naphthenics and aromatics) and oxygen compounds (carboxylic acids, alcohols, aldehydes, ketones and esters), arranged according to the chemical functions are presented in **Tables 3.5, 3.6, 3.7 and 3.8**.

The GC-MS analysis of the OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm, shown in **Table 3.5**, indicated that OLP is composed by 61.01% (wt.%) hydrocarbon and 38.99% (wt.%) oxygenates. By the hydrocarbon group was possible to identify 03 (three) distinct chemical classes: normal paraffin (23.40 wt.%), olefins (31.10 wt.%) and naphthenics (6.51 wt.%). The oxygenates are composed by carboxylic acids (15.17 wt.%), alcohols (0.41 wt.%), ketones (4.46 wt.%) and esters (18.95 wt.%), indicating the presence of **unreacted palm oil** in OLP.

Table 3. 5 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) *Sodium Carbonate* at 450°C and 1 atm.

Product Groups	Area [%]
Hydrocarbons	61.01
Normal paraffins	23.40
Branched paraffins	0.00
Olefins	31.10
Naphthenics	6.51
Aromatics	0.00
Oxygenates	38.99
Carboxylic acids	15.17
Alcohols	0.41
Aldehydes	0.00
Ketones	4.46
Esters	18.95
Others	0.00
Total	100.00

The GC-MS analysis of the OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm, shown in **Table 3.6**, indicated that OLP is composed by 89.24% (wt.%) hydrocarbons and 10.76% (wt.%) oxygenates. The major hydrocarbon group are constituted by 03 (three) distinct chemical classes: normal paraffin (41.93 wt.%), olefins (25.34 wt.%) and naphthenics (21.97 wt.%). The oxygenates compounds are composed by carboxylic acids (2.63 wt.%), alcohols (3.37 wt.%), ketones (4.62 wt.%) and other compounds (0.14 wt.%).

Table 3. 6 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Product Groups	Area [%]
Hydrocarbons	89.24
Normal paraffins	41.93
Branched paraffins	0.00
Olefins	25.34
Naphthenics	21.97
Aromatics	0.00
Oxygenates	10.76
Carboxylic acids	2.63
Alcohols	3.37
Aldehydes	0.00
Ketones	4.62
Esters	0.00
Others	0.14
Total	100.00

The GC-MS analysis of the OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm, shown in **Table 3.7**, indicated that OLP is composed by 92.84% (wt.%) hydrocarbon and 7.16% (wt.%) oxygenates. The hydrocarbon group was possible to identify 03 (three) major chemical classes: normal paraffin (27.53 wt.%), olefins (54.78 wt.%) and naphthenics (10.53 wt.%). On the other hand, oxygenates indicated the presence of alcohols (2.66 wt.%), ketones (4.50 wt.%). In addition, the presence of carboxylic acids and ketones has not been detected.

Table 3. 7 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Product Groups	Area [%]
Hydrocarbons	92.84
Normal paraffins	27.53
Branched paraffins	0.00
Olefins	54.78
Naphthenics	10.53
Aromatics	0.00
Oxygenates	7.16
Carboxylic acids	0.00
Alcohols	2.66
Aldehydes	0.00
Ketones	4.50
Esters	0.00
Others	0.00
Total	100.00

The GC-MS analysis of the OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm, shown in **Table 3.8**, indicated that OLP is composed by 88.10% (wt.%) hydrocarbon and 11.90% (wt.%) oxygenates. In the hydrocarbon group was possible to identify 03 (three) distinct chemical classes: normal paraffin (24.28 wt.%), olefins (51.54 wt.%) and naphthenics (12.08 wt.%). The oxygenates indicates the presence of carboxylic acids (3.10 wt.%), alcohols (3.31 wt.%), and ketones (5.49 wt.%).

Table 3. 8 - Chemical composition in terms of hydrocarbon and oxygenated compounds present in OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) *Sodium Carbonate* at 450°C and 1 atm.

Product Groups	Area [%]
Hydrocarbons	88.10
Normal paraffins	24.28
Branched paraffins	0.00
Olefin	51.74
Naphthenics	12.08
Aromatics	0.00
Oxygenates	11.90
Carboxylic acids	3.10
Alcohols	3.31
Aldehydes	0.00
Ketones	5.49
Esters	0.00
Others	0.00
Total	100.00

By analyzing the GC-MS the chemical composition of Organic Liquids Products obtained by thermal catalytic cracking of crude palm oil at 450°C and 1 atm, using 5, 10, 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate* as catalyst, summarized in **Table 3.9**, it can be observed the presence of similar chemical classes of compounds, although with slightly differences in concentration. The GC-MS of Organic Liquid Compounds detected relatively large amounts of C15 hydrocarbons (retention time around 9.5 minutes), followed by C14 hydrocarbons (retention time around 8.5 minutes). The highest levels concentrations of fatty acids and esters (no reacted palm oil) has been observed on the thermal catalytic cracking experiment using 5% (w/w) *Sodium Carbonate*, showing the presence of hexadecanoic acid (retention time around 15.031 min), followed by hexadecanoic acid, methylpalmitate (retention time around 14.471 min), methyloleate (retention time around 17.4 min) and methylstearate (retention time around 17.835 min). Hexadecanoic acid retention time is in agreement with the results reported by Buzetzki *et al.* [20] for thermal catalytic cracking of frying oil, soybean oil and jatropha oil in the presence of NaY, obtaining high yields of hexadecanoic acid, identified on the GC-MS at a retention time of about 17 min.

Table 3. 9 - Chemical composition of hydrocarbons present in OLP as a function of catalyst (Na_2CO_3) content.

Carbon number	Catalyst (% wt.)			
	5%	10%	15%	20%
C9	-	-	0.71	-
C10	1.77	6.85	11.78	7.76
C11	4.29	9.51	5.62	6.46
C12	2.31	15.43	15.89	15.28
C13	9.82	5.45	13.88	11.91
C14	11.72	13.41	14.34	13.36
C15	14.21	25.57	20.17	22.72
C16	2.12	5.67	0.75	1.35
C17	3.83	4.63	6.96	6.11
C18	0.33	1.82	0.47	1.84
C19	1.09	0.82	2.27	1.31
C20	3.15	0.08	-	-
C21	-	-	-	-
C22	-	-	-	-
C23	6.37	-	-	-
ΣHydrocarbons	61.01	89.24	92.84	88.10

The high concentration of fatty acids in the OLP observed on the thermal catalytic cracking experiment using 5% (w/w) *Sodium Carbonate*, explains the highest *Acid Value* (51.56 mg KOH/g), indicating that this experiment showed characteristics of thermal cracking, since carboxylic acids are known to be extremely stable with respect to thermal cracking [48], as reported by Dupain *et al.* [52] who observed negligible changes on the concentration of oleic acid when submitted at 525°C for a long period of time.

Wiggers *et al.* [9] reported that the catalytic cracking tends to be more favorable for the formation of aromatics compared to thermal cracking. Furthermore, since benzene is formed, it becomes very difficult to remove it from reaction liquid products. However, according to **Tables 3.5, 3.6, 3.7 and 3.8**, it was not detected the presence of aromatic hydrocarbons in the Organic Liquid Products, contrary to the results reported by Dandik & Aksoy [51], which identified aromatic hydrocarbons at low concentrations in all Organic Liquid Products obtained using 1, 5, 10 and 20% (w/w) of Na_2CO_3 . Since the *European Programme on Fuels with Emissions and Engine Technologies* considers reducing the Benzene content in Fuels, it can be concluded that the absence of aromatic

compounds is a positive factor concerning the quality of liquid biofuels as reported by Mota *et al.* [27]. The authors reported that the absence of aromatic compounds is a very important feature for the quality of light diesel fraction (green diesel), obtained by fractional distillation of OLPs, and since the presence of aromatics in diesel fuels increases the resistance to detonation in internal combustion engines.

Figure 3.10 illustrates the effect of catalyst content on the distribution of hydrocarbons and oxygenates in OLP. The amount of hydrocarbons increases with increasing *Sodium Carbonate* content, while the amount of oxygenates reduces, maintaining almost constant for 10, 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate*. The hydrocarbons fractions in the Organic Liquid Products increases from 61.01 to 92.84 (w/w) (**Table 3.9**), while the content of oxygenates reduced from 38.99 to 7.16% (w/w), with increasing *Sodium Carbonate* content. These results are in accord to studies reported in the literature [21, 51, 52], showing the influence of catalyst content on the physical-chemical properties, as well as chemical composition of Organic Liquid Products in *Thermal Catalytic Cracking Process*. In addition, summation of hydrocarbons C12-C15 fractions present in OLP also increases as the percentage of *Sodium Carbonate* increases (**Figure 3.11**). The major hydrocarbons present in the OLP have carbon chain between C12 a C15, showing a summation of 38.06, 59.86, 64.28 and 63.27% (w/w) as illustrated in **Figure 3.11**.

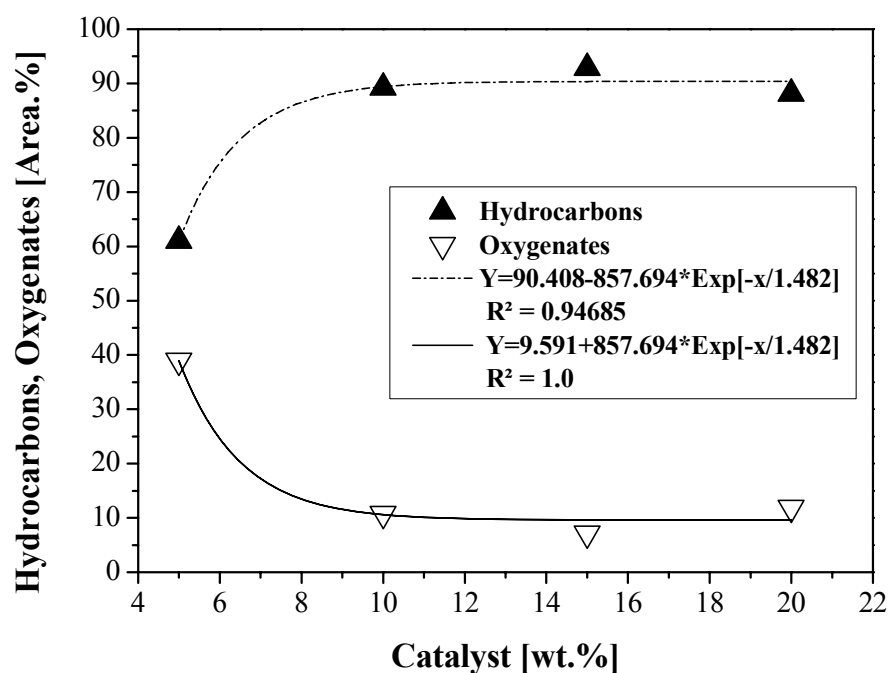


Figure 3. 10 - Distribution of hydrocarbons and oxygenated compounds presents in OLP as a function of catalyst content.

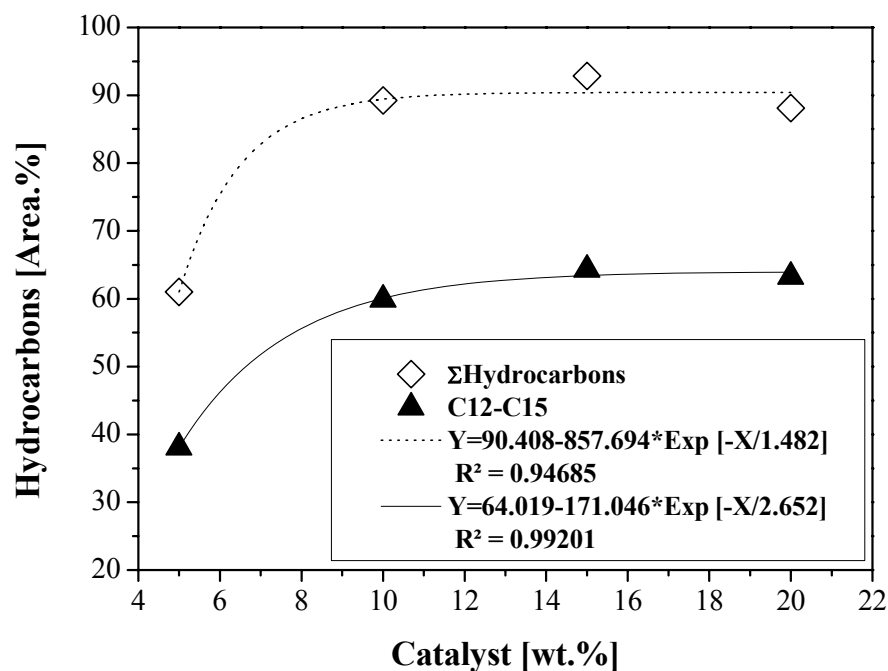


Figure 3. 11 - Summation of hydrocarbons and C12-C15 fractions present in OLP as a function of catalyst content.

Vonghia *et al.* [10], Idem *et al.* [11], Chang & Wan [31], Alencar *et al.* [36] and Dandik & Aksoy [51] reported that the removal of heavy oxygenated compounds such as carboxylic acids, ketones, aldehydes and esters are dominant steps in cracking reactions of triglycerides and initiate at temperatures ranging between 240°C-300°C. Carbon monoxide molecules are produced by decarbonylation of oxygenated hydrocarbons. Carbon dioxide and water are formed from the decarboxylation of saturated and unsaturated carboxylic acids. At the same time, these reactions result on the formation of hydrocarbon radicals, which undergoes a series of reactions such as disproportionation, isomerization and hydrogen transfer in order to produce the hydrocarbons of linear and branched carbon chains. Therefore, the results presented in **Figure 10** are consistent with the literature. Another explanation for the increase hydrocarbons concentration in the Organic Liquid Products was proposed by Dandik & Aksoy [51]. The authors stated that fatty acids produced by cracking of triglycerides react probably first with Na_2CO_3 to form sodium salts, been decomposed to form hydrocarbons fractions. Therefore, the effect of increasing Sodium Carbonate content on the reduction of carboxylic acids concentration in the Organic Liquid Products are in agreement with the results presented in **Table 3.9**.

Figure 3.12 evaluates the effect of *Sodium Carbonate* percentage on the distribution of hydrocarbons chemical class present in the Organic Liquid Products.

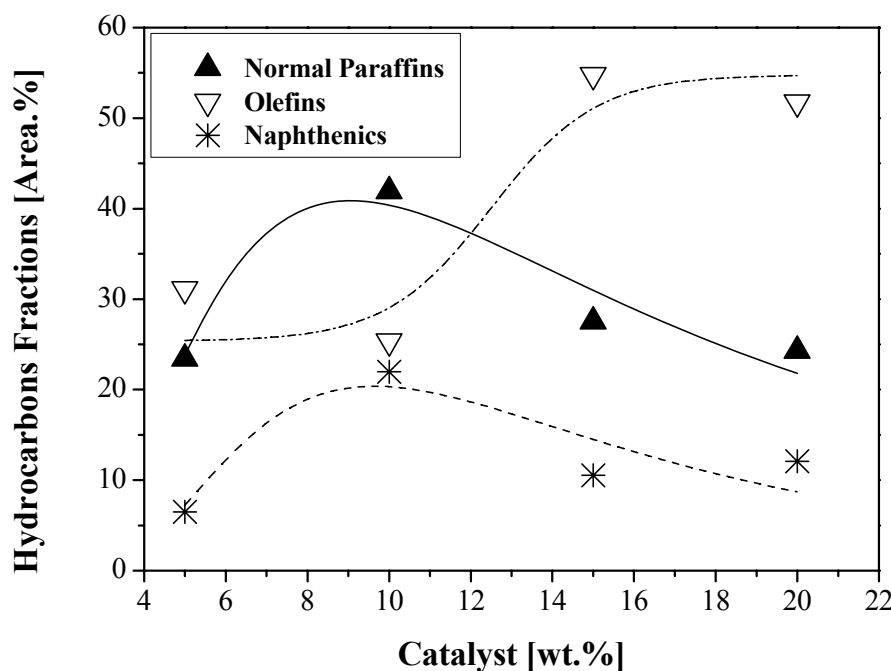


Figure 3. 12 - Distribution of hydrocarbons classes present in OLP as a function of catalyst content.

According to the results presented in **Figure 3.12**, there was a significant change on the distribution of hydrocarbons chemical classes present in the OLP. The production of normal paraffins was marked for the experiment using 10% (w/w) *Sodium Carbonate*, while the production of olefins was marked on the experiments using 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate*. Furthermore, it was observed for all experiments, except the one using 10% (w/w) *Sodium Carbonate*, that olefin content exceeded the normal paraffinics and naphthenics, that is, *Sodium Carbonate* favored the formation of olefins.

By analyzing **Figure 3.12** it can be observed a slight decrease on the production of normal paraffins as *Sodium Carbonate* content increases between 10 and 20% (w/w), while an increase on the yield of olefins has been observed. This may be due to secondary cracking reactions of oxygenated compounds, as observed by the reduction of oxygenates concentration, illustrated in **Figure 3.10**. These results are in agreement with data reported by Yu *et al.* [2]. Dandik & Aksoy [51] also reported that an increase on the percentage of catalyst (Na_2CO_3) promotes an increase in the concentration of paraffins and olefins.

According to Yu *et al.* [2], the normal paraffinic hydrocarbons are favored due to their oxidation stability when compared to olefins. Kozliak *et al.* [49] reported that olefins improve cold flow properties, although, these properties may be considered undesirable for transportation of fuels, as oxidation occurs during storage. According to Chen *et al.* [90], olefins have an adverse effect on the oxidation stability of OLP. Wiggers *et al.* [6] reported that long term storage of olefins is often associated with deposits of gums, requiring the use of antioxidants. Therefore, the large amounts olefins in OLP produced by thermal-catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using *Sodium Carbonate* as catalyst, makes biofuels extremely unstable to oxidation.

Buzetzki *et al.* [21] performing the thermal catalytic cracking of rapeseed oil with different catalysts, producing organic liquids products. After removal approximately 3 to 9% of volatile compounds by distillation at temperatures up to 190°C, the authors obtained fractions with yields up to 70% (w/w), showing physical-chemical properties similar to petroleum diesel, consisting mainly of paraffins and olefins fractions with long carbon chain length averaging between C14 and C17. Mota *et al.* [27] applied fractional distillation to obtain fractions in the temperature range (235-305°C) of petroleum diesel composed by hydrocarbon chains between C6 and C21, with major hydrocarbons fractions within C12 and C15. Therefore, as the hydrocarbons present in the OLPs obtained in this work includes mainly paraffins and olefins of relatively long chain length, averaging C12, C13, C14 and C15, it should be expected to obtain biofuel after fractionation with physical-chemical properties and compositions similar to those of petroleum diesel.

Figure 3.13 and **3.14** shows the distribution of fatty acids and oxygenated compounds presented in the *Organic Liquid Compounds* as a function of Sodium Carbonate content. It is observed that both carboxylic acids and the sum of oxygenate compounds (carboxylic, alcohols, and ketones) show a tendency to decrease with increasing Sodium Carbonate content. In addition, **Figure 3.13** shows the concentration of carboxylic acids in Organic Liquid Products decreases almost exponentially with increasing Sodium Carbonate content.

Dupain *et al.* [52] reported that the presence of a catalyst increases the conversion of fatty acids into lighter fractions. According to Waples [91], in cracking processes carried with aid a catalyst, long chain fatty acids tends to break forming hydrocarbons with $n-1$ or $n-2$ carbon atoms, which break to produce lower molecular weight compounds. Therefore, the results presented in **Figure 3.13** show the importance

to use *Sodium Carbonate* as catalyst, as well as the effect of catalyst content on the deoxygenation step of oxygenates compounds, particularly carboxylic acids, increasing considerably the concentration of hydrocarbons in Organic Liquid Compounds, as shown in **Figure 3.10**.

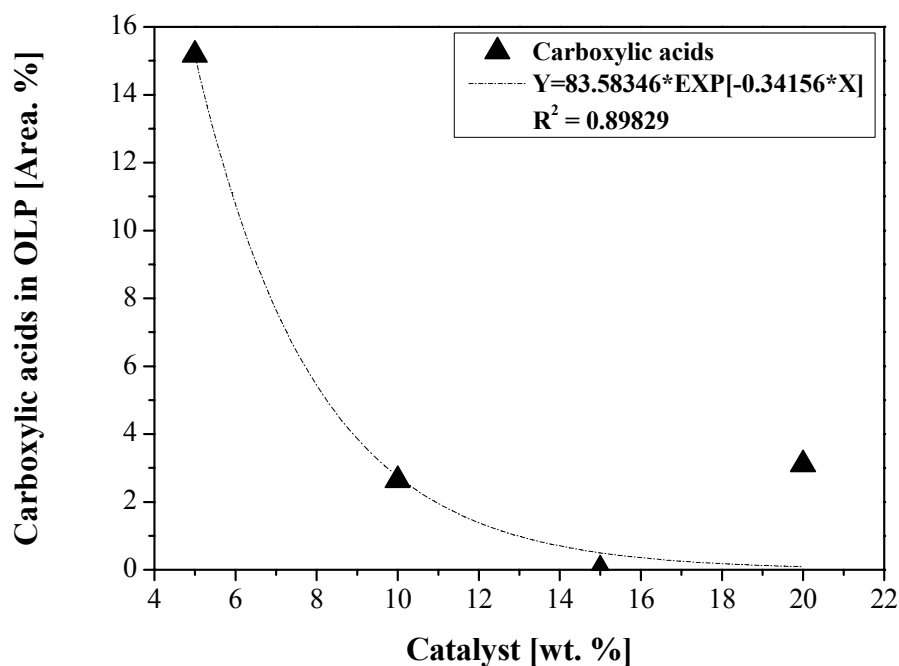


Figure 3. 13 – *Carboxylic Acids* present in OLP as a function of catalyst content.

The haxadecanoic acid and 9-octadecenoic acid are carboxylic acids present in almost all Organic Liquid Products obtained by thermal-catalytic cracking of palm oil with 5, 10, 15, and 20% (wt.) *Sodium Carbonate* at 450°C and 1 atm. These carboxylic acids are natural constituents of palm oil, indicating that these carboxylic acids were no longer deoxygenated. A similar observation was made by Kubátová *et al.* [48], since palmitic acid, a natural constituent of soybean oil, was the only carboxylic acid remaining in the OLP obtained by thermal cracking of soybean oil. Idem *et al.* [11] also reported that saturated free fatty acids such as stearic and palmitic acids present in the OLP obtained by thermal cracking of canola oil are natural constituents of canola oil, indicating that these carboxylic acids were no longer deoxygenated.

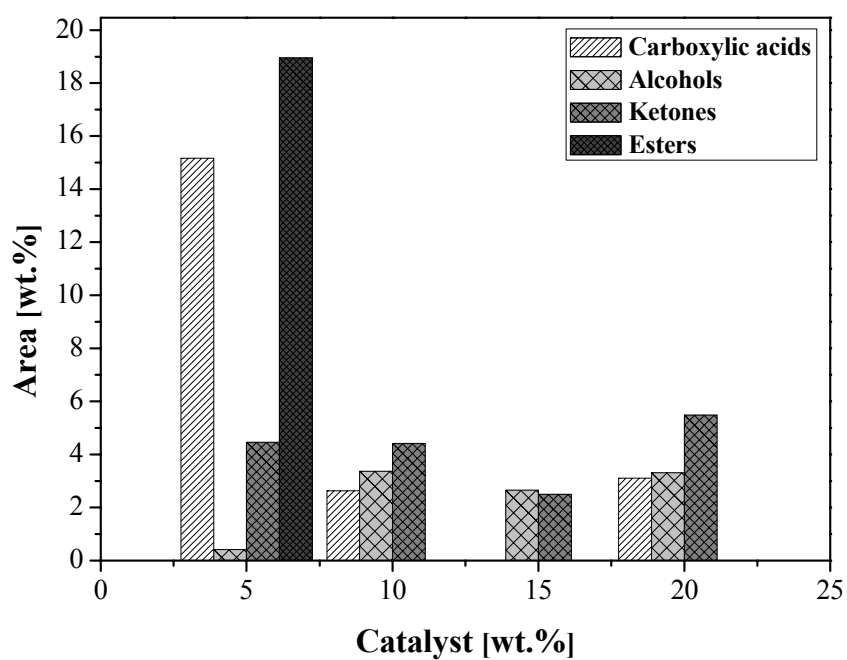


Figure 3. 14 – Distribution of oxygenated compounds present in OLP as a function of catalyst content.

3.4 CONCLUSIONS

The catalyst performance on the overall material balance for all the thermal catalytic-cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm, using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst, shows that conversion of crude palm oil into reaction products of interest such as liquid biofuels (OLP), coke and gas ranges between 78.22% and 90.84%, as well as a tendency to increase with increasing catalyst content.

For all thermal-catalytic cracking experiments carried out at 450°C and 1 atm using crude palm oil as renewable material and Sodium Carbonate as catalyst, it has been observed that cracking temperature shows a *linear* tendency to decrease with increasing catalyst (Na_2CO_3) content.

The OLP physical-chemical properties show a strong dependence on the catalyst content, particularly for the *Specific Gravity at 20°C*, *Kinematic Viscosity*, and *Acid and Saponification Values*. In general, the physical-chemical properties of OLP decreased with increasing catalyst content, particularly *Acid and Saponification Values*, which varies from 51.56 to 1.26 [mg KOH/g] and from 70.95 to 14.37 [mg KOH/g]. This is an indication to the efficiency of catalytic activity of *Sodium Carbonate* on the secondary reaction of catalytic cracking, resulting in a reduction on the concentration of oxygenates compounds. Therefore, the *Sodium Carbonate* is shown to be an excellent catalyst for the thermal catalytic cracking of crude palm oil. In addition, the physical-chemical properties of OLP are close to the limits of petroleum diesel established by the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Based on the results of GC-MS, palm oil can be thermochemical converted into Organic Liquid Products, composed mainly by hydrocarbons (paraffins, olefins and naphthenic) and oxygenates (carboxylic acids, alcohols, and ketones). The percentage of catalyst has a significant effect on the distribution of hydrocarbons, oxygenates, and chemical classes of hydrocarbons. The concentration of hydrocarbons increases with increasing amount of catalyst content, while that of oxygenates reduces, maintaining almost constant value for 10, 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate*. In addition, in all the experiments, except that using 10% (w/w) *Sodium Carbonate*, the olefin concentration exceeded the sum of normal paraffinic and naphthenic, that is, *Sodium Carbonate* favored the formation of olefins.

The OLP are characterized by the absence of short chain length hydrocarbons and high concentrations of long chain length hydrocarbon (C10 to C17). The major hydrocarbons present in the OLP are those with carbon chains length between C12 and C15, which sum totalizes 38.06, 59.86, 64.28 and 63.27% (w/w) for experiments using 5, 10, 15 and 20% (w/w) *Sodium Carbonate*, respectively. Therefore, as the hydrocarbons present in the OLP produced by thermal catalytic cracking of palm oil at 450°C and 1 atm using *Sodium Carbonate* as catalyst, includes mainly paraffins and olefins of long carbon chain length, with fraction averaging C12, C13, C14 and C15, it should be expected a biofuel with physical-chemical properties and chemical composition similar to those of petroleum diesel.

3.5 ACKNOWLEDGMENT

CAPES for the Scholarship and ELETROBRÁS S/A for the Project financial support. The author would like to express his gratitude to Prof. Dr. Luiz E. P. Borges (Co-Supervisor), for introducing the author into the marvelous field of catalysis and thermal catalytic cracking of vegetable oils, and to Prof. Dr.-Ing Nélío T. Machado (Supervisor), for giving the opportunity to Research as Assistant at the Laboratory of Thermal Separation Processes and Applied Thermodynamics.

3.6 REFERENCES

- [1] N. Taufiqurahmi; S. Bhatia. Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. **Energy Environ. Sci.** 4 (2011) 1087–1112.
- [2] F. Yu; L. Gao; W. Wang; G. Zhang; J. Ji. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 104 (2013) 325–329.
- [3] V.P. Doronin; O.V. Potapenko; P.V. Lipin; T.P. Sorokina. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil. **Fuel.** 106 (2013) 757–765.
- [4] C. Scrimgeour. Chemistry of Fatty Acids. In: Fereidoon Shahidi. *Bailey's industrial oil and fat products*. Sixth Edition. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [5] T. Hua; L. Chunyi; Y. Chaohe; S. Honghong. Alternative processing technology for converting vegetable oil and animal fats to clean fuels and light olefins. **Chinese Journal of Chemical Engineering.** 16 (3) (2008) 394–400.
- [6] V.R. Wiggers; H.F. Meier; A. Wisniewski Jr.; A.A. Chivanga Barros; M.R. Wolf Maciel. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. **Bioresource Technology.** 100 (2009) 6570–6577.
- [7] L. Dandik; H.A. Aksoy; A. Erdem-Senatalar. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor. **Energy & Fuels.** 12 (1998) 1148–1152.
- [8] C.M.R. Prado; N.R. Antoniosi Filho. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 86 (2009) 338–347.
- [9] V.R. Wiggers; G.R. Zonta; A.P. França; D.R. Scharf; E.L. Simionatto; L. Ender; H.F. Meier. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. **Fuel.** 107 (2013) 601–608.
- [10] E. Vonghia; D.G.B. Boocock; S.K. Konar; A. Leung. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy & Fuels.** 9 (1995) 1090–1096.
- [11] R.O. Idem; S.P.R. Katikaneni; N.N. Bakhshi. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam, **Energy Fuels.** 10 (1996) 1150–1162.

- [12] K.D. Maher; D.C. Bressler. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresour Technol.** 98 (2007) 2351–2368
- [13] S. Yan; C. Dimaggio; H. Wang; S. Mohan; M. Kim; L. Yang; S.O. Salley; K.Y. Simon Ng. Catalytic Conversion of Triglycerides to Liquid Biofuels Through Transesterification, Cracking, and Hydrotreatment Processes. **Current Catalysis.** 1 (2012) 41–51.
- [14] J.A. Melero; A. Garcia; M. Clavero. Production of Biofuels via Catalytic Cracking, in **Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies**, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2010, pp. 390–419.
- [15] J.A. Melero; J. Iglesias; A. Garcia. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. **Energy Environ. Sci.** 5 (2012) 7393–7420.
- [16] X. Junming; J. Jianchun; S. Yunjuan; C. Jie. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. **Bioresour Technol.** 101 (2010) 9803–9806.
- [17] D.G. Lima; V.C.D. Soares; E.B. Ribeiro; D.A. Carvalho; E.C.V. Cardoso; F.C. Rassi, *et al.* Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 71 (2004) 987–996.
- [18] S. Wang; Z. Guo; Q. Cai; L. Guo. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. **Biomass Bioenergy.** 45 (2012) 138–143.
- [19] L. Li; K. Quan; J. Xu; F. Liu; S. Liu; S. Yu; C. Xie; B. Zhang; X. Ge. Liquid Hydrocarbon Fuels from Catalytic Cracking of Waste Cooking Oils Using Basic Mesoporous Molecular Sieves K2O/Ba-MCM-41 as Catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 1 (11) (2013) 1412–1416.
- [20] E. Buzetzki; K. Sidorová; Z. Cvengrošová; J. Cvengroš. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. **Fuel Processing Technology.** 92 (2011) 2041–2047.
- [21] E. Buzetzki; K. Sidorová; Z. Cvengrošová; A. Kaszonyi; J. Cvengroš. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. **Fuel Processing Technology.** 92 (2011) 1623–1631.
- [22] F. Karaosmanoglu; E. Tetik; E. Gollu. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. **Fuel Process. Technol.** 59 (1) (1999) 1–12.
- [23] D. Konwer; S.E. Taylor; B.E. Gordon; J.W. Otvos; M. Calvin. Liquid fuels from *Mesua ferrea* L. seed oil. **JAOCs.** 66 (2) (1989) 223–226.

- [24] F.A. Zaher; A.R. Taman. Thermally decomposed cottonseed oil as a diesel-engine fuel. **Energy Sources**. 15 (3) (1993) 499–504.
- [25] L. Dandik; H.A. Aksoy; A. Erdem-Senatalar. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor. **Energy & Fuels**. 12 (1998) 1148–1152.
- [26] L. Dandik; H.A. Aksoy. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor. **Renew. Energy**. 16 (1–4) (1999) 1007–1010.
- [27] S.A.P. Mota; A.A. Mancio; D.E.L. Lhamas; D.H. de Abreu; M.S. da Silva; W.G. dos Santos; D.A.R. de Castro; R.M. de Oliveira; M.E. Araújo; L.E.P. Borges; N.T. Machado. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 110 (2014) 1–11.
- [28] P. Bielansky; A. Weinert; C. Schönberger; A. Reichhold. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. **Biomass Conv, Bioref.** 2 (2012) 53–61.
- [29] G. Egloff; J.C. Morrell. The cracking of cottonseed oil. **Ind. Eng. Chem.** 24 (1932) 1426–1427.
- [30] G. Egloff; E.F. Nelson. Cracking Alaskan fur-seal oil. **Ind. Eng. Chem.** 25 (1933) 386–387.
- [31] C.C. Chang; S.W. Wan. Chinas motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem.** 39 (12) (1947) 1543–1548.
- [32] A. Crossley; T.D. Heyes; B.J.F. Hudson. Effect of heat on purê triglycerides. **JAOCs**. 39 (1) (1962) 9–14.
- [33] W.W. Nawar. Thermal decomposition of lipids – a review. **J. Agric. Food Chem.** 17 (1) (1969) 18–21.
- [34] K. Kitamura. Studies of pyrolysis of triglycerides. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 44 (6) (1971) 1606–1609.
- [35] E.B. Higman; I. Schmeltz; H.C. Higman; O.T. Chortyk. Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. 2. Products from pyrolysis of triglycerides at 400 degrees. **J. Agric. Food Chem.** 21 (2) (1973) 202–204.
- [36] J.W. Alencar; P.B. Alves; A.A. Craveiro. Pyrolysis of tropical vegetable-oils. **J. Agric. Food Chem.** 31 (6) (1983) 1268–1270.
- [37] E.S. Lipinsky; D. Anson; J.R. Longanbach; M. Murphy. Thermochemical applications for fats and oils. **JAOCs**. 62 (5) (1985) 940–942.

- [38] R.A. Niehaus; C.E. Goering; L.D. Savage; S.C. Sorenson. Cracked soybean oil as a fuel for a diesel-engine. **Trans. ASAE**. 29 (3) (1986) 683–689.
- [39] A.W. Schwab; G.J. Dykstra; E. Selke; S.C. Sorenson; E.H. Pryde. Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. **JAOCs**. 65 (11) (1988) 1781–1786.
- [40] I.C.P. Fortes; P.J. Baugh. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M.) via GC/MS. **J. Brazil. Chem. Soc.** 10 (6) (1999) 469–477.
- [41] I.C.P. Fortes; P.J. Baugh. Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 72 (1) (2004) 103–111.
- [42] A.O. Adebajo; A.K. Dalai; N.N. Bakhishi. Production of diesel like fuel and other value-added chemicals from the pyrolysis of animal fat. **Energy Fuels**. 19 (2005) 1735–1741.
- [43] Z. Qi; C. Jie; W. Tiejun; X. Ying. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Convers. Manage**. 48 (2007) 87–92.
- [44] S.M. Sadrameli; A.E.S. Green. Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 78 (2007) 445–451.
- [45] V.R. Wiggers; A. Wisniewski Jr.; L.A.S. Madureira; A.A.C. Barros; H.F. Meier. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. **Fuel**. 88 (2009) 2135–2141.
- [46] J. Xu; J. Jiang; Y. Lu; J. Chen. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. **Bioresour. Technol.** 100 (2009) 4867–4870.
- [47] Y. Luo; I. Ahmed; A. Kubatova; J. Stavova; T. Aulich; S.M. Sadrameli, W.S. Seames. The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters. **Fuel Proc. Technol.** 91 (2010) 613–617.
- [48] A. Kubátová; Y. Luo; J. Šťábová; S.M. Sadrameli; T. Aulich; E. Kozliak; W. Seames. New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). **Fuel**. 90 (2011) 2598–2608.
- [49] E. Kozliak; R. Mota; D. Rodriguez; P. Overby; A. Kubátová; D. Stahl; V. Niri; G. Ogden; W. Seames. Non-catalytic cracking of jojoba oil to produce fuel and chemical by-products. **Industrial Crops and Products** 43 (2013) 386–392.
- [50] A.L.F. Santos; D.U. Martins; O.K. Iha; R.A.M. Ribeiro; R.L. Quirino; P.A.Z. Suarez. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**. 101 (2010) 6157–6162.

- [51] L. Dandik; H.A. Aksoy. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Processing Technology**. 57 (1998) 81–92.
- [52] X. Dupain; D.J. Costa; C.J. Schaverien; M. Makkee; J.A. Moulijn. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. **Appl. Catal. B**. 72 (2007) 44–61.
- [53] F.A. Twaiq; N.A.M. Zabidi; S. Bhatia. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: Performance of various zeolite catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** 38 (1999) 3230–3237.
- [54] F.A. Twaiq; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. **Microporous Mesoporous Mater.** 64 (2003) 95–107.
- [55] F.A.A. Twaiq; A.R. Mohamad; S. Bhatia. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Process. Technol.** 85 (2004) 1283–1300.
- [56] F. A. Twaiq; N. A. M. Zabidi; A. R. Mohamed; S. Bhatia. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Fuel Process. Technol.** 84 (2003) 105–120.
- [57] F.A. Twaiq; N.A.M. Zabadi; S. Bhatia. Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalysts: statistical approach. **IIUM Eng. J.** 2 (2001) 13–21.
- [58] F. Twaiq; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Catalytic cracking of palm oil: Kinetic study. **Clean Air**. 8 (2007) 65–79.
- [59] Y.S. Ooi; F. Twaiq; R. Zakaria; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. **Energy Sources**. 25 (2003) 859–869.
- [60] Y. S. Ooi; R. Zakaria, A. R. Mohamed; S. Bhatia. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. **Appl. Catal., A**. 274 (2004) 15–23.
- [61] Y.S. Ooi; R. Zakaria; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Catalytic cracking of used palm oil and palm oil fatty acids mixture for the production of liquid fuel: Kinetic modeling. **Energy Fuels**. 18 (2004) 1555–1561.
- [62] Y.S. Ooi; R. Zakaria; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. **Biomass Bioenergy**. 27 (2004) 477–484.
- [63] Y.S. Ooi; S. Bhatia. Aluminium-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil. **Microporous Mesoporous Mater.** 102 (2007) 310–317.

- [64] Y.S. Ooi; R. Zakaria; A.R. Mohamed; S. Bhatia. Catalytic conversion of fatty acids mixture to liquid fuel and chemicals over composite microporous/mesoporous catalysts. **Energy Fuels**. 19 (2005) 736–743.
- [65] T.J. Benson; R. Hernandez; W.T. French; E.G. Alley; W. E. Holmes. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 303 (2009) 117–123.
- [66] T.L. Chew; S. Bhatia. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresour. Technol.** 100 (2009) 2540–2545.
- [67] T.Y. Leng; A.R. Mohamed; S Bhatia. Catalytic conversion of palm oil to fuels and chemicals. **Can J Chem Eng.** 77 (1999) 156-162 27.
- [68] R.O. Idem; S.P.R. Katikaneni; N.N. Bakhshi. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**. 51 (1997) 101–125.
- [69] P. Tamunaidu; S. Bhatia. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. **Bioresource Technology** 98 (2007) 3593–3601.
- [70] D.Y. Siswanto; G.W. Salim; N. Wibisono; H. Hindarso; Y. Sudaryanto; S. Ismadji. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using mcm-41: determination of optimum condition. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences**. 3 (6) (2008) 42–46.
- [71] S.P.R. Katikaneni; J.D. Adjaye; N.N. Bakhshi. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts. **Can. J. Chem. Eng.** 73 (1995) 484–497.
- [72] S.P.R. Katikaneni; J.D. Adjave; R.O. Idem; N.N. Bakhshi. Catalytic conversion of canola oil in a fluidized bed reactor. **Thermochem. Biomass Conv.** 1 (1997) 633–647.
- [73] W. Charusiri; W. Yongchareon; T. Vitidsant. Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. **Korean J. Chem. Eng.** 23 (2006) 349–355.
- [74] Y.K. Ong; S. Bhatia. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. **Energy**. 35 (2010) 111–119.
- [75] P. Bielansky; A. Reichhold; C. Schönberger. Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. **Chemical Engineering and Processing**. 49 (2010) 873–880.

- [76] M. Al-Sabawi; J. Chen; S. Ng. Fluid Catalytic Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review. **Energy Fuels**. 26 (2012) 5355–5372.
- [77] J. Xu; J. Jiang; T. Zhang; W. Dai. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reactor. **Energy Fuels**. 27 (2013) 255–261.
- [78] H. Li; B. Shen; J.C. Kabalu; M. Nchare. Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. **Renewable Energy**. 34 (2009) 1033–1039.
- [79] P. Kirszensztein; R. Przekop; A. Tolińska; E. Maćkowska. Pyrolytic and catalytic conversion of rape oil into aromatic and aliphatic fractions in a fixed bed reactor on Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ catalysts. **Chemical Papers**. 63 (2) (2009) 226–232.
- [80] S.M. Sadrameli; A.E.S. Green; W. Seames. Modeling representations of canola oil catalytic cracking for the production of renewable aromatic hydrocarbons. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 86 (2009) 1–7.
- [81] S. Bhatia; A.R. Mohamed; N.A.A. Shah. Composites as cracking catalysts in the production of biofuel from palm oil: Deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**. 155 (2009) 347–354.
- [82] T.L. Chew; S. Bhatia. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. **Bioresource Technology**. 99 (2008) 7911–7922.
- [83] V.V. Reddy; H.S. Rao; K.N. Jayaveera. Influence of strong alkaline substances (sodium carbonate and sodium bicarbonate) in mixing water on strength and setting properties of concrete. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**. 13 (2) (2006) 123–128.
- [84] C.L. Forryan; R.G. Compton; O.V. Klymenko; C. M. Brennan; C.L. Taylor; M. Lennon. Comparative solubilisation of potassium carbonate, sodium bicarbonate and sodium carbonate in hot dimethylformamide: application of cylindrical particle surface-controlled dissolution theory. **Phys. Chem. Chem. Phys**. 8 (2006) 633–641.
- [85] C.D. Santos; L.M. Bofim; J.A.S. Motta; G. Rodrigues; A.R. Nascimento; A.S. Araujo; A.M.G. Pedrosa; M.J.B. Souza. Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Scientia Plena**. 5 (11) (2009) 1–14.

- [86] M. J. Haas. Animal Fats. *In*: F. Shahidi (Ed.), **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Sixth Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005, V 5, Pag. 267–284.
- [87] GUNSTONE, F. D. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. UK: Blackwell Publishing Lmted, 2004.
- [88] M.A. Farah. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Livros Técnicos e Científicos – LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [89] ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 65, de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Pag. 1 a 28, <http://www.anp.gov.br>.
- [90] Y. Chen; C. Wang; W. Lu; Z. YANG. Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production. **Bioresource Technology**. 101 (2010) 4600–4607.
- [91] Waples DW. Catalytic formation of hydrocarbons from fatty acids. London: Nature Physical Sciences; 1972.

Capítulo 4

Fracionamento de PLO

4.1 OBJETIVOS

4.1.1 OBJETIVO GERAL

Neste capítulo, tem-se como objetivo principal investigar o fracionamento por destilação dos Produtos Líquidos Orgânicos provenientes do craqueamento térmico catalítico de óleo de palma bruto sobre diferentes porcentagens de carbonato de sódio.

4.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o efeito das faixas de temperatura de destilação selecionadas, gasolina (40-175°C), querosene (175-235°C), diesel leve (235-305°C) e diesel pesado (305-400°C) sobre o rendimento, seletividade e a qualidade das frações destiladas;
- ✓ Avaliar o efeito das referidas faixas de temperatura de destilação selecionadas sobre a distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados que constituem as frações destiladas;
- ✓ Avaliar o efeito da aplicação de diferentes porcentagens de carbonato de sódio da etapa de produção de PLO sobre o rendimento, seletividade e a qualidade das frações destiladas;
- ✓ Avaliar o efeito da aplicação de diferentes porcentagens de carbonato de sódio da etapa de produção de PLO sobre a distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados que constituem as frações destiladas;

4.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Entendendo que há uma grande similaridade em termos de composição química do produto líquido orgânico com o petróleo e seus derivados, nesta seção, são abordados os fundamentos teóricos sobre a caracterização do petróleo, as unidades de destilação atmosférica e destilação a vácuo, presentes na etapa de refino do petróleo e, algumas características de derivados do petróleo como a gasolina, o querosene e o diesel, as quais são consideradas relevantes para o desenvolvimento do presente trabalho. Como o objetivo central deste trabalho é a produção de biocombustíveis com características qualitativas e quantitativas semelhantes aos referidos derivados de petróleo, os fundamentos teóricos irão fornecer o suporte técnico-científico para o estabelecimento de condições operacionais relacionadas ao fracionamento por destilação fracionada do produto líquido orgânico e para a interpretação dos resultados apresentados posteriormente.

4.2.1 REFINO DE PETRÓLEO

Uma refinaria de petróleo é constituída por diversos tipos de processos de refino, podendo ser processos físicos ou químicos. Os processos de refino podem ser divididos em três grandes classes: (1) *Processos de separação* — quando os constituintes existem na carga do processo são separados de acordo com alguma propriedade física que os caracterize, tal como o ponto de ebulição (destilação), solubilidade (desaromatização, desasfaltação), ponto de fusão (desparafinação) e outros. Nesses processos não ocorre transformação química dos constituintes da carga; (2) *Processos de conversão* — quando os hidrocarbonetos constituintes da carga são transformados em outros hidrocarbonetos por processos químicos, catalíticos ou não. Comumente esses processos de conversão são complementados por operações de destilação, para separar as frações obtidas pela transformação de constituintes da carga e (3) *Processos de tratamento* — quando o objetivo é a remoção ou a transformação dos contaminantes da carga empregando-se processos físicos ou químicos. O objetivo desses processos não é a alteração física ou química de hidrocarbonetos; contudo no processo de hidrotratamento pode ocorrer conversão de hidrocarbonetos em pequena escala. Os processos de

tratamento são, em geral, usados em sequencia aos processos de separação e conversão, e por isso algumas vezes são chamados de processos de acabamento (FARAH, 2012).

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de metano a asfalto, com proporções variáveis de parafinas, naftênicos e aromáticos. Portanto, é necessario aplicar um processo de separação, que neste caso é a destilação, para fracionar o petroleo bruto em hidrocarbonetos leves (C1-C4), nafta/gasolina, querosene, diesel e resíduo atmosférico. Desta forma, após a dessalinização do petróleo bruto, a primeira etapa de processamento que ocorre dentro de uma refinaria é a sua separação em uma variedade de frações por destilação (PARKASH, 2003), que são separadas de acordo com as faixas de ebulição dos compostos (THOMAS, 2001). A Tabela 4.1 apresenta as frações típicas que são obtidas do petróleo.

Tabela 4. 1 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo	- Até 40	C ₁ -C ₂ C ₃ -C ₄	Gás combustível, Gás combustível engarrafado, Uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustíveis de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: retirado de Thomas (2001) e SZKLO & ULLER (2008).

A separação física das frações básicas provenientes do petróleo pode ser realizada por destilação atmosférica e a vácuo e, a aplicação destes processos depende das faixas de temperatura de ebulição (FARAH, 2012). Os produtos da destilação

atmosférica, exceto o resíduo de fundo, podem ser tratados como produtos acabados compondo os derivados finais ou, o que é mais comum, podem ser enviados a tanques intermediários, e então seguir para outros processos de separação, conversão ou acabamento (SZKLO & ULLER, 2008; FARAH, 2012).

Na destilação à pressão atmosférica, existem frações (frações pesadas) que entram em ebulição a temperaturas acima de 398,89°C. No entanto, essas frações não podem ser aquecidas a esta temperatura, pois, nestas condições, a maioria dos seus componentes está sujeita a decomposição. Além disso, temperaturas elevadas afetam a resistência dos equipamentos e levam a coqueificação de hidrocarbonetos, formando depósitos de coque nos equipamentos. É por essas e outras razões que a frações pesadas da unidade de destilação atmosférica seguem para a unidade de destilação a vácuo, que realiza a destilação destas frações a pressões reduzidas. Portanto, o vácuo é simplesmente uma forma de reduzir os pontos de ebulição das frações pesadas e permitir a separação a temperaturas menores, sem decomposição de hidrocarbonetos e formação de coque (SZKLO & ULLER, 2008).

Os derivados de petróleo consistem de misturas de frações provenientes de diversos processos de refino, constituindo o chamado “pool” (conjunto de frações que fazem parte de um derivado de petróleo). Portanto, existe uma diferença entre uma fração e um derivado de petróleo. A diferença está no fato de que uma fração pode não apresentar, necessariamente, todas as características de um derivado de petróleo, de acordo com as especificações legais vigentes, enquanto o derivado de petróleo por sua vez é composto por frações, que produzem uma mistura que apresenta, obrigatoriamente, todas as características legais vigentes para esse derivado (FARAH, 2012).

Quando há duas misturas complexas e distintas de hidrocarbonetos para uma mesma especificação de produto final, o que se altera não é a temperatura de corte, mas a quantidade de cada produto que se obtém nas faixas de corte pré-estabelecidas (SZKLO & ULLER, 2008).

4.2.2 HIDROCARBONETOS

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com sua estrutura, são classificados em parafinas, olefinas, naftênicos e

aromáticos (THOMAS, 2001). Essas diferentes classes de hidrocarbonetos estão presentes no petróleo e apresentam propriedades bem distintas entre si, refletindo sobre as características do petróleo. Apesar dessas diferenças em suas características, a composição elementar do petróleo varia pouco (carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais como Fe, Ni, V, etc.). Isso é explicado por sua constituição química, uma vez que ele é composto majoritariamente por séries homólogas de hidrocarbonetos, cujas quantidades variam pouco em termos relativos, produzindo pequenas diferenças na composição elementar. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas desses hidrocarbonetos são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos em uma faixa estreita de variação de composição elementar do óleo bruto (FARAH, 2012).

4.2.2.1 Parafinas

A classe das parafinas é constituída por hidrocarbonetos saturados, os quais são também denominados de alcanos e, são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares (parafinas normais), ramificadas (parafinas ramificadas) ou cíclicas (naftênicos), interligadas ou não (THOMAS, 2001).

4.2.2.2 Olefinas

A classe das olefinas consiste de hidrocarbonetos insaturados, ou seja, aqueles que apresentam pelo menos uma dupla ligação ou tripla ligação carbono-carbono. Esta classe de hidrocarbonetos constitui um grupo extremamente reativo (THOMAS, 2001).

4.2.2.3 Naftênicos

Em muitos hidrocarbonetos, os átomos de carbono são dispostos na forma de anéis, os quais podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao hidrocarboneto cíclico (THOMAS, 2001). De forma geral, os naftênicos ocorrem nos

petróleos, majoritariamente, em frações médias, querosenes, gasóleos atmosféricos e gasóleos de vácuo. Os naftênicos dicíclicos ocorrem nas frações médias do petróleo, querosene e gasóleos atmosféricos, enquanto os compostos naftênicos conjugados ou condensados, de três, quatro e cinco anéis, são constituintes das frações pesadas (FARAH, 2012).

4.2.2.4 Aromáticos

A classe de aromáticos é constituída por hidrocarbonetos que apresentam pelo menos um anel benzênico na sua estrutura. Diferente da classe de olefinas, os compostos aromáticos apresentam considerável estabilidade. Tal como nos compostos naftênicos, pode ocorrer a presença de compostos aromáticos formados por mais de um anel benzênico, que podem estar isolados, conjugados ou condensados. Há a possibilidade de compostos mistos estarem presentes, isto é, compostos que apresentam núcleo aromático e radical naftênico, ou núcleo naftênico e radical aromático (THOMAS, 2001). Estes compostos são minoritários nas frações leves e, na maioria dos casos, também são minoritários nas frações médias. Ocorrem em teores maiores nas frações pesadas e residuais, onde, dependendo do tipo de petróleo, podem ser as majoritárias, apresentando estruturas policíclicas na forma de aromáticos-naftênicos, em alguns casos (FARAH, 2012).

Todas as classes de hidrocarbonetos citadas acima apresentam diferentes propriedades como, por exemplo, densidade, ponto de ebulição normal e razão molar carbono hidrogênio. Essas diferenças refletem nas características do petróleo e de suas frações, influenciando no seu processamento, movimentação e utilização. Sabe-se também que os hidrocarbonetos aromáticos apresentam maiores valores de densidade e de temperatura de ebulição. Os hidrocarbonetos parafínicos são os que apresentam os menores valores para essas propriedades. Para a mesma temperatura de ebulição, os hidrocarbonetos aromáticos, dentre todos os hidrocarbonetos, apresentam o maior valor de índice de refração, a menor facilidade de cristalização medida pelo ponto de congelamento e a melhor qualidade antidetonante medida pelo número de cetano (FARAH, 2012).

4.2.3 NÃO HIDROCARBONETOS

Assim como no petróleo, o produto líquido orgânico possui compostos considerados não hidrocarbonetos. No entanto, essa similaridade se restringe a presença apenas de compostos oxigenados, pois o PLO proveniente do craqueamento catalítico de óleos vegetais não apresenta compostos sulfurados, nitrogenados e nem compostos metálicos. Segundo Farah (2012), os contaminantes podem ocorrer em toda a faixa de ebulição do petróleo e, de forma geral, seus teores crescem, com o aumento do ponto de ebulição das frações.

Os compostos oxigenados aparecem no PLO na forma de ácidos carboxílicos, cetonas, esteres, álcoois e outros. Assim como no petróleo eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez, coloração, odor e corrosividade nas frações destiladas (THOMAS, 2001; FARAH, 2012). Os compostos oxigenados estão diretamente relacionados ao teor de acidez do óleo, que é determinado através do índice TAN (Total Acid Number), mg KOH/g. Óleos ácidos têm TAN acima de 1,0 e óleos não ácidos apresentam TAN abaixo de 1,0 (SZKLO & ULLER, 2008).

4.2.4 CURVA DO PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO

A composição de qualquer amostra de óleo bruto é aproximada por uma curva do ponto de ebulição verdadeira (PEV). O método utilizado é basicamente uma destilação em modo de operação batelada, utilizando-se um grande número de estágios, geralmente superior a 60, e refluxo elevada para a razão de destilado. A temperatura em qualquer ponto na curva de rendimento volumétrico *versus* temperatura representa o ponto de ebulição verdadeiro do material de hidrocarboneto presente em um dado ponto de percentagem em volume de destilado. Curvas de destilação PEV são geralmente executadas apenas para óleo bruto e não para produtos de petróleo (PARKASH, 2003). Uma curva típica do óleo bruto e seus respectivos produtos obtidos em uma torre de destilação atmosférica são apresentados na Figura 4.1. Um item importante em relação à qualidade de um petróleo é o rendimento percentual das chamadas frações básicas de refino (FARAH, 2012). É possível observar que quanto mais leve é o petróleo, menor é o coeficiente angular da sua curva PEV (SZKLO & ULLER, 2008). A curva PEV

também é utilizada para definir as temperaturas em que serão separadas as frações que constituem a base para a produção de derivados (FARAH, 2012).

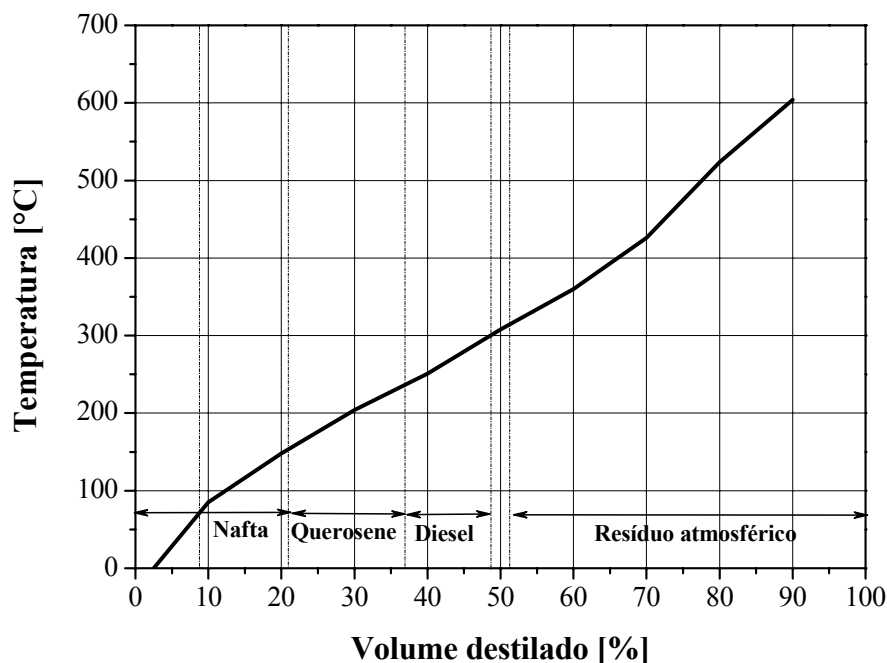


Figura 4. 1 – Curva PEV do óleo bruto na torre de destilação atmosférica.

Fonte: adaptado de Parkash (2003).

A definição das temperaturas das frações básicas é feita a fim de se atender o perfil desejado de produção de derivados, considerando demanda e qualidade. As especificações dos derivados são tais que sua faixas de ebulição podem se sobrepor, sendo necessário utilizar a demanda de cada derivado para delimitar as temperaturas de corte das frações básicas. Como a demanda varia sazonalmente, há variações dessas temperaturas de corte de acordo com a região geoeconômica e a época do ano. Portanto, as quantidades de cada fração básica de refino que podem ser obtidas pela destilação do petróleo são obtidas pela fixação de valores de temperatura de corte de cada fração básica do refino sobre a curva PEV (FARAH, 2012).

4.2.5 PROPRIEDADES BÁSICAS DE ALGUNS DERIVADOS DE PETRÓLEO

A maioria das frações destiladas de petróleo, principalmente, aqueles provenientes da destilação atmosférica é, geralmente, definida em termos de suas faixas de ebulição estabelecidas pela ASTM. O gás liquefeito de petróleo, a nafta, a gasolina, o querosene, o diesel, o gasóleo de vácuo e o óleo combustível residual são os principais produtos destilados a partir do petróleo (PARKASH, 2003). Porém, os dois principais produtos do refino de petróleo, em termos de volume produzido são a gasolina e o diesel, apesar de existir muitas refinarias no mundo com foco em outros produtos diferentes dos referidos derivados (SZKLO & ULLER, 2008).

4.2.5.1 Gasolina

A gasolina pode ser caracterizada conforme a sua composição química ou as suas propriedades. Em relação à composição química, a gasolina é uma complexa mistura, a qual é constituída por hidrocarbonetos que correspondem a classes de parafínicos, normais e ramificados, olefínicos normais e ramificado, aromáticos e naftênicos (FARAH, 2012). Cada classe desses hidrocarbonetos pode apresentar os mais variados tamanhos (4 a 12 átomos de carbono) com faixa de ebulição entre 30 e 220°C (SZKLO & ULLER, 2008; FARAH, 2012). Porém, usualmente, a gasolina é composta por hidrocarbonetos entre 5 e 10 átomos de carbono (FARAH, 2012). Essa complexa mistura de hidrocarbonetos (e oxigenados) que constitui a gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO & ULLER, 2008).

No que tange as propriedades, a gasolina é produzida para atender os limites das especificações e da regulamentação local, e não exatamente para alcançar uma distribuição específica de hidrocarbonetos por classe e tamanho em sua composição, de tal forma que, os limites de temperatura do perfil de destilação excluem hidrocarbonetos menores com pontos de ebulição inferiores e hidrocarbonetos maiores com pontos de ebulição superiores. Portanto, as diferentes faixas de corte pré-definidas para a etapa de destilação devem forçar, principalmente, na obtenção de gasolina, querosene ou diesel (SZKLO & ULLER, 2008). A Tabela 4.2 apresenta algumas das principais especificações exigidas para a gasolina segundo a Resolução ANP Nº 40 de 25/10/2013.

Tabela 4. 2 – Especificações para a gasolina.

Característica	Unidade	Limite				Método	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium			
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Teor de Etanol Anidro Combustível	% volume	1 (máx.)		1 (máx.)		13992	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar				7148	D1298
						14065	D4052
Destilação							
10% evaporado, máx.		65,0					
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0	9619	D86
90% evaporado, máx.		190,0					
PFE, máx.		215,0					
Resíduo, máx.	% volume	2,0					
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5				14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	-	480	-	480	14478	D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1				14359	D130
Benzeno, máx.	% volume -	-	1,0	-	1,0	-	D5443
						15441	D6277
Hidrocarbonetos							
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35	14932	D1319
Olefínicos, máx.	% volume	-	25	-	25		
Saturados	% volume	anotar					

Fonte: ANP Nº 40, de 25.10.2013 - DOU 28.10.2013.

4.2.5.2 Querosene de aviação

O querosene de aviação (QAV) é definido como um derivado de petróleo com faixa de ebulição compreendida entre 150 e 300°C, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, utilizado em turbinas aeronáuticas (FARAH, 2012).

A aplicação mais importante do querosene é como combustível para turbinas de aviação (PARKASH, 2003), em que o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exige que o combustível adequado apresente facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, facilidade de reacendimento em elevadas altitudes, combustão limpa, com baixa emissão de energia radiante e reduzida tendência à formação de depósitos (FARAH, 2012). Em outras palavras, o querosene de aviação apresenta as mais rigorosas especificações, que devem ser cumpridas para garantir os padrões de segurança das diversas categorias de aeronaves. As especificações mais importantes do referido combustível são os pontos de fulgor e de congelamento (PARKASH, 2003). Devido a essas características, a faixa de ebulição do QAV é intermediária às faixas de ebulição da gasolina e do diesel, tornando-se o combustível ideal para jatos (FARAH, 2012).

A composição em porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos presentes no QAV obtido por destilação direta e algumas das principais especificações exigidas para o querosene de aviação segundo a Resolução ANP N° 63 de 05/12/2014 são apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

Tabela 4.3 – Composição do QAV.

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

Fonte: Farah (2012).

Tabela 4. 4 – Especificações para o Querosene de Aviação.

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

Fonte: ANP Nº 63, de 05.12.2014 - DOU 08.12.2014.

O teor de aromáticos é limitado devido à radiação na câmara de combustão e a formação de fuligem na combustão, sendo que os diaromáticos são os que apresentam as piores características de queima. A presença de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados é indesejável no QAV e devem ser removidos, por trazerem danos ao sistema de combustível e a turbina. Um exemplo das problemáticas causadas pelos referidos compostos é a perda de qualidade em termos de corrosividade e de estabilidade térmica devido à acidez do QAV (FARAH, 2012).

4.2.5.3 Diesel

O diesel é um derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono com faixa de destilação, comumente situada entre 150 e 400°C, o qual apresenta um conjunto de propriedades que permite a sua adequada utilização, majoritariamente, em veículos movidos por motores que funcionam segundo o ciclo diesel. Esse combustível destaca-se como o mais usado no país, principalmente, no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira (FARAH, 2012).

Os hidrocarbonetos que constituem o combustível diesel podem ser parafínicos, naftênicos ou aromáticos em diferentes proporções, os quais definirão a sua qualidade. Para compostos orgânicos de uma mesma classe, o ponto de ebulição cresce com o número de carbonos. Para compostos com o mesmo número de carbonos, o ponto de ebulição tende a crescer da classe isoparafínica para a normal-parafínica, naftênica e aromática. A temperatura de fusão tende a crescer com o peso molecular. Porém, é fortemente influenciada pela estrutura da molécula, em que as parafinas normais e os aromáticos têm pontos de fusão mais elevados do que, respectivamente, parafínicos ramificados e compostos acíclicos, com o mesmo número de carbonos (SZKLO & ULLER, 2008).

No que se refere à viscosidade, essa propriedade está, principalmente, relacionada ao peso molecular e muito pouco a classe de hidrocarbonetos. Os limites de viscosidade do diesel são importantes porque garantem a fluidez do combustível durante a partida a frio e têm a capacidade de prevenir perda de potência ou brasividade a elevadas temperaturas (SZKLO & ULLER, 2008).

Os hidrocarbonetos parafínicos são os constituintes do óleo diesel que apresentam as melhores características de combustão. Diferentemente, os aromáticos

são os hidrocarbonetos menos desejáveis, por apresentarem baixa qualidade de ignição, no motor diesel. Não há, atualmente, nas especificações do óleo diesel, um limite do teor máximo de hidrocarbonetos aromáticos, apenas, um limite máximo para o teor de poliaromáticos. Os hidrocarbonetos naftênicos estão presentes no óleo diesel em quantidades importantes, não trazendo, no entanto, impactos positivos ou negativos no que diz respeito à qualidade. Em contrapartida, se as olefinas estiverem presentes podem causar problemas de estabilidade (FARAH, 2012). A composição média em volume de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel obtido por destilação direta é apresentada na Tabela 4.5.

Além dos hidrocarbonetos, é possível que o óleo diesel apresente compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados. Assim como no petróleo bruto, os compostos oxigenados conferem acidez e corrosividade ao produto, contribuindo também para a instabilidade termo-oxidativa (FARAH, 2012).

Tabela 4. 5 – Composição do óleo diesel.

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

Fonte: Farah (2012).

As especificações mais importantes do combustível diesel são: o índice de cetano, enxofre e ponto de fluidez ou ponto de névoa. O número de cetano está relacionado com a qualidade de queima do combustível de um motor. O teor de enxofre admissível no diesel está sendo reduzido em todo o mundo devido às preocupações de poluição ambiental resultantes da combustão do mesmo. O ponto de fluidez ou ponto de névoa do diesel está relacionado com as propriedades de armazenamento e manuseio do diesel e depende das condições climáticas em que o combustível será utilizado. A Tabela 4.6 apresenta algumas das principais especificações exigidas para o diesel de uso rodoviário segundo a Resolução ANP N° 50 de 23/12/2013.

Tabela 4. 6 - Especificações para o óleo diesel de uso rodoviário.

Característica	Unidade	Limite		Método	
		Tipo A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.		180,0	Anotar		
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 295,0		
85% vol., recuperados, máx.	°C	-	360,0	9619	D86
90% vol., recuperados		-	anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m³	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C		38,0	7974 14598	D56 D93 D3828 D7094
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1		14359	D130
Água e sedimentos, máx.	% volume	-	0,05	-	D2709
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/100mL	2,5	-	-	D2274 D5304
Índice de Acidez	mg KOH/g	Anotar	-	14248	D664 D974

Fonte: ANP Nº 50 de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.

4.2.6 DESTILAÇÃO

Na destilação (fracionamento), uma mistura (alimentação) de dois ou mais componentes é separada em dois ou mais produtos, muitas vezes limitados a um produto de topo e um produto de fundo, cujas composições diferem da alimentação. Normalmente, a alimentação é um líquido ou uma mistura de líquido-vapor. O produto de fundo é quase sempre um líquido, mas o destilado pode ser um líquido, um vapor ou ambos. A separação exige os seguintes requisitos: (1) uma segunda fase deve ser formada de modo que as fases, líquida e vapor, estejam presentes e possam entrar em contato entre si em cada estágio dentro de uma coluna de separação; (2) os componentes devem apresentar volatilidades diferentes de modo que eles particionem entre as duas fases em diferentes concentrações e (3) as duas fases devem ser separados por gravidade ou outros meios mecânicos (SEADER & HENLEY, 2006).

De acordo com Geankoplis (2003), a destilação pode ocorrer através dos seguintes métodos:

- (a) através da produção de um vapor por ebulição da mistura líquida a qual se deseja separar em um único estágio, visando à recuperação e a condensação dos vapores. Neste método, não é permitido que o líquido retorne ao destilador de um único estágio e se coloque em contato com os vapores que são desprendidos.
- (b) o segundo método consiste do retorno de uma parte do condensado ao destilador. Os vapores se desprendem através de uma série de estágios ou pratos, e parte do condensado flui para baixo através da série de estágios ou pratos em contracorrente em relação aos vapores. Este método é chamado de destilação fracionada, destilação com refluxo ou retificação.

Existem três tipos importantes de destilação que ocorrem em um único estágio ou apenas um destilador e que não inclui a retificação: (1) destilação em equilíbrio ou flash; (2) destilação simples em batelada ou diferencial e (3) destilação simples por arraste a vapor (GEANKOPLIS, 2003).

4.2.6.1 Destilação em equilíbrio ou flash

A destilação em equilíbrio ou flash é um processo que ocorre em apenas um único estágio e a mistura é vaporizada parcialmente, em que é necessário que o vapor

estabeleça um equilíbrio com o líquido para que ocorra a separação das fases de vapor e de líquido. Este processo pode ser realizado em batelada ou em regime contínuo (GEANKOPLIS, 2003).

4.2.6.2 Destilação simples em batelada ou diferencial

Na destilação simples em batelada ou diferencial, o líquido é introduzido em um recipiente de aquecimento. A carga líquida é aquecida lentamente e os vapores são extraídos com a mesma velocidade em que são formados, os quais passam por um condensador onde são coletados os vapores condensados (destilado). A primeira parte de vapor condensado é a mais rica em componentes mais voláteis A . A medida que a vaporização ocorre, o produto vaporizado é mais pobre em A (GEANKOPLIS, 2003).

4.2.6.3 Destilação simples por arraste a vapor

Os líquidos que apresentam elevado ponto de ebulição não podem ser purificados por destilação a pressão atmosférica, pois os componentes da mistura líquida poderiam se decompor nas temperaturas elevadas que são requeridas. Geralmente, as substâncias de elevado ponto de ebulição são quase insolúveis em água. Portanto, é possível alcançar uma separação a temperaturas mais baixas através de uma destilação simples por arraste a vapor, método que é utilizado com frequência para separar um componente de elevado ponto de ebulição de quantidades pequenas de impurezas não voláteis. Em muitos casos, emprega-se o vácuo ao invés de destilação por arraste a vapor para purificar materiais de alto ponto de ebulição (GEANKOPLIS, 2003).

4.2.6.4 Destilação fracionada

Neste tipo de destilação, a coluna pode ser operada continuamente ou em modo batelada de acordo com uma série de fatores tais como a dimensão e flexibilidade das operações e teor de sólidos da alimentação (DOHERTY *et al.*, 2008). Uma coluna de

destilação de pratos, pronta para operar continuamente mais os acessórios externos importantes são apresentados de forma esquemática na Figura 4.2.

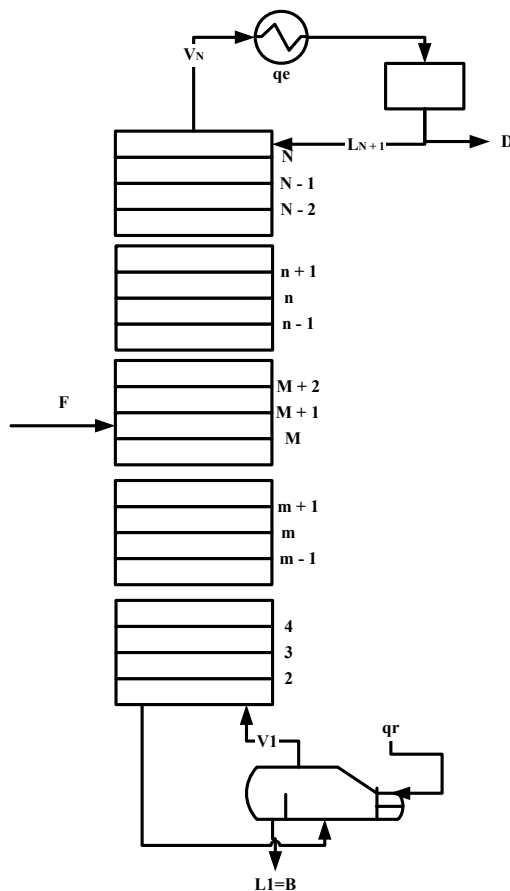


Figura 4. 2 - Diagrama esquemático e nomenclatura para uma destilação contínua simples.

Fonte: Doherty *et al.* (2008).

A alimentação, a qual é para ser separada em frações, é introduzida em um ou mais pontos ao longo do corpo da coluna. Devido à diferença de densidade entre a fase líquida e a fase vapor, a fase líquida realiza um caminho descendente pela coluna, em cascata de prato em prato, enquanto o vapor realiza um caminho ascendente pela coluna, entrando em contato com o líquido em cada prato (DOHERTY *et al.*, 2008).

Este padrão de fluxo geral de uma coluna de destilação possibilita o contato em contracorrente da corrente de vapor com a corrente de líquido e em todos os pratos da coluna. Os componentes mais leves (aqueles que apresentam temperatura de ebulição inferior) tendem a se concentrar na fase vapor, enquanto os componentes mais pesados (aqueles que apresentam temperatura de ebulição mais elevada) tendem a se concentrar na fase líquida. O resultado é uma fase vapor que se torna mais rica em componentes

leves e uma fase líquida que se torna mais rica em componentes pesados (DOHERTY *et al.*, 2008).

4.3 ESTADO DA ARTE

4.3.1 FRACIONAMENTO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

A partir do *Estado da Arte* apresentado no Capítulo 2, constatou-se que o Produto Líquido Orgânico proveniente do craqueamento de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos constituídos por materiais de origem triglicerídica consiste em hidrocarbonetos que estão distribuídos nas faixas de temperatura de destilação de alguns derivados de petróleo como a gasolina, o querosene de aviação e o diesel. Neste contexto, é fundamental aplicar processos de separação como a destilação sobre o produto líquido orgânico obtido pelos mais variados sistemas de reação a fim de se ter como resultado frações destiladas com valores de propriedades físicas e químicas muito próximas ou até mesmo dentro dos limites especificados pelas agências regulamentadoras de cada país para os referidos combustíveis derivados do petróleo.

A destilação a pressão atmosférica, destilação a vácuo, destilação por arraste a vapor e alguns outros tipos de destilação têm sido aplicados ao fracionamento do Produto Líquido Orgânico (WANG, 2013).

Devido à sua complexa composição, a temperatura de ebulição do PLO inicia com valores inferiores a 100°C, sobre pressão atmosférica, e, em seguida, a destilação prossegue na faixa de 250 – 280°C. Porém, a sensibilidade térmica do PLO limita a temperatura de operação da destilação a pressão atmosférica. Diante dessa circunstância, alguns pesquisadores têm aplicado a destilação a vácuo para reduzir a temperatura de ebulição dos componentes presentes no PLO (WANG, 2013).

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

Devido à sua sensibilidade térmica, é difícil separar de forma eficiente o PLO por métodos de destilação convencionais. Destilação molecular parece oferecer um meio potencial de realizar a separação dos componentes presentes no PLO, porque tem as vantagens de baixa temperatura de operação, aquecimento em curto tempo e alta eficiência de separação (WANG, 2013).

De acordo com o Capítulo 2, há inúmeras pesquisas na literatura sobre craqueamento térmico e craqueamento térmico catalítico de biomassa triglicerídica.

Porém, diante do número de estudos realizados na área, são poucos que ampliam a pesquisa para investigar a etapa de fracionamento do Produto Líquido Orgânico. Dentre as poucas pesquisas na referida temática, é possível encontrar estudos de craqueamento térmico e térmico catalítico de biomassa triglicerídica em que os experimentos foram realizados em reatores acoplados a uma unidade de destilação para que as frações líquidas fossem imediatamente separadas durante o processo de craqueamento, evitando uma posterior etapa de destilação. É o caso das pesquisas desenvolvidas por Schwab *et al.*, (1988), Dandik, Aksoy, Erdem-Senatalar (1998) e Prado & Antoniosi Filho (2009). Em contrapartida, existem trabalhos que investigaram o fracionamento do PLO em unidades de craqueamento e destilação de forma separada, como os trabalhos desenvolvidos por Twaiq *et al.* (2003), Lima *et al.* (2004), Twaiq *et al.* (2004), Ooi *et al.* (2004a), Ooi *et al.* (2004b), Wiggers *et al.* (2009), Santos *et al.* (2010), Buzetzki *et al.* (2011a), Buzetzki *et al.* (2011b), Yu *et al.* (2013), Wiggers *et al.* (2013) e Mota *et al.* (2014).

Schwab *et al.* (1988) realizou uma espécie de decomposição térmica do óleo de soja em um aparato experimental de destilação padrão da ASTM. Os resultados de GC-MS mostraram que aproximadamente 75% dos produtos consistiam de alcanos, alcenos, aromáticos e ácidos carboxílicos. O número de carbonos desses compostos variou de 4 a valores superiores a 20. No mesmo período, Dandik, Aksoy, Erdem-Senatalar (1998) realizaram o craqueamento térmico catalítico de óleo de girassol em um reator acoplado a uma coluna de fracionamento e, entre outros parâmetros de processo, investigaram o efeito do tamanho da referida coluna sobre a qualidade dos biocombustíveis produzidos. Os resultados deste trabalho mostraram que os rendimentos dos produtos e suas composições foram afetados pelo comprimento da coluna. Conversão quase completa (96,6%) do óleo usado e o rendimento de hidrocarboneto líquido máximo (33%) foram obtidos com a coluna de menor comprimento (180 mm).

Twaiq *et al.* (2003) e Twaiq *et al.* (2004) realizaram o fracionamento de produto líquido em uma micro unidade de destilação a vácuo nas condições de 10 Pa e 200 C por 30 minutos. Além disso, os referidos autores denominaram a fração destilada de produto líquido orgânico o produto de fundo foi considerado como óleo residual. Lima *et al.* (2004) realizaram o fracionamento dos produtos líquidos orgânicos em quatro frações. Porém, apenas fração pesada (TD>200°C) foi analisada. Os autores verificaram que um elevado percentual de ácidos graxos saturados estava presente na fração mais pesada.

Ooi *et al.*, (2004a) e Ooi *et al.*, (2004b) realizaram o fracionamento de produto líquido em uma micro unidade de destilação a vácuo nas condições de 5 Pa e 200 C por 30 minutos. A fração destilada foi denominada de produto líquido orgânico, o qual foi definido de acordo com a faixa de ebulição dos produtos de petróleo que compreende as seguintes categorias: fração de gasolina (60-120°C), fração de querosene (120-180°C) e fração de diesel (180-200°C).

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

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da determinação do índice de acidez para os biocombustíveis brutos e para as frações, leve e pesada, resultante da destilação dos biocombustíveis brutos obtidos por craqueamento térmico catalítico usando diferentes quantidades de bauxita calcinada.

Tabela 4. 7 – Índice de acidez de biocombustíveis brutos e suas frações destiladas obtidos por craqueamento térmico catalítico com diferentes quantidades de bauxita calcinada.

Quantidade de catalisador	Índice de acidez (mg KOH/g)		
	Biocombustível bruto	Fração pesada	Fração leve
Sem catalisador	120,9	96,8	63,7
10% de bauxita	44,6	60,2	43,0
20% de bauxita	35,0	20,7	36,6
30% de bauxita	27,1	17,5	33,4

Fonte: retirado de Prado & Antoniosi Filho (2009).

Uma redução significativa no índice de acidez dos produtos finais de craqueamento foi observada quando houve um aumento em relação à quantidade de bauxita. Estes resultados realçam a eficiência da atividade catalítica da bauxita

calcinação durante o segundo estágio do processo de craqueamento do óleo. Em outras palavras, o aumento na quantidade de catalisador influencia diretamente a degradação dos ácidos graxos formados durante o primeiro estágio do craqueamento, levando a uma redução significativa na acidez dos produtos gerados (Prado & Antoniosi Filho 2009).

Os produtos obtidos por craqueamento térmico catalítico apresentam menores quantidades de compostos ácidos. Portanto, o catalisador aplicado demonstrou atividade no processo de craqueamento secundário, em que os ácidos graxos decompõem-se para formar hidrocarbonetos (Prado & Antoniosi Filho 2009).

WIGGERS *et al.* (2009) realizaram o fracionamento do produto líquido orgânico em duas frações: gasolina (temperatura ambiente até 200°C) e diesel (150-400°C). De acordo com os resultados, a destilação do PLO favoreceu a produção de biocombustíveis com características físico-químicas semelhantes aos combustíveis de petróleo.

Santos *et al.* (2010) realizaram a destilação de produtos líquidos orgânicos em quatro frações nas seguintes faixas de temperatura de destilação: (a) $TD < 80$, (b) $80 \leq DT \leq 140$, (c) $140 \leq DT < 200$ e $DT \geq 200^\circ\text{C}$ (fração pesada). A fração obtida acima de 200°C foi isolada e caracterizada por GC-FID, GC-MS e FT-IR. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a formação de olefinas, parafinas e alguns compostos oxigenados (ácidos carboxílicos ésteres). Além disso, as seguintes propriedades físico-químicas foram determinadas: densidade, viscosidade, curva de destilação, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre, índice de cetano, índice de acidez e valor de aquecimento, as quais foram comparadas com as especificações brasileiras para o diesel de petróleo. Estes autores relatam que a viscosidade dos combustíveis, bem como outras propriedades físico-químicas como a curva de destilação está diretamente relacionada às interações fracas entre as moléculas.

Buzetzki *et al.* (2011a) e Buzetzki *et al.* (2011b) aplicaram um processo de destilação (até temperatura de 190°C e 1 atm) ao produto líquido orgânico para remover 3 a 9% em massa de compostos voláteis e, desta forma, ajustar o ponto de fulgor. Após a etapa de destilação, verificou-se que o PLO tratado apresentou características similares ao diesel de petróleo.

Yu *et al.* (2013) aplicaram a destilação a vácuo (100 Pa) para fracionar o PLO. As frações destiladas foram classificadas em três categorias de acordo com a temperatura de destilação (TD) dos combustíveis de origem fóssil, as quais são: gasolina verde ($TD < 50^\circ\text{C}$), diesel verde ($50^\circ\text{C} < DT < 150^\circ\text{C}$) e alcatrão ($DT \geq 150^\circ\text{C}$). Todas as frações foram submetidas à análise de GC-MS e análise elementar. Além

disso, algumas propriedades da fração de diesel verde foram determinadas. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.8, as principais propriedades físico-químicas do diesel verde, constatou-se que biocombustível produzido por craqueamento térmico catalítico de óleo de soja serve como uma alternativa para o combustível de origem fóssil. Vale a pena mencionar que o óleo diesel obtido a partir do referidos experimentos não contém enxofre por causa da composição do óleo de soja.

Tabela 4. 8 – Comparação das principais propriedades físico-químicas para o diesel verde.

Propriedade físico-química	Diesel verde	Diesel de petróleo
Densidade, 20°C (kg/m ³)	860	840-860
Viscosidade, 20°C (mm ² /s)	4,5	3,0-8,0
Poder calorífico (MJ/kg)	45,5	≥45

Fonte: retirado de Yu *et al.* (2013).

Wiggers *et al.* (2013) produziram produto líquido orgânico através de craqueamento térmico e, em seguida, submetem o PLO a um fracionamento por destilação simples a fim de obter produtos purificadas na faixa de temperatura de destilação de nafta leve, a qual corresponde a temperatura inferior a 180°C. De acordo com os autores o processo de destilação favoreceu a concentração de hidrocarbonetos (com número de carbonos igual ou superior a 14) nas fases mais pesadas.

Mota *et al.* (2014) realizaram o fracionamento de PLO em uma coluna de destilação do tipo Vigreux com o objetivo de obter frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do diesel de petróleo. Os autores fixaram a faixa de temperatura de destilação em 235-305°C e, denominaram a fração destilada de diesel verde, o qual consistiu de hidrocarbonetos que variaram de C6 a C21. Apesar do diesel verde apresentar ampla faixa de hidrocarbonetos em relação ao número de carbonos, constatou-se que os maiores teores correspondiam a hidrocarbonetos C12-C15.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 MATÉRIA PRIMA

Após a etapa de pré-tratamento do PLO, isto é, decantação seguida de filtração, foi iniciada a etapa de destilação fracionada do PLO com o objetivo de obtermos frações destiladas nas faixas de temperaturas estabelecidas na Tabela 4.9 com características semelhantes aos derivados de petróleo, de acordo com o que foi relatado por Thomas (2001) e Szklo & Uller (2008). Neste trabalho, buscou-se obter frações destiladas nas faixas de temperatura de ebulição da gasolina, do querosene, do gasóleo leve (diesel leve) e gasóleo pesado (diesel pesado).

Tabela 4. 9 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás lifeito de petróleo	- Até 40	C ₁ -C ₂ C ₃ -C ₄	Gás combustível, Gás combustível engarrafado, Uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustíveis de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: retirado de Thomas (2001) e Szklo & Uller (2008).

4.4.2 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

O aparato experimental de destilação fracionada em escala de bancada é apresentada na Figura 4.3, o qual consistiu dos seguintes itens: (1) um balão de fundo redondo com 1L de capacidade, uma saída e duas entradas, sendo, uma saída no centro do balão para o produto destilado, uma entrada lateral à esquerda para o acondicionamento do material a ser destilado (PLO) e uma entrada lateral à direita para o acondicionamento do termopar; (2) uma coluna de destilação do tipo vigreux sem empacotamento, constituída de vidro borosilicato e seis reentrâncias distribuídas por igual no corpo da coluna, sendo esta acoplada na saída central do balão de alimentação; (3) manta aquecedora da marca QUIMIS, modelo Q321A15, número 515 e potência de 315W, com a função de fornecer a energia necessária para a realização da destilação fracionada do PLO, (4) banho ultratermostático da marca QUIMIS (modelo Q214M2), o qual tem a finalidade de condensar os gases gerados no processo de destilação e que foi programado para operar a 10°C (5) juntas 24/40, uma para acoplar a coluna de destilação ao condensador e outra que consiste de uma saída para gases não condensáveis e uma saída da fração destilada condensada, (6) um condensador de West, (7) um sensor de temperatura (termopar) e (8) um funil de decantação com capacidade de 500 mL.



Figura 4. 3 – Aparato experimental de destilação fracionada.

A fim de diminuir as perdas de energia para o meio ambiente, fez-se uso de um material isolante constituído de lã de vidro, o qual envolveu tanto o balão de

alimentação como a coluna vigreux. Por fim, esta camada de lã de vidro foi envolvida por papel alumínio, ficando totalmente recoberta e isolada.

4.4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização do procedimento experimental de destilação fracionada dos produtos líquidos orgânicos obtidos por diferentes porcentagens de catalisador, pesou-se em uma balança semi-análítica com capacidade de 1 Kg e precisão de 0,1, uma massa de cada PLO produzido por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma. Após a pesagem, o PLO foi introduzido no balão de alimentação, o qual foi posteriormente fechado. Com a temperatura da água do banho ultratermostático fixada em 10°C, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora. O aquecimento foi controlado para que as frações destiladas fossem obtidas nas quatro faixas de temperatura pré-estabelecidas na Tabela 4.9.

Os produtos líquidos que saíram da coluna de fracionamento nas faixas de temperaturas pré-estabelecidas apresentaram a formação de duas fases, uma fase orgânica e uma fase aquosa. A fase orgânica foi caracterizada como fase leve e a fase aquosa como fase pesada. A fase orgânica foi separada da fase aquosa, sendo a fase orgânica o produto de interesse e foi denominada como fração destilada na referida faixa de temperatura de ebulição.

Após a separação das duas fases, realizou-se a coleta e acondicionamento das frações destiladas. O produto de fundo foi removido do balão de alimentação e reservado. Por último, pesou-se a massa de fração destilada, fração aquosa e produto de fundo, obtidos a partir do fracionamento dos quatro PLOs.

Quatro frações destiladas e um produto de fundo foram obtidos a partir do fracionamento de cada produto líquido orgânico produzido por craqueamento térmico-catalítico de óleo de palma empregando carbonato de sódio como catalisador. A eficiência do fracionamento em uma coluna vigreux com seis reentrâncias foi avaliada em termos rendimento e seletividade de frações destiladas, os quais são definidos nas equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\% em massa)} = \frac{m_{\text{Produto desejado}}}{m_{\text{PLO}}} \times 100 \quad \text{Equação 4. 1}$$

$$\text{Seletividade (\% em massa)} = \frac{m_{\text{Produto desejado}}}{m_{\text{Produto total}}} \times 100 \quad \text{Equação 4. 2}$$

4.4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

A fim de caracterizar as frações destiladas obtidos através da destilação fracionada do PLO foram realizadas as mesmas análises físico-químicas para a caracterização do produto líquido orgânico, as quais estão dispostas na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 – Métodos de ensaio empregados na caracterização das frações destiladas.

Descrição do método de ensaio	Método de ensaio
Massa específica a 20°C	AOCS Cc 10c-95
Índice de refração	AOCS Cc 7-25
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25
Número de ácidos totais (NAT)	ASTM D 974
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445
Corrosividade em lamina de cobre	ASTM D 130

4.4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

4.4.5.1 Derivatização Química

Antes da realização das análises por *cromatografia gasosa* acoplada a *espectrometria de massas* (CG-EM), as amostras de frações destiladas referente aos quatro PLOs relatados no Capítulo 3 foram submetidas a uma etapa de derivatização química. Nesta etapa, uma alíquota de 20,0 µL de fração destilada foi transferida para um *vial* e, na sequência, adicionou-se 100 µL do reagente derivatizante N-metil-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA). A mistura (fração destilada + MSTFA) foi submetida à homogeneização e aquecimento a 60°C por 30 min, utilizando um agitador orbital com controle de temperatura. Após o referido período de tempo da etapa de derivatização, o produto formado foi diluído em 880 µL de solvente (CH₂Cl₂), homogeneizando imediatamente. A mistura obtida estava pronta para ser injetada no aparelho de CG-EM.

4.4.5.2 Análise de CG-EM

A derivatização química descrita acima e a análise de CG-EM das frações destiladas foi realizada no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

A composição química das frações destiladas foi determinada através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (aparelho Shimadzu GCMS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons). A coluna utilizada para a análise foi RTx-5Ms (L = 30 m; d = 0,25 mm). Hélio foi utilizado como gás de arraste com um fluxo de 18,9 mL/min, taxa de separação igual a 20 e o seguinte programa de temperatura foi aplicada: a temperatura do forno foi aumentada de 15°C/min até 150°C, de 8°C/min até 200°C, de 2°C/min até 240°C e, em seguida, foi mantida durante 4 minutos. Em seguida, o forno foi aquecido a 15°C/min até 300°C. A temperatura do injetor e do detector era de 280°C. Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB com mais de 85% de similaridade.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 BALANÇO DE MASSA

A Tabela 4.11 apresenta os resultados de balanço de massa de em termos de distribuição global dos produtos proveniente do fracionamento dos PLOs obtidos por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma a 450°C em diferentes porcentagens de catalisador.

Tabela 4. 11 – Distribuição global dos produtos do fracionamento do PLO obtido por craqueamento térmico catalítico a 450°C e diferentes porcentagens de Na₂CO₃.

Produtos	Porcentagem de Na ₂ CO ₃			
	5%	10%	15%	20%
Rendimento das frações destiladas a partir do PLO (% em massa)				
Fração destilada (40-175°C)	-	-	-	-
Fração destilada (175-235°C)	1,93	7,05	11,04	13,82
Fração destilada (235-305°C)	16,47	16,39	20,57	30,51
Fração destilada (305-400°)	15,55	22,38	33,10	36,37
Total	33,95	45,82	64,71	80,70

De acordo com a Tabela 4.11, foi possível observar que ao aumentar a porcentagem de catalisador houve um aumento significativo nos valores de rendimento das três frações destiladas. Consequentemente os valores de rendimento total em fração destilada também aumentaram de 33,95 para 80,70%. É importante destacar que não houve formação de fração destilada na faixa de temperatura de 40-175°C, diferente do que foi relatado por Mota (2013) em que de cinco bateladas referente ao fracionamento de PLOs obtidos a partir de do craqueamento de óleo de palma com 20% alcançou um rendimento médio de 32,42% para a mesma fração de destilação.

O rendimento em fração destilada na faixa de temperatura de 305-400°C foi o mais elevado, seguido da fração destilada na faixa de temperatura 235-305°C e, por ultimo a fração destilada na faixa de temperatura de 175-235°C. No entanto, como era previsto, os valores de rendimento em produto de fundo reduzem com o aumento do incremento da porcentagem de catalisador, conforme Figura 4.4.

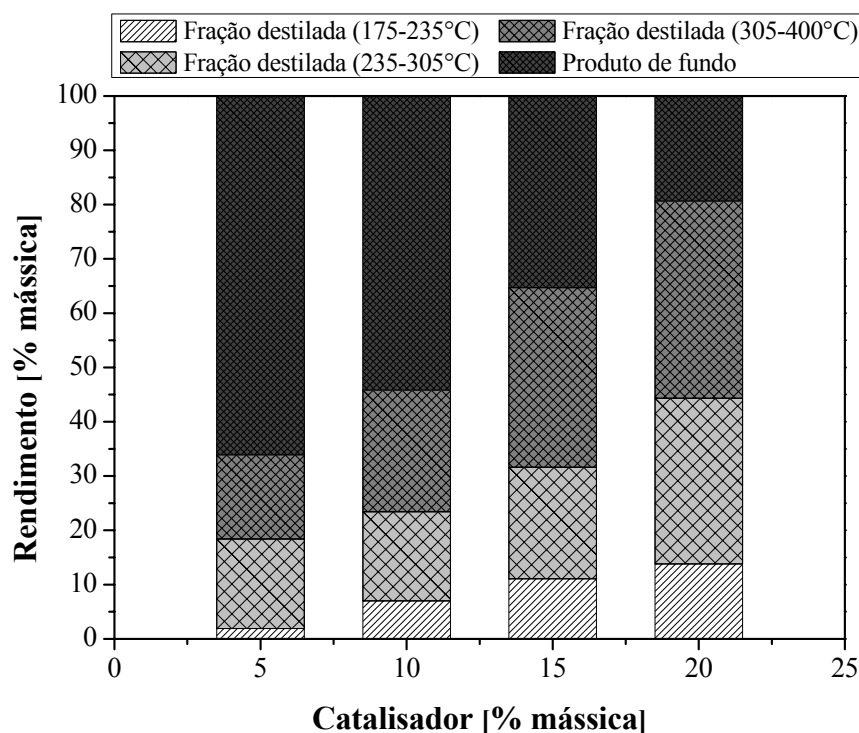


Figura 4. 4 – Efeito da porcentagem de catalisador sobre o rendimento das frações destiladas a partir do PLO.

Os resultados apresentados tanto na Tabela 4.11 como na Figura 4.4 indicam que o craqueamento térmico catalítico de óleo de palma com carbonato de sódio favorece a formação de hidrocarbonetos pesados ou de cadeias longas, independente da porcentagem de catalisador empregada no presente trabalho.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 4.12 e Figura 4.5, os resultados de seletividade não apresentaram o mesmo comportamento apresentado pelos resultados de rendimento das frações destiladas, onde se observou que o carbonato de sódio produziu valores de maior seletividade para a fração destilada (175-235°C) e fração destilada (305-400°C) quando foi utilizado 15% do referido catalisador, alcançando 18,93 e 56,74% de seletividade, respectivamente. Entretanto, a fração destilada (235-305°C) apresentou maior valor de seletividade no experimento que utilizou 20% de catalisador, atingindo 36,99% de seletividade. Além disso, que de quatro experimentos de variação da porcentagem de catalisador, em três a atividade catalítica do carbonato de sódio resultou em maiores valores de seletividade para a fração destilada na faixa de temperatura de 305-400°C quando comparados com os valores das outras duas frações destiladas. Portanto, têm-se mais um parâmetro que indica a tendência do carbonato de

sódio em catalisar reações no processo de craqueamento que produzem hidrocarbonetos de cadeias longas.

Tabela 4. 12 – Seletividade das frações destiladas orinudas do PLO em função de diferentes porcentagens de catalisador (Na_2CO).

Produtos	Catalisador (% mássica)			
	5%	10%	15%	20%
Fração destilada (40-175°C)	-	-	-	-
Fração destilada (175-235°C)	3,75	10,66	18,93	16,76
Fração destilada (235-305°C)	31,38	24,80	35,26	36,99
Fração destilada (305-400°C)	29,59	33,86	56,74	44,46

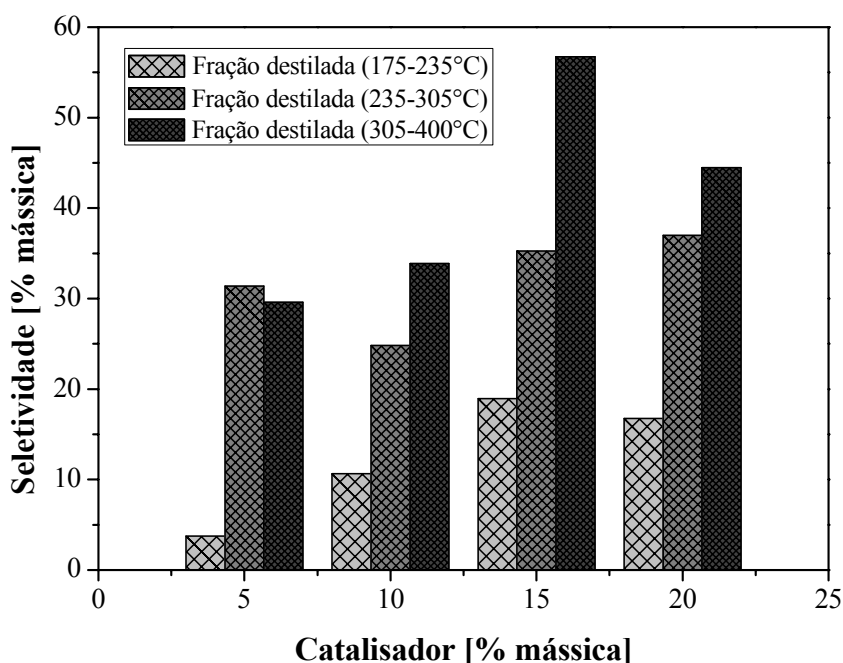


Figura 4. 5 – Efeito da porcentagem de catalisador sobre a seletividades das frações destiladas a partir do PLO.

Observou-se a presença de uma fase aquosa (fase densa) na maioria das frações destiladas nas faixas de temperatura empregadas no presente trabalho para realizar o fracionamento dos quatro PLOs. Após a coleta de cada fração destilada separou-se a fase leve (fase orgânica) da fase pesada (fase aquosa) e o conteúdo de água presente em cada faixa de temperatura não ultrapassou 1%. Diferente de Wang (2013) que obteve um conteúdo de água de cerca de 70% em suas frações destiladas. Além disso, verificou-se que as frações mais leves apresentavam um conteúdo de água diferente daqueles obtidos

para as frações mais pesadas, em que o conteúdo de água das frações mais pesadas foi inferior aqueles conteúdos de águas obtidos pelas frações mais leves. Este fato também foi relatado por Wang (2013), em que o conteúdo de água da fração intermediária (obtida a uma temperatura de destilação de 70°C) foi igual ou inferior a 2% em massa.

4.5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

A coloração das frações destiladas se torna menos intensa quando comparada com a coloração do produto líquido orgânico, enquanto a cor dos produtos de fundo se torna mais escura. Além disso, a coloração das frações destiladas obtida em todos os experimentos foi de amarelo claro para as frações destiladas na faixa de temperatura de 175-235°C a verde escuro para as frações destiladas na faixa de temperatura de 305-400°C.

As Tabelas 4.13 a 4.16 apresentam os resultados referente à caracterização físico-química das frações destiladas proveniente dos PLOs produzidos com diferentes porcentagens de catalisador. É importante destacar que os valores das propriedades físico-químicas apresentados nas referidas tabelas serão comparados com os limites estabelecidos em duas resoluções da ANP. A primeira é a resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009, a qual regulamenta as especificações do querosene de aviação. A segunda é a resolução ANP N° 65 de 9/12/2011 – DOU 12/12/2011, a qual regulamenta as especificações dos óleos do tipo diesel de uso rodoviário. Neste caso, os valores das propriedades referentes à fração destilada na faixa de temperatura de 175-235°C serão comparados com os valores dados pela resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009 e os valores das propriedades referentes às frações destiladas nas faixas de temperatura de 235-305°C e 305-400°C serão comparados com os valores dispostos na ANP N° 65 de 9/12/2011 – DOU 12/12/2011.

Tabela 4. 13 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.

Propriedade físico-química	Método de ensaio	5% de Na ₂ CO ₃			
		40 ≤ T ≤ 175	175 ≤ T ≤ 235	235 ≤ T ≤ 305	305 ≤ T ≤ 400
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D4052	-	722,20	819,90	813,80
Viscosidade a 40 °C cSt (mm ² /s)	ASTM D445	-	-	1,78	4,02
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D130	-	1A	1A	1A
NAT (mg KOH/g)	ASTM D974	-	-	0,35	45,59
Índice de saponificação (mg KOH/g)	AOCS Cc 7-25	-	36,79	55,29	45,29
Índice de refração	AOCS Cd 3-25	-	1,416	1,432	1,446

Tabela 4. 14 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.

Propriedade físico-química	Método de ensaio	10% de Na ₂ CO ₃			
		40 ≤ T ≤ 175	175 ≤ T ≤ 235	235 ≤ T ≤ 305	305 ≤ T ≤ 400
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D4052	-	739,00	780,1	818,90
Viscosidade a 40 °C cSt (mm ² /s)	ASTM D445	-	0,74	1,76	3,92
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D130	-	1A	1A	1A
NAT (mg KOH/g)	ASTM D974	-	7,88	1,15	35,79
Índice de saponificação (mg KOH/g)	AOCS Cc 7-25	-	8,67	7,66	41,00
Índice de refração	AOCS Cd 3-25	-	1,416	1,437	1,451

Tabela 4. 15 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.

Propriedade físico-química	Método de ensaio	15% de Na ₂ CO ₃			
		40 ≤ T ≤ 175	175 ≤ T ≤ 235	235 ≤ T ≤ 305	305 ≤ T ≤ 400
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D4052	-	778,50	782,6	822,10
Viscosidade a 40 °C cSt (mm ² /s)	ASTM D445	-	0,73	1,91	3,37
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D130	-	1A	1A	1A
NAT (mg KOH/g)	ASTM D974	-	1,28	0,29	33,26
Índice de saponificação (mg KOH/g)	AOCS Cc 7-25	-	12,91	7,79	45,29
Índice de refração	AOCS Cd 3-25	-	1,413	1,437	1,450

Tabela 4. 16 – Propriedades físico-químicas das frações destiladas oriundas do fracionamento de produtos líquidos orgânicos obtidos por craqueamento térmico catalítico.

Propriedade físico-química	Método de ensaio	20% de Na ₂ CO ₃			
		40 ≤ T ≤ 175	175 ≤ T ≤ 235	235 ≤ T ≤ 305	305 ≤ T ≤ 400
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D4052		747,8	791,50	823,20
Viscosidade a 40 °C cSt (mm ² /s)	ASTM D445		0,79	2,85	3,80
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D130	-	1A	1A	1A
NAT (mg KOH/g)	ASTM D974	-	0,79	0,70	5,14
Índice de saponificação (mg KOH/g)	AOCS Cc 7-25	-	13,68	10,56	15,78
Índice de refração	AOCS Cd 3-25	-	1,425	1,441	1,456

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.13 a 4.16 para as frações destiladas na faixa de temperatura de 175-235°C, verificou-se que dos quatro PLOs produzidos apenas um deu origem a uma fração destilada na referida faixa de temperatura com massa específica dentro dos limites estabelecidos na resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009, a qual estabelece que a massa específica a 20°C do querosene de aviação deve estar entre 771,30–836,60 kg/m³. Resultados semelhantes foram relatados por Mota (2013), uma vez que o autor destaca que não conseguir atingir os valores de massa específica estabelecidos pela ANP. A fração destilada que apresentou valores dentro do limite estabelecido foi àquela proveniente do PLO produzido com 15% de carbonato de sódio, conforme Tabela 4.15. Os baixos valores de massa específica indicam que há uma quantidade relativamente grande compostos de baixo peso molecular quando comparados com o querosene de aviação.

Em relação às frações destiladas na faixa de temperatura de 235-305°C, nenhum PLO deu origem a uma fração destilada com valores de massa específica dentro dos limites especificados pela resolução ANP N° 65 de 9/12/2011–DOU 12/12/2011 para diesel de petróleo. Todos os valores ficaram abaixo do limite inferior. Mota (2013) relatou comportamento semelhante para a mesma fração destilada oriunda de um PLO produzido através de um craqueamento térmico catalítico de óleo de palma com 20% de carbonato de sódio.

No que tange a massa específica da fração destilada na faixa de temperatura de 305-400°C, verificou-se que os PLOs produzidos a partir do craqueamento de óleo de palma empregando 5 e 10% de carbonato de sódio não deram origem a frações destiladas na referida faixa de temperatura, resultando em valores de massa específica iguais a 813,80 kg/m³ e 818,90 kg/m³, valores estes abaixo do limite inferior especificado para o diesel de petróleo (820-880 kg/m³). Em contrapartida, os PLOs produzidos a partir do craqueamento de óleo de palma empregando 15 e 20% de carbonato de sódio conseguiram dar origem a frações destiladas na faixa de temperatura de 305-400°C com massa específica dentro do limite estabelecido, 822,10 e 823,20 kg/m³, respectivamente.

Em relação à viscosidade, observou-se um comportamento comum para as frações destiladas dos quatro PLOs, o qual foi o aumento dos valores de viscosidade cinemática à medida que a faixa de temperatura de destilação aumentava de 40-175°C para 305-400°C, conforme apresentado nas Tabelas 31, 32, 33 e 34. Este fato é

justificado pela presença cada vez maior de hidrocarbonetos com elevada massa molecular, como pode ser constatado através da análise cromatográfica dos quatro PLOs, pois se verificou que com o aumento da temperatura de destilação, têm-se hidrocarbonetos caracterizados por cadeias longas. Os valores de viscosidade das frações destiladas na faixa de temperatura de 175-235°C foram comparados com o valor estabelecido pela ANP para o querosene de aviação, e verificou-se que aqueles valores estão muito abaixo do estabelecido pela agencia regulamentadora na resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009, indicando a presença de compostos com baixo peso molecular. Características semelhantes foram observadas para os valores de viscosidade das frações destiladas na faixa de temperatura do diesel leve, uma vez que os valores obtidos também ficaram abaixo do limite inferior estabelecido pela ANP. Em contrapartida, as frações destiladas na faixa do diesel pesado apresentaram valores de viscosidade dentro do limite estabelecido, 2-5 cSt, na resolução ANP N° 65 de 9/12/2011–DOU 12/12/2011 para diesel de petróleo.

Quanto à corrosividade em lâmina de cobre, verificou-se que as três frações destiladas 175-235°C, 235-305°C e 305-400°C apresentaram valores de acordo com o estabelecido na resolução ANP N° 37 de 1/12/2009 – DOU 2/12/2009 para querosene de aviação e na resolução ANP N° 65 de 9/12/2011–DOU 12/12/2011 para diesel de petróleo, as quais estabelecem um valor igual a 1.

4.5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS

No Anexo B, as Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4 apresentam os cromatogramas e as Tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4 apresentam os tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS das quatro frações destiladas na faixa de destilação de 305-405°C (diesel pesado).

Baseado nos resultados de GC-MS apresentados nas Tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4, observou-se que em torno de 42 componentes com elevado índice de similaridade foram detectados. Os perfis dos quatros cromatogramas são muito similares, verificando-se que os componentes apresentam tempos de retenção semelhantes e, que, de um modo geral o que os distinguem um dos outro são apenas seus teores.

Os componentes presentes nas frações destiladas foram classificados em dois grandes grupos: hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Além disso, foram avaliadas as principais classes de hidrocarbonetos (parafinicos normais, parafinicos ramificados, olefinicos, naftênicos e aromáticos) e de compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, álcoois e cetonas), os quais estão dispostos nas Tabelas 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

De acordo com resultados apresentados na Tabela 4.17, verificou-se que a fração destilada obtida a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 5% de carbonato de sódio consiste de 76,66% de hidrocarbonetos e de 23,34% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafinicos normais (33,10%), olefinicos (35,45%) e naftênicos (8,11%). Em contrapartida, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (19,01%), alcoóis (2,15%) e cetonas (2,18%).

Tabela 4. 17 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	76,66
Parafinicos Normais	33,10
Parafinicos Ramificados	0,00
Olefinicos	35,45
Naftênicos	8,11
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	23,34
Ácidos carboxílicos	19,01
Alcoóis	2,15
Aldeídos	0,00
Cetonas	2,18
Ésteres	0,00
Total	100,00

De acordo com resultados apresentados na Tabela 4.18, verificou-se que a fração destilada obtida a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 10% de carbonato de sódio consiste de 69,72% de hidrocarbonetos e de 30,28% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (20,33%), olefínicos (32,72%) e naftênicos (16,67%). Em contrapartida, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (21,42%), alcoóis (1,70%) e cetonas (7,16%).

Tabela 4. 18 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	69,72
Parafínicos Normais	20,33
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	32,72
Naftênicos	16,67
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	30,28
Ácidos carboxílicos	21,42
Alcoóis	1,70
Aldeídos	0,00
Cetonas	7,16
Ésteres	0,00
Outros	0,00
Total	100,00

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.19, verificou-se que a fração destilada obtida a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 15% de carbonato de sódio consiste de 60,81% de hidrocarbonetos e de 39,19% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (18,44%), olefínicos (28,68%) e naftênicos (13,69%). Em contrapartida, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (29,90%), alcoóis (1,28%) e cetonas (6,79%).

Tabela 4. 19 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	60,81
Parafínicos Normais	18,44
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	28,68
Naftênicos	13,69
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	39,19
Ácidos carboxílicos	29,90
Alcoóis	1,28
Aldeídos	0,00
Cetonas	6,79
Ésteres	0,00
Outros	1,22
Total	100,00

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.24, observou-se que a fração destilada obtida a partir do fracionamento do PLO produzido por craqueamento do óleo de palma com 20% de carbonato de sódio consiste de 76,71% de hidrocarbonetos e de 23,29% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (16,67%), olefínicos (40,67%) e naftênicos (19,29%). Em contrapartida, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (2,69%), alcoóis (7,79%) e cetonas (12,81%).

Tabela 4. 20 - Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no diesel pesado (305-400°C) proveniente do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).

Grupos de produtos	Área (%)
Hidrocarbonetos	76,71
Parafínicos Normais	16,67
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	40,67
Naftênicos	19,37
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	23,29
Ácidos carboxílicos	2,69
Alcoóis	7,79
Aldeídos	0,00
Cetonas	12,81
Ésteres	0,00
Outros	0,00
Total	100,00

Os resultados dos cromatogramas mostram que o fracionamento na faixa de temperatura de destilação de 305-400°C a 1 atm concentra hidrocarbonetos com cadeia relativamente grandes, os quais compreendem hidrocarbonetos C15 (tempo de retenção em torno de 9,5 min), seguido de hidrocarbonetos C14 (tempo de retenção em torno de 8,5 min). Esses resultados estão de acordo com análise de composição realizada para os PLOs, em que se verificou que as frações de diesel pesado mantem o mesmo perfil dos PLOs no que tange ao tamanho das cadeias de hidrocarbonetos. É importante lembrar

que diante das características físico-químicas e da composição química dos PLOs relatadas detalhadamente no *Capítulo 3*, os quatro PLOs se apresentaram como biocombustíveis similares ao diesel de petróleo. Portanto, os resultados obtidos para as frações de diesel pesado já era esperado. Esse fato ainda pode ser confirmado através dos elevados rendimentos da fração de diesel pesado, a qual só não foi superior ao rendimento de produto de fundo, conforme a Tabela 4.11 e Figura 4.4.

De acordo com a Figura 4.6, verificou-se que os teores mais elevados de ácidos estão presentes na fração de diesel pesado referente a 15% de catalisador, caracterizado principalmente pelo ácido palmítico (tempo de retenção de 16.365 min). O tempo de retenção do ácido palmítico esta de acordo com os resultados obtidos por Buzetzki *et al.* (2011a), uma vez que estes autores destilaram o produto líquido orgânico e a fração pesada obtida foi caracterizada por elevados rendimentos de ácido palmítico (tempo de retenção de cerca de 17 min).

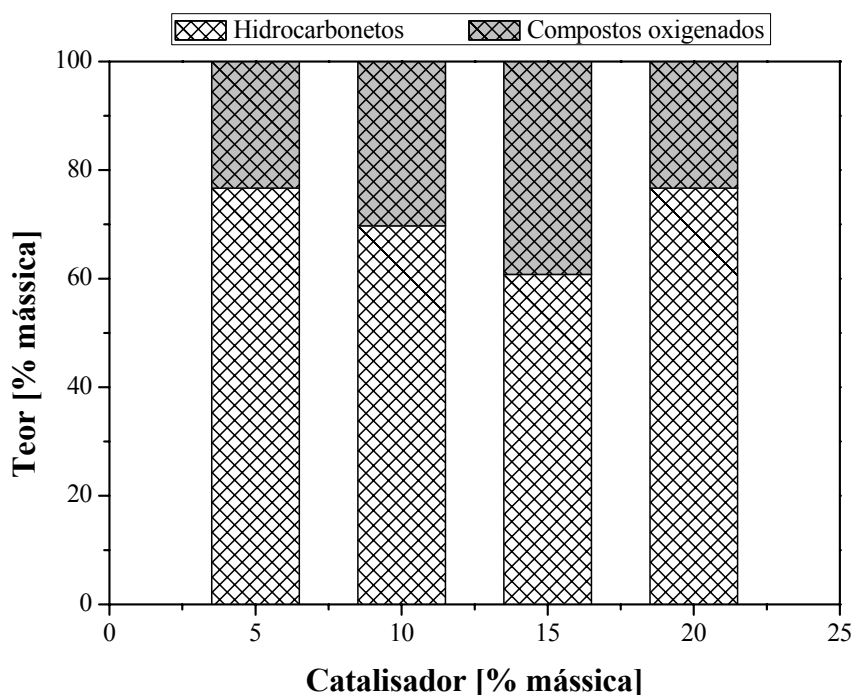


Figura 4. 6 – Distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas frações destiladas (diesel pesado) *versus* a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.

A partir da Figura 4.6, observou-se também que o as frações de diesel pesado concentraram significativas quantidades de compostos oxigenados quando comparados

com a alimentação. Enquanto em três dos quatro PLOs relatados no *Capítulo 3*, os compostos oxigenados não ultrapassaram os 12%, após o fracionamento todas as frações de diesel pesado alcançaram teores acima de 23% de compostos oxigenados, resultando em elevados valores de NAT, conforme as Tabelas 4.13 a 4.16. Segundo Farah (2012), os contaminantes podem ocorrer em toda a faixa de ebulição do petróleo e, de forma geral, seus teores crescem, com o aumento do ponto de ebulição das frações. Portanto, os resultados estão de condizentes com a literatura citada.

De acordo com a Figura 4.7, observou-se que as frações de diesel pesado tendem a concentrar menos hidrocarbonetos parafínicos à medida que se eleva a porcentagem de catalisador para produzi-lo. Em relação aos hidrocarbonetos olefínicos isso também é verdade, porém até 15% de catalisador. Com 20% de catalisador, houve uma significativa concentração de olefinas nas frações de diesel pesado. Em contrapartida, os teores de hidrocarbonetos naftênicos tendem a aumentar nas frações de diesel proveniente do fracionamento de PLOs produzidos através do emprego das maiores porcentagens de carbonato de sódio investigada no presente trabalho.

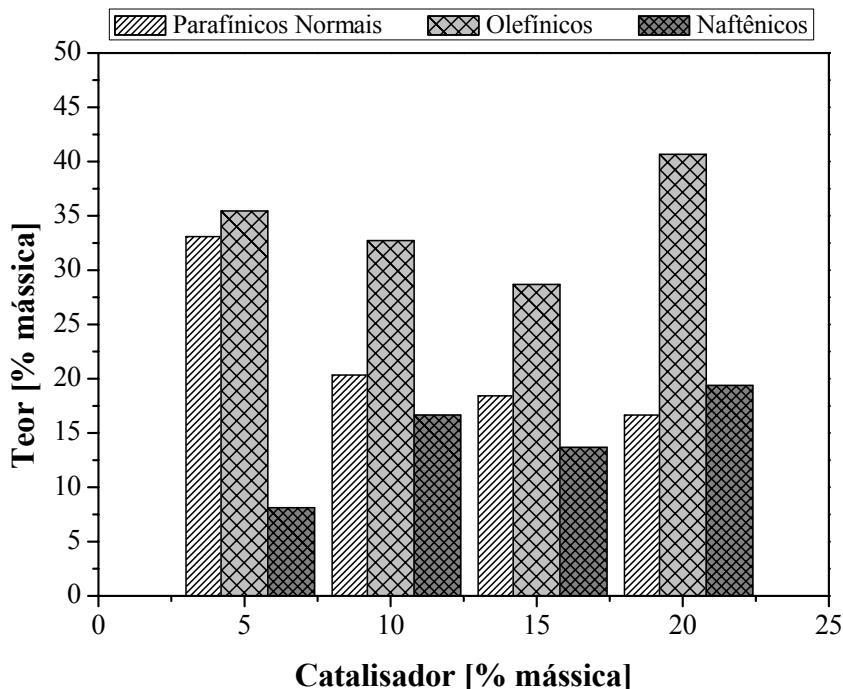


Figura 4. 7 – Distribuição das classes de hidrocarbonetos presentes nas frações destiladas (diesel pesado) *versus* a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.

A partir da Tabela 4.21, é possível observar como o fracionamento influenciou a distribuição dos hidrocarbonetos no que tange ao número de carbonos que os constituem. Como era esperado em função da composição dos produtos líquidos orgânicos, todas as frações de diesel pesado concentram elevadas quantidade de hidrocarbonetos com 14 e 15 número de carbonos, enquanto os hidrocarbontos C11 e C12 aparecem em quantidades muito pequenas. Juntos, os hidrocarbonetos C14 e C15 somam 41,19%, 36,56%, 30,58% e 45,12% em massa, respectivamente, a 5, 10, 15 e 20% de catalisador, atingindo no mínimo a metade do teor total de hidrocarbonetos em cada fração. Mota *et al.* [27] relataram que as frações de diesel verde (faixa de temperatura de destilação de 235-305°C) consistem principalmente de hidrocarbonetos C12-C15. Portanto, considerando que a fração de diesel pesado procede de uma faixa de temperatura de destilação superior a empregada por Mota *et al.* [27], os resultados obtidos estão de acordo com a literatura citada.

Tabela 4. 21 – Composição química de hidrocarbonetos presentes nas frações de diesel pesado (305-400°C).

Número de carbonos	Catalisador (% mássica)			
	5	10	15	20
<i>Area [% mássica]</i>				
C9	-	0,49	-	-
C10	-	0	0,5	-
C11	0,51	1,04	2,71	1,1
C12	4,25	2,09	4,67	0,89
C13	8,87	5,03	3,97	3,43
C14	16,51	11,43	8,89	10,12
C15	24,68	25,13	21,69	35
C16	3,84	6,85	8,61	9,14
C17	5,47	14,67	8,36	8,72
C18	3,14	1,56		6,26
C19	0,65	0,85	0,86	1,54
C20	8,19	0,58	0,55	0,51
C21	0,55	-	-	-
ΣHidrocarbonetos	76,66	69,72	60,81	76,71

A Figura 4.8 apresenta a distribuição das classes de compostos oxigenados para cada fração de diesel pesado, em que é possível observar que os ácidos carboxílicos é a

classe predominante nas frações com valores que ultrapassam os 20% em massa. De acordo com Szklo & Uller (2008), o conteúdo de compostos oxigenados presente na fração destilada tem relação direta com os valores de NATs. Como pode ser visto na Figura 4.8, o teor mínimo de ácidos carboxílicos está presente na fração de diesel pesado proveniente do fracionamento do PLO produzido com 20% de catalisador, contribuindo desta forma para um menor teor de oxigenados em relação às outras frações. Esse fato está coerente com o valor de índice de acidez (5,35 mg HOH/g) para a fração de diesel mencionada anteriormente, conforme Tabela 4.16, confirmando a relação existente entre teor de compostos oxigenados (principalmente, os ácidos carboxílicos) e o índice de acidez. A classe dos álcoois é a que apresenta o menor teor, seguida pela classe das cetonas não ultrapassando valores de 7,79 e 12,81% em massa, respectivamente.

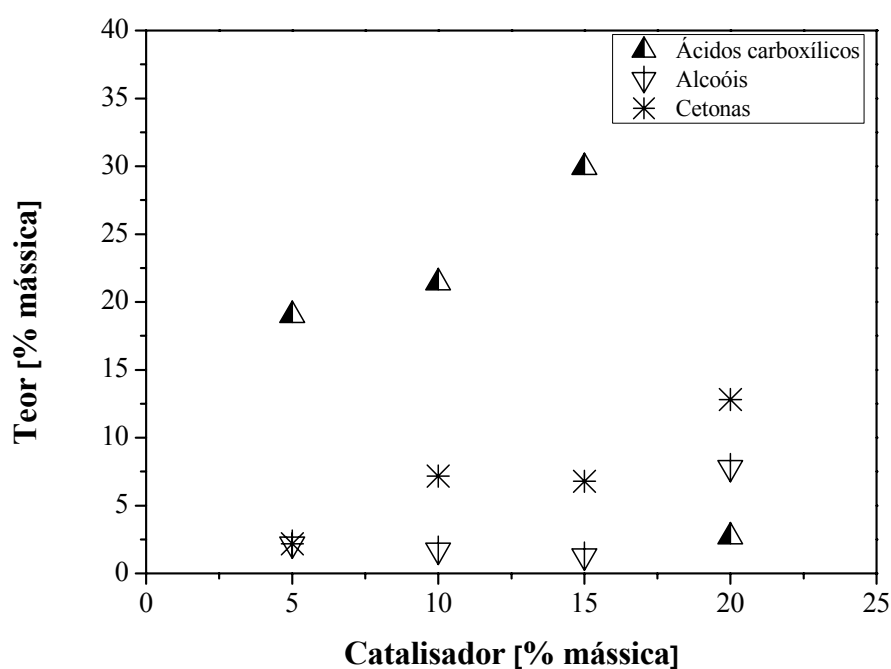


Figura 4. 8 – Distribuição de compostos oxigenados presentes nas frações destiladas (diesel pesado) *versus* a porcentagem de catalisador empregada no processo de craqueamento.

4.6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste capítulo, pode-se concluir que os maiores rendimentos das frações destiladas nas faixas de temperatura de destilação da gasolina (40-175°C), querosene (175-235°C), diesel leve (235-305°C) e diesel pesado (305-400°C) são alcançados a partir do fracionamento de PLOs obtidos por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma empregando 15 e 20% de catalisador. Além disso, não se obteve fração de gasolina na faixa de temperatura de destilação de 40 a 175°C.

Em relação às propriedades físico-químicas das frações destiladas, verificou-se que são pouquíssimas as frações destiladas que conseguem atingir valores dentro do limite especificado pela ANP, em que a maioria das propriedades físico-químicas apresentou valores inferiores aos valores limites. O fato de as frações não alcançarem o limite especificado é uma consequência direta da qualidade dos PLOs fracionados, uma vez que de acordo com a análise de composição química realizada por GC-MS, constatou-se que todas as frações apresentaram um elevado teor de hidrocarbonetos olefinicos, os quais diante de suas características físico-químicas somadas a elevada concentração nos PLOs, resultando nos baixos valores das propriedades físico-químicas encontradas para as frações destiladas.

Apesar das frações destiladas apresentarem valores de propriedades físico-químicas abaixo do limite estabelecido pela ANP, foi possível concluir que o fracionamento do PLO promoveu uma redução nos valores de índice de acidez para todas as frações quando comparados com o índice de acidez dos PLOs. Portanto, o fracionamento por destilação dos Produtos Líquidos Orgânicos provenientes do craqueamento térmico catalítico de óleo de palma bruto sobre diferentes porcentagens de carbonato de sódio, mostrou-se capaz de promover um upgrading ou melhoramento dos biocombustíveis.

4.7 REFERÊNCIAS

- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. **Fuel Processing Technology**. V. 92, pag. 2041–2047, 2011a.
- BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROŠOVÁ, Z.; KASZONYI, A.; CVENGROŠ, J. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. **Fuel Processing Technology**. V. 92, pag. 1623–1631, 2011b.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A.; ERDEM-SENATALAR, A. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor, **Energy & Fuels**. V. 12, pag. 1148–1152, 1998.
- DOHERTY, M. F.; FIDKOWSKI, Z. T.; MALONE, M. F.; TAYLOR, R. “Distillation”. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*. 8th edition, Section 13, USA, McGraw-Hill, 2008.
- FARAH, M.A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Livros Técnicos e Científicos – LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations)**. Fourth Edition, USA, Prentice Hall, 2003.
- LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D.A.; Cardoso, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. V. 71, nº 2, pag. 987–996, 2004.
- MOTA, S. A. P. *Craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção*. 2013. 332 f. Tese (Doutorado em engenharia de recursos naturais)- Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.
- MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; ABREU, D. H.; SILVA, M. S.; SANTOS, W. G.; CASTRO, D. A. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palmoil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **J. Anal. Appl. Pyrol.** V. 110, pag. 1–11, 2014.
- OOI, Y.S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. **Appl. Catal., A**. 274 (2004a) 15–23.
- OOI, Y.S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. **Biomass Bioenergy**. 27 (2004b) 477–484.
- PARKASH, S. **Refining Processes Handbook**. Elsevier, Burlington, MA, USA. 2003.

- PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. V. 86, pag. 338-347, 2009.
- SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**. 101 (2010) 6157–6162.
- SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. **JAOCs**. V. 65, nº 11, 1988.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separations Process Principles**. Second edition, John Wiley & Sons, USA, 2006.
- SZKLO, A.; ULLER, V. C Fundamentos do refino do petróleo: Tecnologia e Economia. 3ªed.- Rio de Janeiro: **Interciência**, 2008.
- THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 267 p.
- TWAIQ, F. A.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicates mesoporous material with various Si/Al ratios. **Micropor. Mesopor. Mater.** V. 64, pag. 95-107, 2003.
- TWAIQ, F. A. A.; MOHAMAD, A. R.; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Process. Technol.** V. 85, nº 11, pag. 1283-1300, 2004.
- WANG, S. **High-efficiency separation of bio-oil**. [dx.doi.org/10.5772/51423](https://doi.org/10.5772/51423), 2013.
- WIGGERS, V. R.; Meier, H.F.; WISNIEWSKI Jr., A.; BARROS, A.A.C.; WOLF, M.R.M. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. **Bioresource Technology**. 100 (2009) 6570–6577.
- WIGGERS, V. R.; ZONTA, G. R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality, **Fuel**, V. 107, pag. 601-608, 2013.

Capítulo 5

Desacidificação por extração líquido-líquido

5.1 OBJETIVOS

5.1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a desacidificação do produto líquido orgânico e suas frações destiladas através da aplicação da extração líquido-líquido como processo de separação.

5.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o emprego dos álcoois metílico, etílico e isopropílico como solventes sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido;
- ✓ Avaliar a influência do teor de água presente nos solventes sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido;
- ✓ Avaliar a influência do teor de ácidos graxos livres da alimentação sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido;
- ✓ Avaliar a influência da temperatura sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido;
- ✓ Determinar a razão de partição dos ácidos graxos livres nos solventes empregados no presente estudo (metanol, etanol e isopropanol);
- ✓ Avaliar a influência do teor de água presente nos solventes sobre a distribuição hidrocarbonetos versus a distribuição de compostos oxigenados tanto no refinado como no extrato;
- ✓ Avaliar a influência do teor de água presente nos solventes sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados tanto no refinado como no extrato;
- ✓ Avaliar a influência do teor de água presente nos solventes sobre a distribuição de ácidos graxos livres tanto no refinado como extrato.

5.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

5.2.1 DEFINIÇÕES

A extração líquido-líquido é um processo para a separação dos componentes de um líquido (a alimentação) por contato com uma segunda fase líquida (o solvente). O processo é baseado em diferenças nas propriedades químicas dos componentes da alimentação, tais como as diferenças de polaridade e o caráter hidrofóbico/hidrofílico, para separá-los. Para ser mais preciso, a transferência de componentes de uma fase para a outra é conduzido por um desvio do equilíbrio termodinâmico, e o estado de equilíbrio depende da natureza das interações entre os componentes da alimentação e da fase de solvente. O potencial para a separação dos componentes da alimentação é determinado por diferenças nessas interações (FRANK *et al.*, 2008).

No desenvolvimento de um processo, é necessário selecionar o solvente ou mistura de solvente a ser usado, como recuperar solvente a partir do extrato, e como remover os resíduos de solvente remanescentes do refinado. Além disso, é necessário selecionar a temperatura ou intervalo de temperaturas que devem ser usados para a extração, qual o esquema do processo empregar entre muitas possibilidades, e que tipo de equipamento utilizar para o contato líquido-líquido e separação de fase. A variedade de equipamentos comerciais é grande e incluem tanques agitados e decantadores, misturadores-decantadores, uma grande variedade de colunas ou torres de extração agitadas e não agitadas e vários tipos de centrífugas (FRANK *et al.*, 2008).

A extração por solvente é um termo mais amplo que descreve um processo para separar os componentes de qualquer matriz por contato com um líquido, e que inclui a extração líquido-sólido (lixiviação), bem como a extração líquido-líquido. A alimentação de um processo de extração líquido-líquido é a solução que contém os componentes a serem separados. O principal componente (ou componentes) líquido na alimentação pode ser referido como solvente de alimentação ou solvente transportador. Os componentes minoritários na solução muitas vezes são referidos como solutos. O solvente de extração é o líquido imiscível ou parcialmente miscível adicionado ao processo para criar uma segunda fase líquida a fim de extrair um ou mais solutos a partir da alimentação. É também chamado de agente de separação e pode ser uma mistura de vários solventes individuais (um solvente misto ou uma combinação de solventes). O

solvente de extração também pode ser um líquido composto por uma espécie ou agente de extração dissolvido em um diluente líquido (FRANK *et al.*, 2008).

Um processo de extração líquido-líquido produz uma corrente rica em solvente chamada “extrato” que contém uma porção da alimentação e uma corrente alimentação sem os componentes extraídos chamada de “refinado” (FRANK *et al.*, 2008).

O estágio teórico ou de equilíbrio é um artifício ou conjunto de artifícios que realiza o efeito de misturar intimamente duas fases líquidas até que concentrações de equilíbrio sejam alcançadas, em seguida separando fisicamente as duas fases em camadas claras. A *razão de partição* K é, geralmente, definida por um determinado soluto como a concentração de soluto na fase extrato dividida pela concentração de soluto na fase refinado depois que o equilíbrio é atingido em um único estágio de contato. O termo razão de partição é preferido, mas também é denominado como constante de distribuição, coeficiente de distribuição, ou valor de K . É uma medida do potencial termodinâmico de um solvente para a extração de um dado soluto e pode ser uma forte função da composição e da temperatura. Em alguns casos, a razão de partição transita de um valor menor que a unidade para um valor maior do que a unidade como uma função da concentração do soluto (FRANK *et al.*, 2008).

O fator de separação α_{ij} mede o relativo enriquecimento de soluto i na fase extrato, em comparação com o soluto j , depois de um estágio teórico de extração. Ele é igual à razão entre os valores de K para componentes de i e j , e é usada para caracterizar a seletividade que um solvente apresenta para um dado soluto (FRANK *et al.*, 2008).

Um processo de *extração padrão* é aquele em que o objetivo primário é a transferência de soluto da fase de alimentação para a fase de extrato. A *extração fracionária* refere-se a um processo em que dois ou mais solutos presentes na alimentação são nitidamente separadas umas das outras, uma fração saindo do extrator na fase extrato e a outra na fase refinado. Conforme pode ser visto na Figura 5.1a, a extração de fluxo cruzado é uma série de estágios discretos em que o refinado R de um estágio de extração é colocado em contato com solvente adicional novo S em uma fase posterior (FRANK *et al.*, 2008).

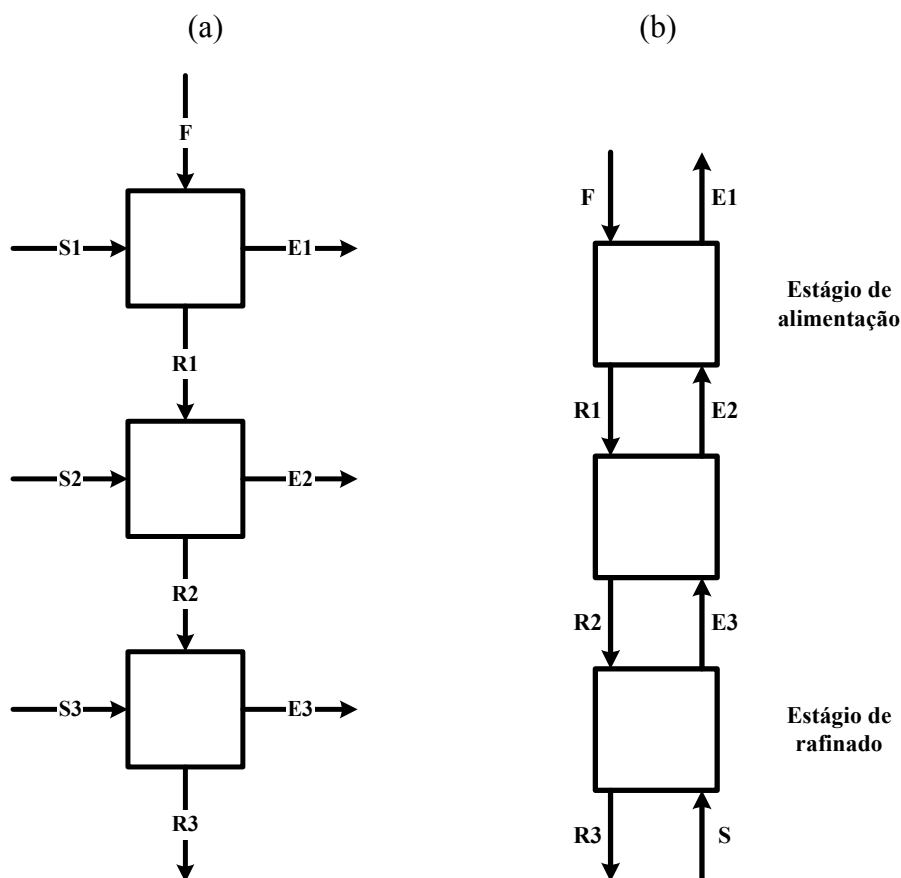


Figura 5. 1 – Extração de (a) fluxo cruzado e (b) em contracorrente.

De acordo com a Figura 5.1b, a extração em contracorrente é um esquema em que o solvente de extração entra no estágio ou no fim da extração mais afastada da entrada da alimentação F , e as duas fases passam um pelo outro de forma contracorrente. O objetivo é a transferência de um ou mais componentes da solução de alimentação F para o extrato E . Comparada com a operação de fluxo cruzado, a operação em contracorrente geralmente permite a operação com menos solvente (FRANK *et al.*, 2008).

5.2.2 PROPRIEDADES DESEJÁVEIS DOS SOLVENTES

Os solventes industriais comuns geralmente são solventes orgânicos com funcionalidade única, tais como cetonas, ésteres, alcoóis, hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear ou ramificada, hidrocarbonetos aromáticos, e assim por diante, ou a água, que pode ser ácida ou básica, ou misturada com solventes orgânicos solúveis em água.

Solventes mais complexos são por vezes utilizados para obter propriedades específicas necessárias para uma determinada aplicação.

Em termos de propriedades desejáveis, nenhum solvente simples ou combinação de solventes pode ser considerado perfeito em todos os aspectos. A escolha do solvente, muitas vezes é um compromisso e ponderação relativa às várias considerações depende de uma dada situação. As avaliações devem ter em conta sustentabilidade a longo prazo e custo total de propriedade. Normalmente, os fatores considerados na escolha de um solvente incluem: capacidade de carga, razão de partição, seletividade ao soluto, solubilidade mutua, estabilidade, diferença de densidade, viscosidade, tensão interfacial, recuperabilidade, ponto de congelamento, segurança, higiene industrial, exigências ambientais, usos múltiplos, materiais de construção, disponibilidade e custo (FRANK *et al.*, 2008).

Razões de partição ($K_i = Y_i/X_i$) da ordem de $K_i = 10$ ou superior são desejados para um processo econômico, pois eles permitem operação com quantidades mínimas de solvente (mais especificamente, com uma razão de solvente/alimentação mínima) e a produção de maiores concentrações de soluto no extrato, a menos que a concentração do soluto na alimentação seja elevada e uma limitação na capacidade de carga do solvente determina a razão de solvente/alimentação requerida. Assim, razões de partição elevadas geralmente permitem a utilização de solventes inferiores, equipamentos de extração menores e menos dispendioso podem ser utilizados e os custos de recuperação do solvente e de reciclo são reduzidos. Em princípio, as razões de partição inferior a $K_i = 1,0$ podem ser realizadas usando uma razão de solvente/alimentação elevada, mas geralmente com custos muito mais elevado (FRANK *et al.*, 2008).

A condição ideal é que a razão de partição para o soluto entre duas fases líquidas seja superior a 1. Caso contrário, uma grande razão alimentação/solvente torna-se necessária. Quando o grau de extração do soluto não é particularmente alto e/ou quando um grande fator de extração pode ser alcançado, uma coluna de extração não precisará de muitos estágios. Isso ocorre devido à transferência de massa no sistema líquido-líquido que frequentemente é elevada e a eficiência do estágio é baixa nos equipamentos comerciais, a menos que agitação mecânica seja fornecida (SEADER & HENLEY, 2006). Treybal (1980) afirma que não é necessário que a razão de partição seja superior a 1. No entanto, quanto maior o valor da razão de partição melhor, pois será necessária uma quantidade menor de solvente para a extração.

Quando se trata de seletividade ao soluto, em certas aplicações, é importante não apenas recuperar um soluto desejado a partir da alimentação, mas também separá-lo a partir de outros solutos presentes na alimentação e, assim, atingir um grau de purificação do soluto. A seletividade de um dado solvente para o soluto i comparado ao soluto j é caracterizada pelo fator de separação $\alpha_{i,j} = K_i/K_j$. Os valores devem ser superiores a $\alpha_{i,j} = 1,0$ para alcançar um aumento na pureza do soluto (em base livre de solvente). Quando solventes combinados são utilizados em um processo comercial, muitas vezes é porque a combinação proporciona uma maior seletividade, e muitas vezes à custa de uma razão de partição um pouco inferior. O grau de purificação que pode ser obtida depende também do esquema de extração escolhido para o processo, a quantidade de solvente de extração e o número de estágios empregados (FRANK *et al.*, 2008).

Como regra geral, uma diferença na densidade entre a fase de solvente e a fase de alimentação da ordem de 0,1 a 0,3 g/mL é preferido. Um valor que é muito baixo torna fraca ou lenta a separação de fases líquido-líquido e pode requerer a utilização de uma centrífuga. Um valor que é muito alto torna difícil construir uma elevada densidade populacional de gotículas dispersas para boa transferência de massa; isto é, é difícil de misturar as duas fases em conjunto e manter holdup elevado da fase dispersa no interior do extrator — mas isso depende da viscosidade da fase contínua (FRANK *et al.*, 2008).

5.2.3 EXTRAÇÃO PADRÃO

Também chamado de extração simples ou extração por solvente simples, a extração padrão é de longe o tipo de operação de extração mais amplamente praticada. Ela pode ser praticada utilizando um único estágio ou múltiplos estágios de processamento, fluxo de solvente de corrente cruzada ou contracorrente, operação em batelada ou contínua. A Figura 5.2 ilustra os estágios de contacto e as correntes líquidas associadas com um típico sistema em contracorrente de múltiplos estágios. Note que a alimentação (F) entra no processo em que a corrente extrato (E) sai do processo. O refinado (R) sai onde o solvente de extração (S) entra (FRANK *et al.*, 2008).

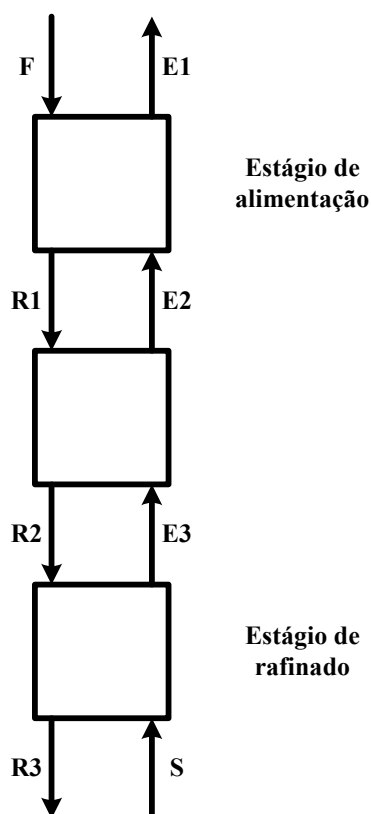


Figura 5. 2 – Extração padrão em contracorrente.

A extração padrão é usada para remover contaminantes de uma alimentação de petróleo liquefeito (purificação do produto) ou para recuperar componentes valiosos da alimentação (recuperação do produto). As aplicações podem envolver alimentação muito diluída, como a purificação de um produto líquido, ou desintoxicação de uma corrente de águas residuais, ou alimentação concentrada, como a recuperação de um produto bruto a partir de uma mistura reacional. Em ambos os casos, a extração padrão pode ser usado para transferir uma grande fração de soluto da fase alimentação para o extrato. Note, no entanto, que a transferência do soluto(s) desejado(s) pode ser acompanhada por meio de transferência de solutos indesejáveis. Devido a isso, a extração padrão normalmente não pode alcançar a pureza satisfatória do soluto na corrente de extrato, a menos que o fator de separação para o soluto desejado em relação aos solutos indesejados seja de pelo menos $\alpha_{i,j} = K_i/K_j = 20$ e, geralmente, é muito mais elevada. Este depende da pureza da alimentação bruta e das especificações de pureza do produto (FRANK *et al.*, 2008).

Abordagens de sucesso para o projeto de um processo de extração começam com uma apreciação dos fundamentos (equilíbrio de fase básico e princípios da

transferência de massa) e, em geral contam com os estudos experimentais e modelos matemáticos ou simulações para definir a tecnologia comercial. Os experimentos em pequena escala usando alimentação representativa normalmente são necessários para quantificar com precisão as propriedades físicas e o equilíbrio de fase (FRANK *et al.*, 2008).

5.3 ESTADO DA ARTE

5.3.1 DESACIDIFICAÇÃO DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Uma mistura complexa de ácidos carboxílicos está naturalmente presente no petróleo como resultado do processo de oxidação do óleo. As indústrias de refino do petróleo e usinas de produção de combustíveis sintéticos podem também ser consideradas fontes antropogênicas destes ácidos. Esta mistura é geralmente designada como “ácidos naftênicos” e apresentam uma complexa composição química, variando de ácidos carboxílicos saturados a acíclicos, aromáticos e poliaromáticos, bem como por aqueles ácidos contendo enxofre e nitrogênio (SILVA *et al.*, 2013).

Estes ácidos naftênicos, somados a nitrogênio, enxofre e/ou compostos aromáticos presentes no óleo, são diretamente responsáveis pela acidez e corrosividade na fase líquida do óleo durante o processo de refino. A corrosão diminui a vida útil e desempenho do equipamento, resultando em perdas econômicas diretas e indiretas, o qual torna este processo um importante tópico na indústria do petróleo (SILVA *et al.*, 2013). Qu *et al.* (2007) mostraram que as estruturas químicas de ácidos naftênicos são diretamente relacionados a sua corrosividade.

A concentração de ácido presente no petróleo, denominado tecnologicamente número de ácidos totais (NAT), é definida como a quantidade de miligramas de KOH requerida para neutralizar a acidez de um grama de óleo. ASTM D974 e ASTM D664 são dois métodos para medir o NAT, especialmente o último, que é mais vulgarmente utilizado. Geralmente, o petróleo bruto com um índice de acidez superior a 0,5 é considerado petróleo de elevada acidez. Os ácidos de petróleo consistem principalmente de ácidos monocarboxílicos, que incluem ácidos alifáticos, ácidos naftênicos e ácidos aromáticos. Destes, os ácidos naftênicos com cinco ou seis anéis representam aproximadamente 85% (FU *et al.*, 2008).

A remoção de ácidos a partir de petróleos brutos é um dos importantes desafios no processamento de petróleo com elevada acidez. Dois métodos industriais têm sido utilizados. Um deles é a mistura de petróleo bruto de elevado índice de acidez com um petróleo bruto de índice de acidez reduzido, de modo que, o índice de acidez da mistura não seja superior a 0,5. A outra é a neutralização dos ácidos com uma solução de hidróxido de sódio. O primeiro limita a quantidade de petróleos brutos ácidos que

podem ser transformados. O segundo, forma facilmente emulsões, as quais são muito difíceis de tratar no processamento sequencial. Diante do aumento de petróleo com elevada acidez no mercado e seu preço baixo, novas tecnologias são necessárias para refinar petróleo com valor do índice de acidez elevado. Uma série de métodos, patentes e publicação, têm sido propostas, mas a maioria deles ainda para no estágio de laboratório (FU *et al.*, 2008).

De acordo com Wang *et al.* (2001) a lavagem cáustica pode remover a maioria dos ácidos naftênicos dos destilados do petróleo e pode causar emulsificação dos destilados do óleo lubrificante, o qual é difícil de ser quebrada. A lavagem cáustica é extensamente aplicada no refino de combustíveis como a gasolina e o diesel.

A hidrodessacidificação pode remover a maioria dos componentes ácidos de destilados pesados do petróleo e, com a vantagem do produto apresentar melhor aparência em relação à cor. Entretanto, eles apresentam estabilidade inferior em relação àqueles produzidos por outros métodos. Além disso, a hidrodessacidificação precisa de alto investimento e alto custo operacional (FAN, 2000).

Embora seja possível encontrar alguns trabalhos importantes em relação a este tópico na literatura mais atual, a maioria das formas propostas para solucionar ou minimizar este problema ainda esta baseada em intervenções empíricas focadas sobre situações particulares. Além das soluções citadas no parágrafo anterior, outras propostas incluem a substituição do material que constitui o equipamento (atualmente, a forma mais usada e menos onerosa para reduzir a corrosão), injeção local de inibidores e a remoção de ácidos naftênicos por extração ou adsorção (SILVA *et al.*, 2013).

5.3.2 TRATAMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

O produto líquido orgânico não pode ser aplicado diretamente como um combustível em função das suas propriedades inferiores, tais como conteúdos elevados de água e oxigênio, acidez e baixo poder calorífico. Assim, é necessário melhorar o PLO para produzir um combustível líquido de alta qualidade que possa ser utilizado diretamente em motores (WANG, 2013).

Em vista de sua estrutura molecular e grupos funcionais, e usando os processos químicos existentes de referência, tais como hidrodessulfurização, craqueamento

térmico catalítico e a reforma a vapor do gás natural, várias tecnologias de melhoramento genérico do PLO foram desenvolvidos, incluindo hidrogenação, craqueamento, esterificação, emulsificação e reforma a vapor (WANG, 2013).

Componentes com ligações insaturadas tais como aldeídos, cetonas e compostos alcenilo influenciam a estabilidade durante armazenamento do PLO, e a hidrogenação pode ser utilizado para melhorar a sua saturação total. A hidrogenação pode alcançar um grau de desoxigenação de cerca de 80%, e transformar o PLO em combustível líquido de alta qualidade. Este processo requer uma alta pressão de hidrogênio, o que aumenta tanto a complexidade e o custo da operação. Após a separação do PLO, os componentes com hidroxila do álcool, carbonila, carboxila, hidroxila do fenol e grupos éter podem ser eficientemente hidrodessoxigenada a baixa pressão de hidrogênio, enquanto que a hidrodessoxigenação de componentes mais complexos, tais como os ésteres e furanos, pode ser alcançada através do desenvolvimento de catalisadores especiais (WANG, 2013).

De acordo com Sukhbaatar *et al.* (2009) ácidos fórmicos, acéticos e outros componentes ácidos orgânicos em PLOs têm sido relacionados a corrosão de metais e instabilidade na estocagem dos mesmos quando aplicados como combustíveis. A corrosividade de produtos líquidos orgânicos é mais severa quando o teor de água é alto e também quando eles são usados a altas temperaturas. Portanto, a remoção dos ácidos pode ser uma técnica útil para reduzir a corrosividade. Os PLOs também têm sido considerados como fonte de vários compostos químicos industriais. Sukhbaatar (2008) e Sukhbaatar *et al.* (2009) investigaram a separação de fração de lignina através da utilização apenas de metanol e água como um método de custo reduzido para obter lignina com um rendimento de aproximadamente 25%.

A remoção de ácidos acético e fórmico a partir de PLOs tem sido investigada por vários autores. O produto “fumaça líquida”, o qual é vendido como um auxiliar à transformação de alimentos é conhecido por derivar da fração solúvel em água do PLO. A fração solúvel em água do PLO contém vários ácidos orgânicos, aldeídos e componentes fenólicos simples. De acordo com relatos na literatura, uma destilação adicional da fração solúvel em água origina uma fração contendo ácidos acético e fórmico bem como alguns outros componentes voláteis e, tratando-os com óxido de cálcio leva a formação de sais de cálcio de ácidos orgânicos como precipitados. Os sais de cálcio devem ser tratados com um ácido inorgânico forte para recuperar os ácidos ou

usados para a produção de outros produtos químicos. Porém, o processo de destilação pode ser oneroso, e o desenvolvimento de métodos de separação menos custosos é desejável. A remoção de ácido acético de PLOs também tem sido investigada por um método de extração com trioctilamina dissolvida em octano, mas os resultados mostraram que ele é impraticável devido ao arraste de amina ternária na camada de PLO (Sukhbaatar *et al.*, 2009).

Sukhbaatar *et al.* (2009) investigaram o uso de óxido de cálcio e uma resina de troca iônica com adição direta ao PLO para formar sais de ácidos acético e fórmico, objetivando uma forma mais econômica de remoção e obtenção de ácidos orgânicos a partir dos referidos materiais.

Moens *et al.* (2009) estudaram a neutralização e a estabilização do PLO oriundo da pirolise rápida e usaram o NAT como uma indicação da mudança na acidez. Eles concluíram que o tratamento do PLO bruto com metanol na presença de um catalisador sólido ácido não é um processo eficiente para a neutralização e estabilização dos PLOs brutos. Eles estão explorando outras técnicas para reduzir o índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos.

Craqueamento térmico catalítico de PLO diz respeito à reação em que o oxigênio é removido sob a forma de CO, CO₂ e H₂O, na presença de um catalisador ácido sólido, tal como uma zeólita, originando um combustível líquido de alto grau, rico em hidrocarbonetos. No processo de craqueamento, os compostos oxigenados presentes no PLO são submetidos a desoxigenação inicial para formar olefinas leves, que são então ciclizado para formar compostos aromáticos ou sofrer outras reações para a produção de hidrocarbonetos. Uma vez que o PLO tem uma proporção relativamente baixa de H/C, e a desidratação é acompanhada pela perda de hidrogênio, a razão H/C do produto final é geralmente baixa, e os depósitos de carbono, com grandes estruturas aromáticas tendem a ser formado, o que pode levar a desativação do catalisador. A quebra do PLO bruto é sempre anulada em um curto espaço de tempo, com um rendimento em coque de cerca de 20%. Álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos são eficientemente convertidos em hidrocarbonetos aromáticos, enquanto os aldeídos tendem a condensar e formar depósitos de carbono. Fenóis também mostram baixa reatividade e coque ocorre prontamente. Além disso, alguns compostos termicamente sensíveis, como a lignina pirolítica, podem sofrer agregação de modo a formar um precipitado, o qual irá bloquear o reator e levar à desativação do catalisador.

Consequentemente, foram feitos esforços para evitar este fenômeno, separando esses compostos, através de pré-tratamento térmico (WANG, 2013).

O PLO tem um elevado teor de ácidos carboxílicos, assim a esterificação catalítica é usada para neutralizar estes ácidos. Tanto os catalisadores ácidos como os de caráter básico apresentam elevada atividade para a conversão de ácidos carboxílicos em ésteres correspondentes, e o poder calorífico do óleo melhorado é então elevado acentuadamente. Uma vez que este método é mais adequado para a transformação de ácidos carboxílicos, os quais constituem uma parte relativamente pequena do PLO bruto, um combustível contendo éster com um alto poder calorífico pode ser esperado se produzido a partir da esterificação de uma fração enriquecida com ácidos carboxílicos obtidos a partir da separação (WANG, 2013).

Visando a redução de compostos ácidos em PLOs, uma investigação detalhada sobre a separação destes compostos tem sido realizada sob a condição de destilação a 50°C. O teor de ácido carboxílico no PLO refinado foi usado para estimar a eficiência da separação. Guo *et al.* (2009b) escolheu cinco principais ácidos presentes no PLO e estudou a suas separações características. Os resultados indicaram que compostos ácidos podem ser eficazmente separados do PLO bruto através da tecnologia de destilação molecular.

A emulsão de combustível obtida a partir de PLO e diesel é homogênea e estável, e pode ser queimado em motores existentes. A investigação sobre a produção de emulsões de PLO bruto e diesel sugeriu que a emulsão produzida era mais estável do que o PLO bruto. Testes subseqüentes destas emulsões em diferentes motores diesel mostraram que, devido à presença de ácidos carboxílicos, o injetor sofreu corrosão, e esta corrosão foi acelerada pela alta velocidade do fluxo turbulento nos canais de pulverização (WANG, 2013).

Neste contexto, é necessário combinar a utilização de PLO bruto com as tecnologias de melhoramento atuais. Aproveitar a eficiência de um processo de separação para alcançar o enriquecimento de compostos de uma mesma família ou os componentes que são adequados para o mesmo método de melhoramento é uma estratégia importante para a futura utilização do PLO de alta qualidade (WANG, 2013).

Alguns relatos na literatura destaca que os produtos líquidos provenientes do craqueamento de biomassa não são úteis como combustíveis, exceto nas aplicações diretas em caldeiras e, possivelmente, para alguns tipos de turbina e grande aplicação

como diesel depois de ser modificado. A fim de tornar o produto líquido orgânico útil como combustível de transporte, ele exige transformação química para aumentar a estabilidade térmica e reduzir a volatilidade, viscosidade através da remoção do oxigênio e da redução da massa molecular. Além disso, o PLO não se mistura naturalmente com o combustível de petróleo convencional. É possível adicionar um solvente ou emulsificar misturas de PLO e óleo combustível, a fim de obter misturas homogêneas. Além do craqueamento térmico catalítico e hidrotratamento, adição de solventes orgânicos e emulsificação também são relatadas como uma das formas de melhorar a qualidade do PLO. No entanto, a utilização do solvente orgânico está associada com problemas de manipulação e de eliminação e a emulsificação de PLO com diesel fornece uma abordagem de curto prazo para a utilização do mesmo em motores a diesel (JACOBSON *et al.*, 2013).

A separação eficiente do PLO estabelece uma base sólida para o seu melhoramento. Atualmente, métodos convencionais para a separação do PLO também incluem cromatografia de coluna, extração por solvente e destilação (WANG, 2013).

5.3.3 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA A DESACIDIFICAÇÃO

O processo mais usado e eficaz para eliminar os ácidos naftênicos do petróleo é a extração líquido-líquido, especialmente quando se utiliza amônia ou soluções alcoólicas alcalinas. No entanto, estes sistemas geralmente formam emulsões estáveis (LEWIS; DAANE; SCHELLING, 1999). Portanto, existem várias propostas para a extração líquido-líquido através do emprego de diferentes sistemas de solventes (BRUYN, 1998; GUTZEIT, 1977; QU *et al.*, 2006; QU *et al.*, 2007; YÉPEZ, 2007; YU; JIANG; GAN, 2008).

De acordo com Turkay e Civelekoglu (1991), na indústria de óleos e gorduras, a desacidificação de óleos com elevada acidez pode ser acompanhada por refino de miscela ou por refino físico em vez de processos de neutralização convencional com uma base, uma vez que este último método não pode ser aplicado a óleos contendo mais que 8-10% de ácidos livres. Outro método de desacidificação para óleos com elevada

acidez é a extração líquido-líquido, a qual é baseada nas diferentes solubilidades de ácidos livres e triglicerídeos em vários solventes orgânicos.

Além das informações descritas acima, Turkay e Civelekoglu (1991) relatam que a desacidificação de óleos por ELL foi avaliada por vários pesquisadores e, etanol, metanol e acetona foram enfatizados como solventes para a extração de AGL.

Além dos solventes citados acima, tem-se água, acetato de etila, parafinas, éteres, cetonas e soluções alcalinas. Nos últimos anos, alguns solventes especiais, tais como o CO₂ supercrítico, têm também sido utilizado para extração ou outras pesquisas. Ao selecionar solventes apropriados para a extração dos produtos desejados, uma boa separação dos componentes presentes no PLO pode ser alcançada. No entanto, uma grande quantidade de solventes orgânicos é consumida durante o processo. Considerando-se o custo destes solventes e a dificuldade do processo de recuperação, os custos operacionais são inaceitáveis, o que dificulta a sua industrialização (WANG, 2013).

A desacidificação por extração líquido-líquido já foi estudada anteriormente. Como nenhum solvente adequado e econômico e processo adequado foram encontrados, a desacidificação por extração líquido-líquido de destilados pesados não tem sido usado na indústria. Os métodos antigos focam principalmente sobre o método álcool-amônia, o qual usam álcool etílico, álcool isopropílico e assim por diante como solvente e amônia como componente de desacidificação. Li (1998) adicionaram água para aumentar a massa específica do solvente combinado. Tang (1999) usaram amônia/álcool etílico e água, como solvente para remover o ácido naftênico. Porém, este método poderia causar emulsificação, então desulmidificante deve ser utilizado para quebrar a emulsificação. Zhao *et al.* (1996), usaram amônia, álcool isopropílico e água para remover ácidos de destilados a vácuo com elevada acidez. Os dados indicaram que a desacidificação do destilado a vácuo poderia ser realizado em condições adequadas. A utilização do método amônia-álcool apresenta alguns problemas, são eles: emulsificação pesada, alta razão de solvente/alimentação (de 0,5 a 1) e elevado custo de recuperação do solvente.

Dados da refinaria de petróleo indicam que, quando o número de ácido do alimentação é menor do que 0,5 mg KOH/g, o processo de refino por extração líquido-líquido e argila pode fazer o número de ácido do óleo refinado reduzir para um valor inferior a 0,03 mg KOH/g, que é o limite superior da base de óleo em LVI padrão China (Shui, 1997).

Wang *et al.* (2001) utilizaram solventes combinados para remover componentes ácidos de destilados de óleo lubrificante. Os resultados mostram que o solvente combinado constituído pelo solvente A e pelo solvente B apresentam bons resultados de desacidificação em relação ao segundo destilado a vácuo de Dagang e os resultados podem cumprir a solicitação do processo de refino por solvente de óleos lubrificantes. A razão adequada de solvente A e reagente B em relação a a alimentação testada foi de 0,1 e 0,01, respectivamente. As condições de reação adequadas são temperatura de reação de 70°C, tempo de reação de 20 min e tempo de deposição de 60 min.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 MATÉRIA PRIMA

Para a realização dos experimentos envolvendo a extração líquido-líquido, selecionaram-se vários produtos líquidos orgânicos com elevado teor de ácidos graxos livres (elevada acidez) e que foram obtidos por craqueamento em condições diferentes, matérias primas distintas e com diferentes catalisadores.

5.4.2 VARIÁVEIS DE PROCESSO INVESTIGADAS

Nesta etapa, o principal objetivo foi investigar processo de desacidificação do PLO por extração líquido-líquido através das seguintes variáveis: (1) tipo de álcool; (2) teor de água no solvente combinado (álcool + água); (3) teor de ácidos graxos livres na alimentação e (4) temperatura (25 e 35°C), os quais são descritos com mais detalhes nas seções expostas abaixo.

Efeito do tipo de álcool: Com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de álcool selecionado para constituir o solvente combinado sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram selecionados três alcoóis diferentes: álcool metílico, álcool etílico e álcool isopropílico. Quantidade de água pré-estabelecida foi adicionada a esses alcoóis a fim de aumentar a massa específica dos mesmos e, dessa forma, conseguirmos favorecer a formação das duas fases que é fundamental na extração líquido-líquido.

Visando definir os teores de água que deveriam compor as soluções de solvente combinado e evitar a perda desnecessária de álcool nos experimentos, realizaram-se ensaios preliminares com pequenas quantidades, tanto de solvente combinado como de PLO, em tubos de ensaio de 20 ml, a fim de saber se ocorreria a formação ou não de fases na desacidificação do PLO através da extração líquido-líquido, pois o estudo de qualquer processo de extração líquido-líquido só se torna relevante se os sistemas apresentam solubilidade limitada, em outras palavras, se em algum momento ocorre a formação de pelo menos duas fases líquidas (TREYBAL, 1968).

Foram realizados seis ensaios preliminares com diferentes teores de água no solvente combinado para cada álcool mencionado acima e, manteve-se constante a razão alimentação/solvente combinado de 1/1. Portanto, para a realização dos ensaios preliminares, usou-se como base uma massa de aproximadamente 5 g tanto de PLO como de solvente combinado (com os devidos teores de água). Uma vez pesada, estas massas foram adicionadas no tubo de ensaio e agitou-se o sistema (PLO/Solvente Combinado), manualmente, durante trinta segundos e este permaneceu em repouso por 24 horas. Após o período de repouso de 24 h, verificaram-se quais ensaios preliminares formaram pelo menos duas fases. A partir dos resultados, determinaram-se quais teores de água deveriam ser utilizadas no preparo das soluções de solvente combinado, porém, em quantidades maiores para a realização dos experimentos propriamente ditos.

Efeito do teor de água no solvente combinado: Para investigação do processo de desacidificação do produto líquido orgânico através da extração líquido-líquido foi utilizada a combinação de dois solventes, os quais são água e um dos três alcoóis pré-selecionados acima, sendo denominado como *solvente combinado*. Portanto, baseado em ensaios preliminares e com o objetivo de avaliar o efeito do teor de água presente nos solventes combinados sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram preparadas cinco soluções (álcool + água) com diferentes teores de água para os três alcoóis estudados no presente trabalho, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Teor de água presente no solventes combinados estabelecido para cada experimento.

Experimentos	Teor de água no solvente combinado (%)		
	(Álcool metílico + água)	(Álcool etílico + água)	(Álcool isopropílico + água)
Exp. 1	5	10	20
Exp. 2	10	15	25
Exp. 3	15	20	30
Exp. 4	20	25	35
Exp. 5	25	30	40

Efeito do teor de ácidos graxos livres da alimentação: Com o objetivo de avaliar o efeito do teor de ácidos graxos livres presentes na alimentação sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram selecionados vários PLOs e várias frações destiladas com diferentes números de ácidos totais, ou seja, diferentes teores de ácidos graxos livres.

Efeito da temperatura: com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram selecionadas duas temperaturas diferentes: 25 e 35°C.

5.4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de qualquer experimento de desacidificação por extração líquido-líquido ter iniciado, determinou-se o número de ácidos totais, conforme o método padrão da ASTM D 974, de vários produtos líquidos orgânicos (PLO) com elevado teor de ácidos graxos livres, e os valores determinados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 – Valores de índice de acidez referente aos produtos líquidos orgânicos empregados na desacidificação por extração líquido-líquido.

PLOs	NAT (mg KOH/g)
1	24,38
2	33,21
3	46,70
4	51,56
5	73,77

Uma vez que o índice de acidez dos produtos líquidos orgânicos foi determinado, iniciou-se o processo de desacidificação dos mesmos, em que empregando os teores de água pré-definido na Tabela 5.1, as soluções de solvente combinado com seus respectivos alcoóis foram preparadas. Em seguida, pesou-se a massa de PLO (aproximadamente 50 g) e a massa de solvente combinado (aproximadamente 50 g) com a finalidade de manter a razão alimentação/solvente combinado constante e 1/1 em todos os experimentos, exceto aqueles relacionados ao estudo do efeito da razão alimentação/solvente combinado.

Em um vaso agitado de aço inoxidável e encamisado com capacidade de 2L acoplado a um banho ultratermostático com controle de temperatura, adicionou-se,

primeiramente, o produto líquido orgânico e, em seguida, adicionou-se a massa de solvente combinado. Em seguida, agitou-se o material adicionado ao vaso por um período de 60 minutos para que o solvente combinado tivesse um contato adequado com a alimentação. Após o término da agitação, a mistura foi introduzida em um funil de separação e ficou em repouso até alcançar a separação total das fases. Neste estudo, cada experimento permaneceu em repouso por um período de 24 h. A Figura 5.3 apresenta o início da formação de duas fases, fase refinado e fase extrato, após ter iniciado o período de repouso do sistema.



Figura 5. 3 – Formação de duas fases durante o período de repouso do processo de desacidificação por extração líquido-líquido.

Após o período de repouso e com as duas fases formadas, a fase refinado foi separada da fase extrato conforme apresentada na Figura 5.4, em que a fase extrato caracteriza-se pela presença de solvente combinado e compostos ácidos extraídos do PLO e, a fase refinado consiste de PLO desacidificado. Em seguida, determinou-se os valores de número de ácidos totais dos refinados oriundos de cada experimento, bem como foi determinada a densidade e o índice de refração tanto da fase extrato como da fase refinado, conforme os métodos descritos acima.



Figura 5. 4 – Fase extrato e fase refinado obtida no processo de desacidificação.

5.4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS CORRENTES DE PROCESSO

A fim de caracterizar as correntes de alimentação (produtos líquidos orgânicos), bem como as correntes de extratos e de refinados que surgiram após a desacidificação por extração líquido-líquido, foram realizadas as análises físico-químicas dispostas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Análises físico-químicas e seus respectivos métodos de análises.

Análises físico-químicas	Método	Referência
Massa específica a 20°C	AOCS Cc 10c-95	AOCS (1997)
Índice de refração	AOCS Cc 7-25	AOCS (1997)
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25	AOCS (2001)
Número de ácidos totais (NAT)	ASTM D 974	
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM 445	
Corrosividade em lamina de cobre	ASTM D130	

5.4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RAFINADOS

5.4.5.1 Derivatização Química

Antes da realização das análises por *cromatografia gasosa* acoplada a *espectrometria de massas* (CG-EM), as amostras de refinados foram submetidas a uma etapa de derivatização química. Nesta etapa, uma alíquota de 20,0 µL de refinado foi transferida para um *vial* e, na sequência, adicionou-se 100 µL do reagente derivatizante N-metil-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA). A mistura (refinado + MSTFA) foi submetida à homogeneização e aquecimento a 60°C por 30 min, utilizando um agitador orbital com controle de temperatura. Após o referido período de tempo da etapa de derivatização, o produto formado foi diluído em 880 µL de solvente (CH₂Cl₂), homogeneizando imediatamente. A mistura obtida estava pronta para ser injetada no aparelho de CG-EM.

5.4.5.2 Análise de CG-EM

A derivatização química descrita acima e a análise de CG-EM dos refinados foi realizada no laboratório do grupo Biocatalysis and Organic Synthesis localizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ-RJ-Brasil).

A composição química dos refinados foi determinada através de um *Cromatógrafo Gasoso* acoplado a um *Espectrômetro de Massa* (aparelho Shimadzu GCMS-2010 com interface QP2010 e impacto de elétrons). A coluna utilizada para a análise foi RTx-5Ms (L = 30 m; d = 0,25 mm). Hélio foi utilizado como gás de arraste com um fluxo de 18,9 mL/min, taxa de separação igual a 20 e o seguinte programa de temperatura foi aplicada: a temperatura do forno foi aumentada de 15°C/min até 150°C, de 8°C/min até 200°C, de 2°C/min até 240°C e, em seguida, foi mantida durante 4 minutos. Em seguida, o forno foi aquecido a 15°C/min até 300°C. A temperatura do injetor e do detector era de 280°C. Os compostos químicos foram identificados através de comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST05s.LIB com mais de 85% de similaridade.

5.4.6 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS

Uma análise real de concentração do soluto no extrato e no refinado é preferível, a fim de compreender quão bem o balanço de massa fecha (uma verificação da prestação de contas soluto). Além disso, a viabilidade de remoção de solutos a baixos níveis pode ser demonstrada (ou apresentada como problemática devido a presença de formas “extraíveis” e “não extraíveis” de uma dada espécie).

A razão de partição pode ser determinada diretamente através da medição da concentração do soluto no extrato e no refinado. Quando um método analítico adequado está disponível apenas para a fase alimentação, a razão de partição pode ser determinada pela medição da concentração do soluto nas fases alimentação e refinado e calculando a razão de partição a partir do balanço material. Quando a concentração inicial de soluto no solvente de extração é igual à zero (antes da extração), a razão de partição expressa em termos de frações de massa é dada por

$$K'' = \frac{Y_e''}{X_r''} = \frac{M_r}{M_e} \left(\frac{M_f}{M_r} \cdot \frac{X_f''}{X_r''} - 1 \right) \quad \text{Equação 5. 1}$$

Onde:

K'' = fração mássica do soluto no extrato dividida pela fração mássica do soluto no refinado

M_f = massa total de alimentação adicionada ao frasco

M_s = massa total de solvente de extração antes da extração

M_r = massa de refinado após a extração

M_e = massa de extrato após a extração

X_f'' = fração mássica do soluto na alimentação antes da extração

X_r'' = fração mássica de soluto no refinado, em equilíbrio

Y_e'' = fração mássica de soluto no extrato, em equilíbrio

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 CARACATERIZAÇÃO DOS PLOS

O resultado das propriedades físico-químicas referente aos PLOs empregados como alimentação no processo de desacidificação por extração líquido-líquido é apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4 – Propriedades físico-químicas dos produtos líquidos orgânicos empregados no processo de desacidificação por extração líquido-líquido.

Propriedade físico-química	Produtos				
	PLO ₁	PLO ₂	PLO ₃	PLO ₄	PLO ₅
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	815,00	826,00	-	848,56	860,00
Viscosidade a 40 °C cSt (mm ² /s)	4,65	5,21	-	6,68	5,51
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	1A	1A	-	1A	1A
NAT (mg KOH/g)	24,38	33,21	46,47	51,56	73,77
Índice de saponificação (mg KOH/g)	48,23	67,00	-	70,9480	108,54
Índice de refração	1,457	1,458	-	1,458	1,457

5.5.2 SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL METÍLICO + ÁGUA

5.5.2.1 Efeito do teor de água sobre a remoção de ácidos graxos livres

Os resultados referentes aos experimentos realizados para investigar o efeito do teor de água presente no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a remoção dos componentes ácidos é apresentado na Tabela 5.5, onde podem ser visualizados os resultados tanto na forma de índice de acidez como na forma de porcentagem de ácidos removidos após a desacidificação do PLO por extração líquido-líquido.

Para o PLO₂, verificou-se que quando há um aumento do teor de água no solvente combinado, a quantidade de ácidos removidos reduz de 67,31 para 44,1963% de ácidos removidos. Para o PLO₄, verificou-se o mesmo comportamento relatado para o PLO₂, em que a quantidade de ácidos removidos reduziu de 41,50 para 25, 44%. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Wu *et al.* (2013), que

constatarem que em um sistema ácidos graxos livre e triglicerídeos, a capacidade de desacidificação do metanol diminui com o aumento da concentração de água presente no álcool.

Para o PLO₅, observou-se um comportamento contrário ao relatado para os dois primeiros PLOs, em que ao aumentar o teor de água no solvente combinado de 5 até 25%, a capacidade de remoção de componentes ácidos pelo solvente combinado constituído por álcool metílico/água aumentou, alcançando a sua capacidade máxima, nas condições do experimento, para um teor de água de 25%. Reipert (2005) relatou o mesmo comportamento no seu estudo sobre o processo de desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido a 30°C e com etanol aquoso ao elevar a concentração de ácido linoleico. Porém, isso só foi observado até o momento em que a desacidificação foi realizada com álcool contendo 10,45% de água, pois ao ultrapassar esse teor verificou-se o efeito inverso.

Tabela 5. 5 – Valores de índice de acidez e porcentagem de ácidos removidos para diferentes teores de água no solvente combinado (metanol + água) a 25°C.

Teor de água no solvente combinado (%)	Índice de Acidez do refinado (mg KOH/g)			Ácidos removidos (%)		
	Alimentação			Alimentação		
	PLO ₂	PLO ₄	PLO ₅	PLO ₂	PLO ₄	PLO ₅
5	10,86	30,16	45,07	67,31	41,50	38,90
10	15,75	33,79	40,27	52,57	34,46	45,37
15	16,98	37,42	37,59	48,86	27,42	49,04
20	17,78	37,93	34,88	46,46	26,43	52,71
25	18,53	38,44	34,30	44,19	25,44	53,50

Amostras: A = 33,21 mg KOH/g; B = 51,56 mg KOH/g; C = 73,77 mg KOH/g.

A Figura 5.5 apresenta um gráfico da razão de partição em função do teor de água que constitui o solvente combinado. O balanço de massa realizado para obter os resultados apresentados na Figura 5.5 é apresentado na Tabela C.1 do Anexo C. De acordo com a referida a Figura 5.5, observou-se que a razão de partição reduz à medida que o teor de água aumenta quando se trata PLO₂ e PLO₄, as quais apresentam os menores valores de NAT. Em contrapartida, para o PLO₅, que apresenta índice de acidez igual a 73,77 mg KOH/g, observou-se um comportamento inverso. Além disso, é

possível observar que para todos os teores de água relatados na Figura 5.1, os valores de razão de partição são relativamente baixos. De acordo com Frank *et al.* (2008) razões de partição igual ou superior a 10 são desejados para um processo econômico, pois eles permitem operação com quantidades mínimas de solvente e a produção de maiores concentrações de soluto no extrato.

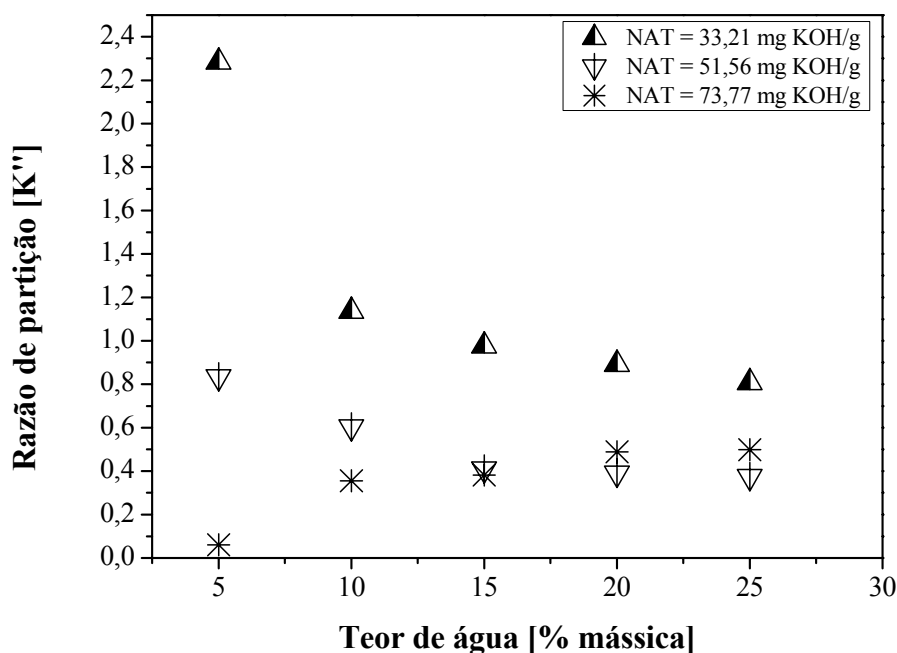


Figura 5. 5 – Razão de partição em função do teor de água (álcool metílico + água).

5.5.2.2 Efeito do teor de teor de ácidos graxos livres na alimentação

Ainda em relação à Tabela 5.5 e Figura 5.5, observou-se que o teor de ácidos graxos livres presentes na alimentação influencia a eficiência do solvente combinado (álcool metílico + água), em que os melhores resultados em relação a desacidificação dos PLOs são obtidos para a alimentação que apresenta o menor teor de ácidos e o menor teor de água no solvente combinado, isto é, 33,21 mg KOH/g e 5% de água, respectivamente, resultando em 67,31% dos ácidos removidos e razão de partição igual 2,28. Apesar do que foi relatado por Frank *et al.* (2008) na seção anterior, Treybal (1980) afirma que não é necessário que a razão de partição seja superior a 1. No entanto, quanto maior o valor da razão de partição melhor, pois será necessária uma quantidade menor de solvente para a extração. Portanto, pode-se concluir que o álcool metílico 5%

aquoso e para PLOs que não ultrapassem 33,21 mg KOH/g pode ser considerado como um potencial solvente para a desacidificação por extração líquido-líquido de produtos líquidos orgânicos.

5.5.2.3 Efeito da temperatura sobre a desacidificação

Os resultados referentes ao efeito da temperatura sobre o processo de desacidificação do PLO₅ é apresentado na Tabela 5.6. De acordo com a referida tabela, observou-se que as temperaturas selecionadas, 25 e 35°C, afetam o processo de desacidificação, de tal forma que o aumento da temperatura promove um aumento na remoção de ácidos graxos livres, indicando que o houve um aumento da solubilidade dos ácidos graxos livres no solvente combinado (álcool metílico + água).

Tabela 5. 6 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool metílico + água) a 25 e 35°C.

Teor de água (%)	NAT (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
5	30,1613	25,463	41,5025	50,6148
10	38,7726	28,9069	24,8010	43,9354
15	37,4177	30,9687	27,4288	39,9366
20	37,2037	31,6461	27,8439	38,6228
25	38,4399	35,206	25,4463	31,7184

A Figura 5.6 é uma consequência do balanço de massa apresentado na Tabela C.2 do Anexo C, indicando de forma clara que a temperatura influencia significativamente a distribuição dos AGL entre as fases refinado e extrato, uma vez que os valores de razão de partição são distintos para os processos de desacidificação realizados a 25 e 35°C. Portanto, dentre as duas temperaturas investigadas, 35°C é a melhor condição para promover a maior remoção de AGL quando se aplica álcool metílico aquoso como solvente de extração.

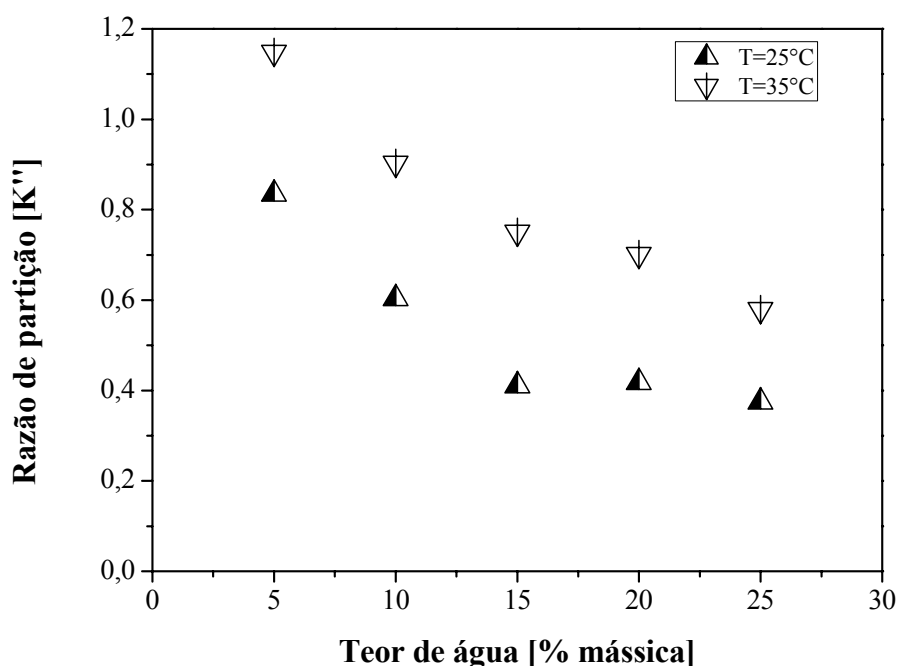


Figura 5. 6 – Razão de partição dos AGL versus teor de água para diferentes temperaturas (álcool metílico + água).

5.5.3 SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL ETÍLICO + ÁGUA

5.5.3.1 Efeito do teor de água sobre a remoção de ácidos graxos livres

O resultado dos experimentos realizados para investigar o efeito do teor de água presente no solvente combinado (álcool etílico + água) sobre a remoção dos componentes ácidos é apresentado na Tabela 5.7, onde podem ser visualizados os resultados tanto na forma de índice de acidez como na forma de porcentagem de ácidos removidos após a desacidificação do PLO por extração líquido-líquido.

A partir da Tabela 5.7, verificou-se um comportamento comum para ambas as alimentações, em que o aumento do teor de água no solvente combinado (álcool etílico + água) provoca a redução da capacidade de extração dos AGL por parte do solvente combinado. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Wu *et al.* (2013), que constataram que em um sistema ácidos graxos livre e triglicerídeos, a capacidade de desacidificação do etanol diminui com o aumento da concentração de água presente no álcool. Portanto, o teor de água no solvente combinado tem uma forte

influência sobre o processo de desacidificação do PLO, reduzindo a capacidade do solvente combinado de extrair ácidos graxos livres.

Tabela 5. 7 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool etílico + água) a 25°C.

Teor de água (%)	Índice de acidez do refinado (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	Alimentação		Alimentação	
	PLO ₃	PLO ₄	PLO ₃	PLO ₄
10	20,31	26,69	56,28	48,23
15	21,78	29,73	53,12	42,34
20	23,34	32,76	49,77	36,45
25	24,89	35,81	46,42	30,53
30	26,12	36,67	43,79	28,87

PLO₃ = 46,47 mg KOH/g; PLO₄ = 51,56 mg KOH/g.

A Figura 5.7 apresenta um gráfico da razão de partição em função do teor de água que constitui o solvente combinado. A referida figura mostra que a razão de partição reduz à medida que o teor de água aumenta, tornando-se mais um parâmetro indicativo da redução da capacidade do solvente em extrair os AGL com o aumento do teor de água. Esse fato indica que a solubilidade dos AGL reduziu com o aumento do teor de água.

5.5.3.2 Efeito do teor de ácidos graxos livres na alimentação

No que tange ao efeito do teor de ácidos graxos livres presentes na alimentação, a Tabela 5.7 e Figura 5.7 indicam que esta variável influencia de forma significativa o processo de desacidificação, uma vez que diante da limitada capacidade de extração por parte do solvente combinado causada pela saturação do mesmo, um aumento no teor de AGL diminui a quantidade de ácidos removidos considerando o mesmo teor de água. Reipert (2005) relatou o mesmo comportamento no estudo do processo de desacidificação de óleo de algodão por extração líquido-líquido a 30°C e com etanol aquoso ao elevar a concentração de ácido linoleico.

Os melhores resultados em relação à desacidificação dos PLOs são obtidos para a alimentação que apresenta o menor teor de ácidos e o menor teor de água no solvente combinado, isto é, 46,47 mg KOH/g e 10% de água, respectivamente, resultando em 56,28% dos ácidos removidos e razão de partição igual 1,28.

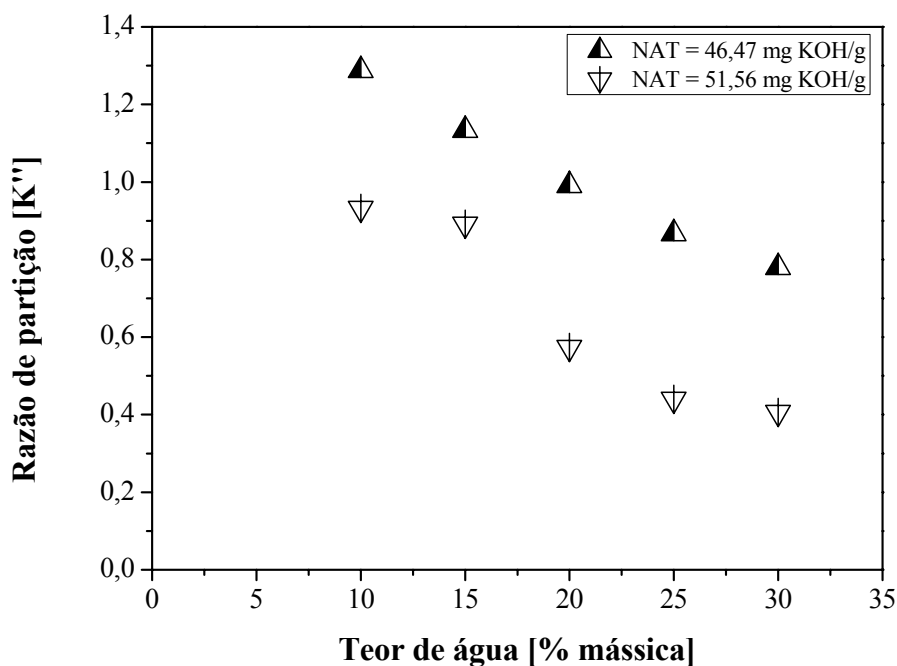


Figura 5. 7 – Razão de partição em função do teor de água (álcool etílico + água).

Treybal (1980) afirma que não é necessário que a razão de partição seja superior a 1. No entanto, quanto maior o valor da razão de partição melhor, pois será necessária uma quantidade menor de solvente para a extração. Portanto, pode-se concluir que o álcool etílico 10% aquoso e para PLOs que não ultrapassem 46,47 mg KOH/g pode ser considerado como um potencial solvente para a desacidificação por extração líquido-líquido de produtos líquidos orgânicos.

5.5.3.3 Efeito da temperatura sobre a desacidificação

A Tabela 5.8 apresenta os valores de índice de acidez e a porcentagem de ácidos removidos proveniente do processo de desacidificação realizado com temperaturas distintas, onde é possível verificar que as duas temperaturas (25 e 35°C) selecionadas

para a realização deste trabalho não tem influencia sobre a distribuição dos AGL entre as duas fases líquidas (refinado e extrato).

Tabela 5. 8 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool etílico + água) a 25 e 35°C.

Teor de água (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
10	26,6901	27,901	48,2349	45,8863
15	27,2636	27,7238	47,1226	46,2300
20	32,763	31,7495	36,4566	38,4222
25	35,8142	37,2489	30,5388	27,7562
30	36,6722	36,8464	28,8747	28,5369

Os resultados apresentados na Tabela 5.8 tonam-se mais evidentes através da Figura 5.8 que exibe a razão de partição em função do teor de água a 25 e 35°C e que é proveniente do balanço de massa apresentado na Tabela C.3 do Anexo C. Devido a sobreposição dos pontos, observa-se claramente que as temperaturas selecionadas para o processo de desacidificação empregando álcool etílico aquoso não tem influencia nenhuma sobre a distribuição dos AGL entre a fase refinado e a fase extrato.

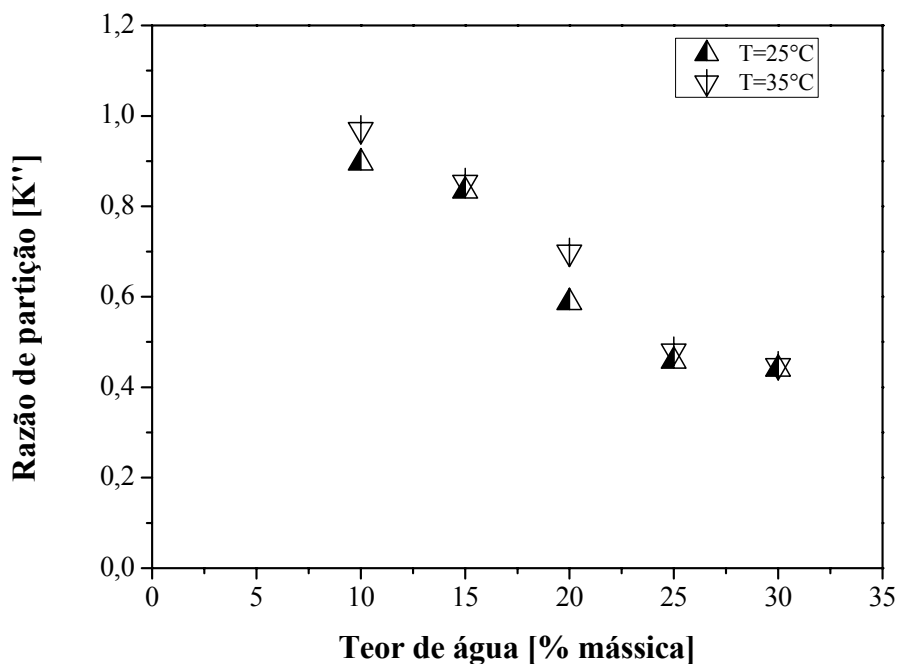


Figura 5. 8 – Razão de partição versus teor de água para diferentes temperaturas (álcool etílico + água).

5.5.4 SOLVENTE COMBINADO: ÁLCOOL ISOPROPÍLICO + ÁGUA

5.5.4.1 Efeito do teor de água sobre a remoção de ácidos graxos livres

O resultado dos experimentos realizados para investigar o efeito do teor de água presente no solvente combinado (álcool isopropílico + água) sobre a remoção dos componentes ácidos é apresentado na Tabela 5.9, onde podem ser visualizados os resultados tanto na forma de índice de acidez como na forma de porcentagem de ácidos removidos após a desacidificação do PLO por extração líquido-líquido.

De acordo com a Tabela 5.9, verificou-se um comportamento comum para ambas as alimentações, em que o aumento do teor de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) provoca a redução da capacidade de extração dos AGL por parte do solvente combinado. Assim como as constatações realizadas para os álcoois metanol e etanol, os resultados da referida Tabela estão condizentes com os resultados relatados no trabalho de Wu *et al.* (2013), onde estes autores informam que em um sistema constituído por AGL e triglicerídeos, a capacidade de desacidificação do isoprpanol diminui com o aumento da concentração de água presente no álcool.

Tabela 5. 9 – Valores de índice de acidez do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) a 25°C.

Teor de água (%)	Índice de acidez do refinado (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	Alimentação		Alimentação	
	PLO ₃	PLO ₄	PLO ₃	PLO ₄
20	19,62	29,49	57,77	42,78
25	23,37	30,54	49,70	40,77
30	24,89	30,40	46,42	41,03
35	25,89	34,60	44,28	32,82
40	27,74	36,98	40,28	28,28

Amostras: A = 46,47 mg KOH/g; B = 51,56 mg KOH/g.

O gráfico da razão de partição em função do teor de água que constiuí o solvente combinado é representado na Figura 5.9. A referida figura mostra que um incremento no teor de água promove a redução da razão de partição, semelhante ao comportamento

observado para o álcool metílico e para o álcool etílico, ambos aquosos. Esse fato é um forte indicativo de que a solubilidade dos AGL é influenciada de forma negativa pelo aumento do teor de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água). Os valores de razão de partição caracterizam-se por serem relativamente baixos para todos os teores de água relatados na Figura 5.9. O que distingue o álcool isopropílico dos outros dois empregados no presente trabalho, é que ele precisa de uma quantidade maior de água para alcançar a massa específica adequada para se tornar pelo menos parcialmente miscível para, então, poder formar duas fases quando adicionado ao PLO. Essa situação é parcialmente positiva, pois quanto maior a quantidade de água requerida menor será a quantidade de álcool, o que pode reduzir os custos do processo. No entanto, a presença de água no PLO não é desejável devido aos péssimos efeitos que a mesma acarreta ao PLO.

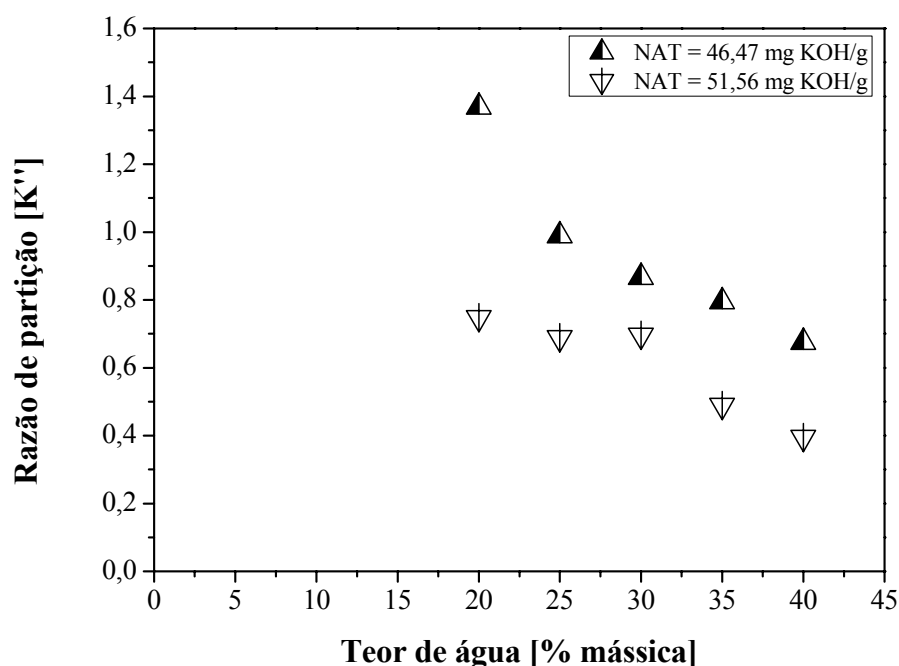


Figura 5. 9 – Razão de partição em função do teor de água (álcool isopropílico + água).

5.5.4.2 Efeito do teor de teor de ácidos graxos livres na alimentação

Em relação ao efeito do teor de ácidos graxos livres presentes na alimentação, a Tabela 5.9 e a Figura 5.9 mostra que esta variável influencia de forma significativa o processo de desacidificação, indicado através da redução da porcentagem de ácidos

removidos e dos valores de razão de partição, considerando que o mesmo teor de água foi utilizado na desacidificação para cada alimentação. A comparação entre os resultados da desacidificação do PLO₃ e PLO₄ indica que o solvente combinado (álcool isopropílico + água) tem um efeito maior sobre a alimentação com menor teor de ácidos, como já era esperado em função da limitada capacidade do solvente causada pela saturação do mesmo. Para o PLO₃, verificou-se que quando há um aumento do teor de água no solvente combinado, a quantidade de ácidos removidos reduz de 57,77 para 40,28%. Para o PLO₄, observou-se que quando há um aumento do teor de água no solvente combinado, a quantidade de ácidos removidos reduz de 42 para 28%. Os melhores resultados são alcançados para o PLO que apresenta o menor valor de índice de acidez e menor teor de água, conforme a Figura 5.5, resultando em 57,77% dos ácidos removidos e razão de partição igual 1,37.

5.5.4.3 Efeito da temperatura sobre a desacidificação

De acordo com a Tabela 5.7, é possível verificar que as duas temperaturas (25 e 35°C) selecionadas para o processo de desacidificação com álcool isopropílico aquoso não tem influencia sobre a distribuição dos AGL entre as duas fases líquidas (refinado e extrato). Essa constatação fica nítida através da análise da Figura 5.10 que exibe a razão de partição em função do teor de água a 25 e 35°C e que é proveniente do balanço de massa apresentado na Tabela C.4 do Anexo C. De acordo com a referida figura, observa-se pouca diferença entre as duas curvas referente aos valores de razão de partição em função do teor de água.

Tabela 5. 10 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) a 25 e 35°C.

Teor de água (%)	NAT (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
20	29,498	28,5979	42,7890	44,5347
25	30,5361	31,6405	40,7756	38,6336
30	30,4015	33,3865	41,0367	35,2473
35	34,633	41,409	32,8297	19,6877
40	36,9774	35,2255	28,2828	31,6806

Diferente do que foi observado para os outros álcoois, todos os valores de razão de partição determinados para o álcool isopropílico, em ambas as temperaturas, foram inferiores a 1. Isso indica que, os ácidos graxos livres se concentraram na fase refinado. Portanto, diante dos resultados apresentados o álcool isopropílico não pode ser considerado como um potencial solvente a ser aplicado no processo de desacidificação por extração líquido-líquido do PLO, exceto para desacidificar PLOs com índice de acidez inferior a 46,47 mg KOH/g e que o álcool seja 40% aquoso.

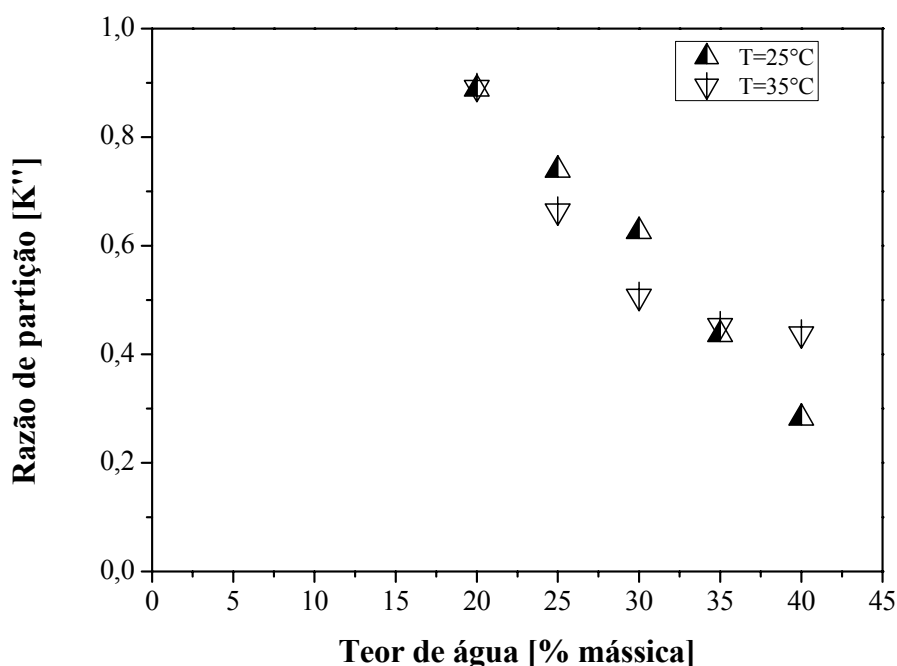


Figura 5. 10 – Razão de partição versus teor de água para diferentes temperaturas (álcool isopropílico + água).

5.5.5 EFEITO DO TIPO DE SOLVENTE SELECIONADO

A partir das Figuras 5.11 e 5.12, é possível avaliar qual dos três álcoois investigados no presente trabalho apresenta melhor desempenho quando aplicados ao processo de desacidificação dos produtos líquidos orgânicos.

Partindo de um PLO com acidez igual a 51,56 mg KOH/g, verifica-se através da Figura 5.7 que os três álcoois selecionados apresentam valores de razão de partição inferiores a 1, de tal forma que dentro dos seus respectivos teores de água os valores de

razão de partição são muito similares. Portanto, é possível concluir que a 25°C e dentro dos seus respectivos teores de água não há diferença de desempenho entre os álcoois metílico, etílico e isopropílico no que tange a distribuição dos componentes ácidos entre a fase extrato e a fase refinado.

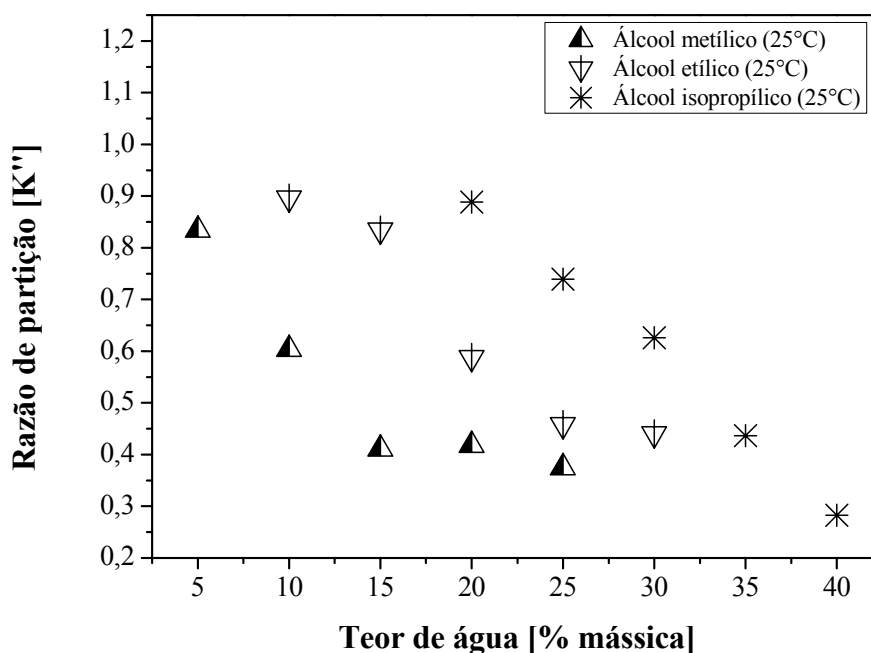


Figura 5. 11 – Razão de partição *versus* teor de água para diferentes solventes a 25°C.

Quando o processo de desacidificação é realizado a 35°C, verifica-se a partir da Figura 5.12 que o tipo de solvente selecionado tem efeito sobre a distribuição dos componentes ácidos nas duas fases líquidas. O maior valor de razão de partição é alcançado na presença de álcool metílico 5% aquoso, em que se tem um valor superior a 1, indicando que os componentes ácidos se concentraram mais na fase extrato do que na fase refinado. Observe resultados apresentados para o álcool metílico a 35°C são melhores quando comparados com os resultados obtidos a 25°C. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da solubilidade dos componentes ácidos decorrente do aumento da temperatura de processo de 25 para 35°C.

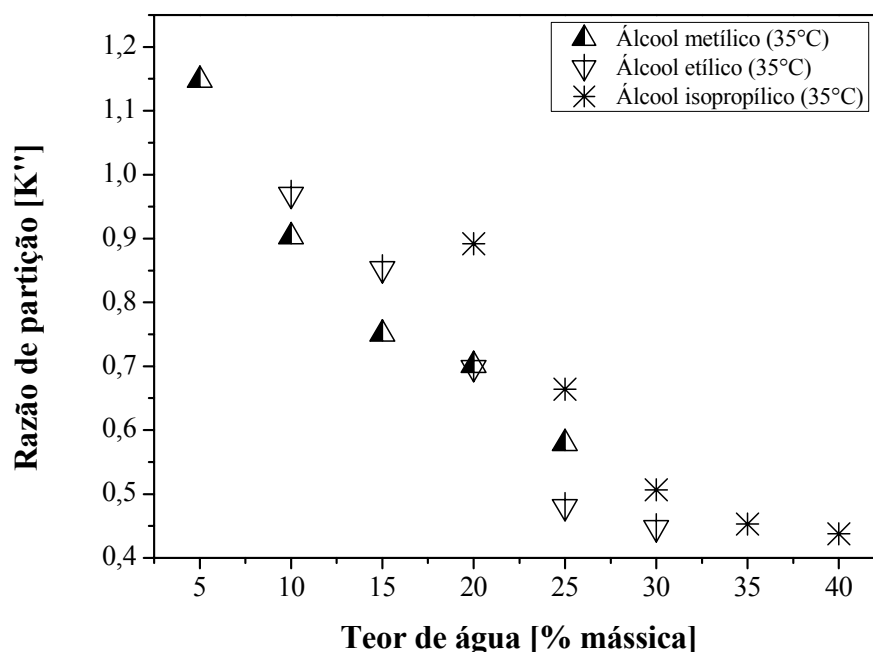


Figura 5. 12 – Razão de partição *versus* teor de água para diferentes solventes a 35°C.

5.5.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

No Anexo C, as Figuras C.1 e C.2 apresentam os cromatogramas e as Tabelas C.5 a C.15 apresentam os tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS do PLO₄, o qual foi tomado como alimentação, e das correntes de refinado e extrato obtidas após a desacidificação por extração líquido-líquido de PLO, empregando como solvente combinado álcool metílico e água com diferentes teores de água.

Baseado nos resultados de GC-MS apresentados nas Tabelas C.5, C.6, C.7, C.8, C.9 e C.10, observou-se que em torno de 60 componentes com elevado índice de similaridade foram detectados. Os referidos componentes foram classificados em dois grandes grupos: hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Além disso, foram avaliadas as principais classes de hidrocarbonetos (parafínicos normais, parafínicos ramificados, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e de compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres), os quais estão dispostos nas Tabelas 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.15.

Baseado na análise da Tabela 5.11, verificou-se que o PLO₄ consiste de 50,55% de hidrocarbonetos e de 49,45% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (19,15%), olefínicos (25,58%) e naftênicos (5,82%). Em contrapartida, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (15,17%), alcoóis (0,41%), cetonas (4,46%) e ésteres (18,95%).

Tabela 5. 11 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no PLO₄ com elevada acidez.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	61.01
Parafínicos Normais	23.40
Parafínicos Ramificados	0.00
Olefínicos	31.10
Naftênicos	6.51
Aromáticos	0.00
Compostos oxigenados	38.99
Ácidos carboxílicos	15.17
Alcoóis	0.41
Aldeídos	0.00
Cetonas	4.46
Ésteres	18.95
Outros	0.00
Total	100.00

Após o processo de desacidificação do PLO₄ por extração líquido-líquido com metanol 5% aquoso, tem-se a formação de duas fases (fase refinado e fase extrato). A fase refinado proveniente da desacidificação com metanol 5% aquoso foi denominado de Raf. 1. De acordo com a Tabela 5.12, Raf. 1 consiste de 58,21% de hidrocarbonetos e de 41,79% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (22,83%), olefínicos (29,47%) e naftênicos (5,91%). Por outro lado, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (13,73%), alcoóis (1,21%), cetonas (3,22%) e ésteres (23,63%).

Tabela 5. 12 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 1.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	58,21
Parafínicos Normais	22,83
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	29,47
Naftênicos	5,91
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	41,79
Ácidos carboxílicos	13,73
Alcoóis	1,21
Aldeídos	0,00
Cetonas	3,22
Ésteres	23,63
Total	100,00

Após o processo de desacidificação do PLO₄ por extração líquido-líquido com metanol 10% aquoso, tem-se a formação de duas fases (fase refinado e fase extrato). A fase refinado proveniente da desacidificação com metanol 10% aquoso foi denominado de Raf. 2. De acordo com a Tabela 5.13, Raf. 2 consiste de 52,41% de hidrocarbonetos e de 44,59% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (19,76%), olefínicos (26,91%) e naftênicos (5,74%). Por outro lado, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (21,93%), alcoóis (1,23%), cetonas (3,34%) e ésteres (18,77%).

Tabela 5. 13 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 2.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	52,41
Parafínicos Normais	19,76
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	26,91
Naftênicos	5,74
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	47,59
Ácidos carboxílicos	21,93
Alcoóis	1,23
Aldeídos	0,00
Cetonas	3,34
Ésteres	18,77
Outros	2,32
Total	100,00

Após o processo de desacidificação do PLO₄ por extração líquido-líquido com metanol 15% aquoso, tem-se a formação de duas fases (fase refinado e fase extrato). A fase refinado proveniente da desacidificação com metanol 15% aquoso foi denominado de Raf. 3. De acordo com a Tabela 5.14, Raf. 3 consiste de 54,31% de hidrocarbonetos e de 45,69% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (20,67%), olefínicos (27,49%) e naftênicos (6,15%). Por outro lado, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (30,18%), alcoóis (1,61%), cetonas (3,13%) e ésteres (10,77%).

Tabela 5. 14 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 3.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	54,31
Parafínicos Normais	20,67
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	27,49
Naftênicos	6,15
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	45,69
Ácidos carboxílicos	30,18
Alcoóis	1,61
Aldeídos	0,00
Cetonas	3,13
Ésteres	10,77
Total	100,00

Após o processo de desacidificação do PLO₄ por extração líquido-líquido com metanol 20% aquoso, tem-se a formação de duas fases (fase refinado e fase extrato). A fase refinado proveniente da desacidificação com metanol 20% aquoso foi denominado de Raf. 4. De acordo com a Tabela 5.15, Raf. 4 consiste de 50,91% de hidrocarbonetos e de 49,09% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (18,95%), olefínicos (25,50%) e naftênicos (6,46%). Por outro lado, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (34,04%), alcoóis (1,37%), cetonas (4,29%) e ésteres (9,39%).

Tabela 5. 15 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 4.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	50,91
Parafínicos Normais	18,95
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	25,50
Naftênicos	6,46
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	49,09
Ácidos carboxílicos	34,04
Alcoóis	1,37
Aldeídos	0,00
Cetonas	4,29
Ésteres	9,39
Total	100,00

Após o processo de desacidificação do PLO₄ por extração líquido-líquido com metanol 25% aquoso, tem-se a formação de duas fases (fase refinado e fase extrato). A fase refinado proveniente da desacidificação com metanol 25% aquoso foi denominado de Raf. 5. De acordo com a Tabela 5.16, Raf. 5 consiste de 51,56% de hidrocarbonetos e de 48,44% de compostos oxigenados. No grupo de hidrocarbonetos foi possível identificar três classes distintas: parafínicos normais (19,87%), olefínicos (25,60%) e naftênicos (6,09%). Por outro lado, os compostos oxigenados consistiram de ácidos carboxílicos (17,60%), alcoóis (1,13%), cetonas (3,82%) e ésteres (25,89%).

Tabela 5. 16 – Composição química em termos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no Raf. 5.

Grupos de produtos	Quantidade (%)
Hidrocarbonetos	51,56
Parafínicos Normais	19,87
Parafínicos Ramificados	0,00
Olefínicos	25,60
Naftênicos	6,09
Aromáticos	0,00
Compostos oxigenados	48,44
Ácidos carboxílicos	17,60
Alcoóis	1,13
Aldeídos	0,00
Cetonas	3,82
Ésteres	25,89
Total	100,00

Realizou-se uma análise dos cromatogramas referentes aos cinco refinados obtidos após a extração líquido-líquido de um produto líquido orgânico com elevada acidez e, a análise dos cromatogramas mostrou a presença das mesmas substâncias, embora, com conteúdos ligeiramente diferentes. A análise cromatográfica mostrou também o que havia sido constatado através da determinação do número de ácidos totais das referidas correntes de refinado, que o solvente combinado (álcool metílico + água) consegue remover os ácidos graxos livres presentes no PLO, refletindo na redução do NAT.

A partir da Figura 5.13, verificou-se que o teor de água apresentou um efeito negativo sobre a distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas

fases refinados, confirmando as constatações feitas através dos resultados de índice de acidez apresentados nas seções anteriores. Enquanto, o teor de hidrocarbonetos reduz, o teor de compostos oxigenados aumenta, resultando na diminuição de compostos oxigenados que podem ser removidos no processo de desacidificação.

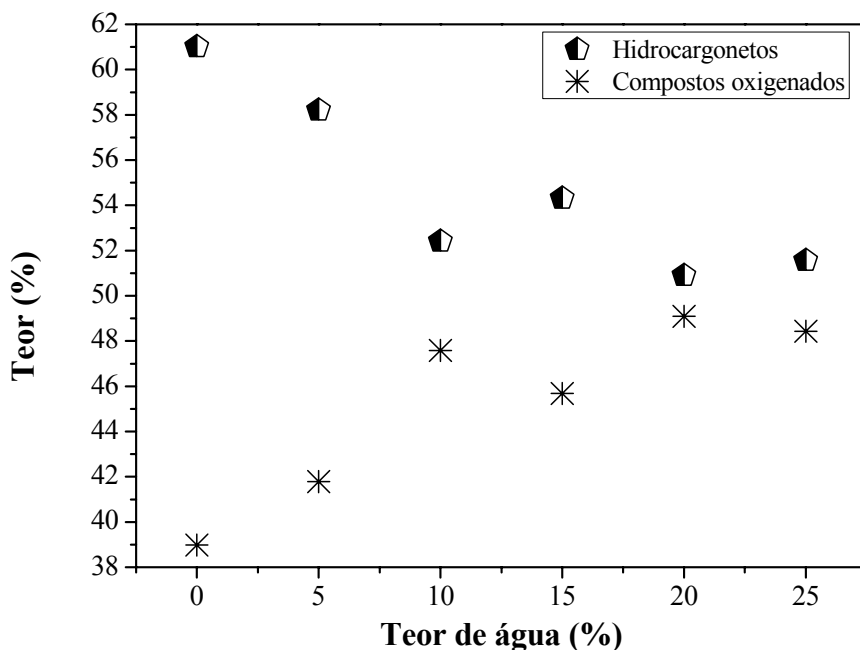


Figura 5. 13 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas fases refinados.

De acordo com a análise da Figura 5.14, nota-se que a única condição em que os hidrocarbonetos são arrastados pelo solvente é aquela em que o álcool metílico é constituído por 5% de água. Portanto, a redução no teor de hidrocarbonetos é uma consequência direta do aumento do teor de compostos oxigenados no refinado. Esses resultados mostram que a solubilidade dos compostos oxigenados é reduzida com o aumento da concentração de água no solvente, resultando na diminuição da capacidade do álcool metílico aquoso em arrastá-los.

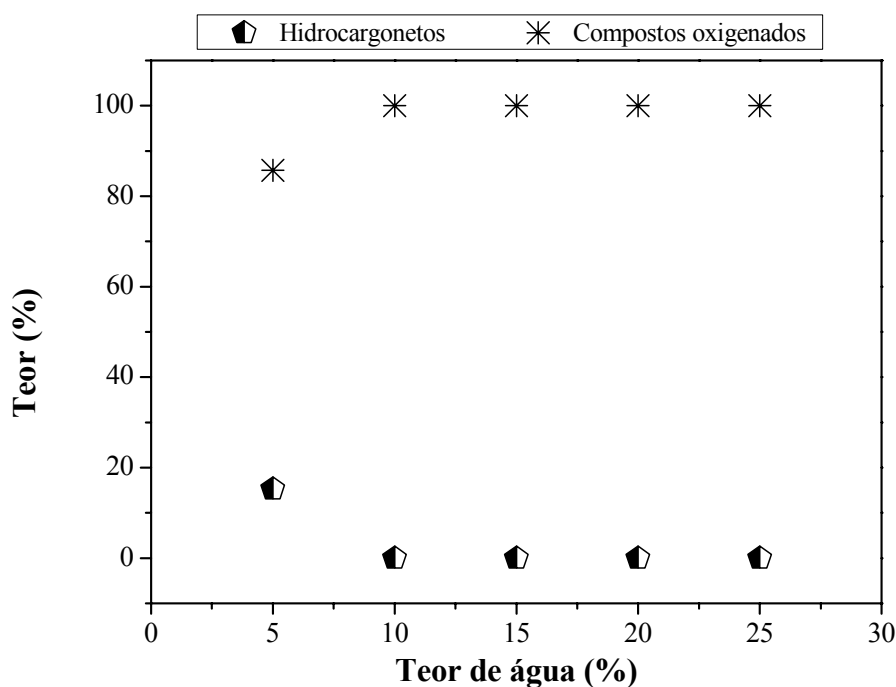


Figura 5. 14 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes nas fases extratos.

Para avaliar o efeito do teor de água sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados, plotou-se o gráfico apresentado na Figura 5.15. De acordo com a referida figura, observou-se de fato que um incremento no teor de água provoca uma redução na capacidade de extrair os AGL por parte do solvente combinado, uma vez que quanto maior o teor de água, maior é a concentração de ácidos carboxílicos quando comparada com a concentração das classes de compostos oxigenados. Além disso, foi possível observar que a concentração de compostos oxigenados como alcoóis e cetonas altera muito pouco com o aumento do teor de água, indicando que o referido solvente combinado apresenta maior seletividade para os compostos de interesse no presente trabalho, os quais são os ácidos carboxílicos.

A partir da Figura 5.16, nota-se que o éster é a classe de compostos oxigenados que de fato é removido dos produtos líquidos orgânicos quando se eleva o teor de água no solvente. Além de apresentar concentração muito superior às demais classes, o aumento do teor de água favorece sua remoção, provavelmente devido ao aumento da sua solubilidade.

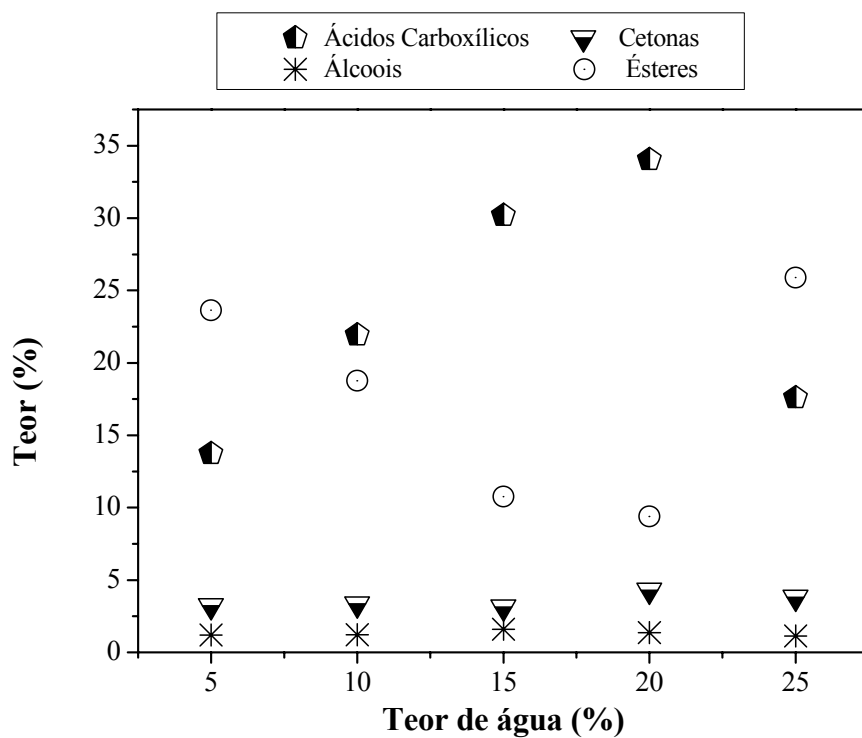


Figura 5. 15 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados presentes nas fases refinadas.

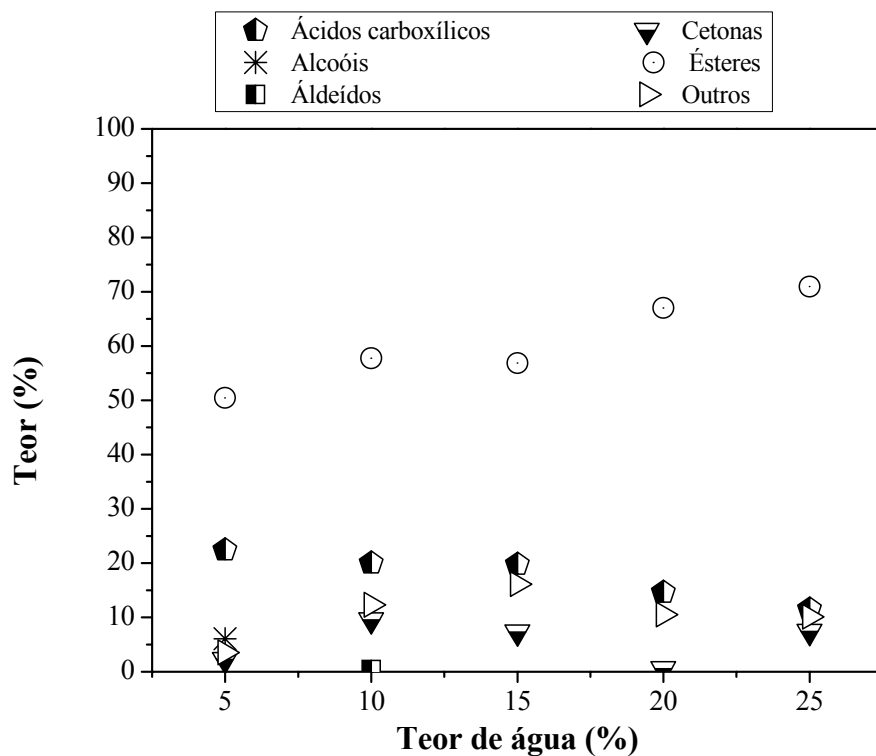


Figura 5. 16 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a distribuição das classes de compostos oxigenados presentes nas fases extratos.

Para uma avaliação mais profunda do efeito do teor de água sobre a desacidificação do PLO por extração líquido-líquido, plotou-se o gráfico apresentado na Figura 5.17. Nesta figura, observa-se que o teor de água tem efeito significativo sobre alguns ácidos graxos livres, são eles: ácido palmítico e o ácido oleico. Esses ácidos são os que estão presentes nos cinco refinados em questão e em maior quantidade. Portanto, se o objetivo é remover o máximo possível os ácidos graxos livres presentes nos PLOs por extração líquido-líquido, é de extrema importância que o solvente seja muito seletivo para os referidos ácidos.

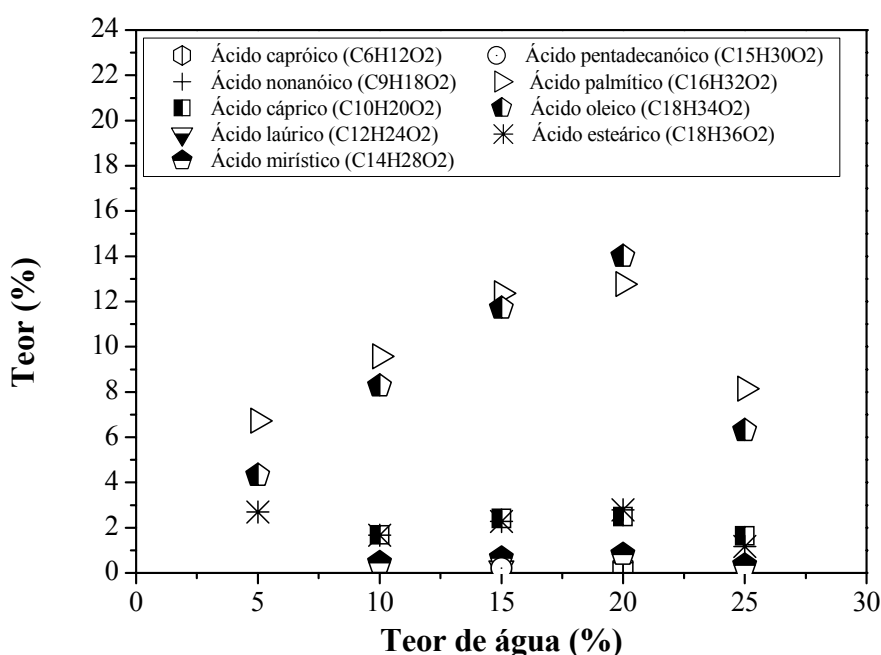


Figura 5. 17 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) presentes nas fases refinados.

Outra constatação importante foi revelada a partir da Figura 5.18, onde se verifica que dentre as cinco fases de extratos em estudo, apenas na fase proveniente do processo de desacidificação com álcool metílico 5% aquoso podemos detectar a presença do ácido oleico e que em nenhuma condição de teor de água foi detectado o ácido palmítico. Portanto, diante da ausência destes componentes nos extratos, pode-se concluir que o desempenho do solvente combinado no processo de desacidificação foi altamente dependente do tamanho da cadeia dos ácidos graxos livres, uma vez

que apenas os ácidos com maior número de carbonos de carbonos (C16 e C18) não foram arrastados pelo mesmo.

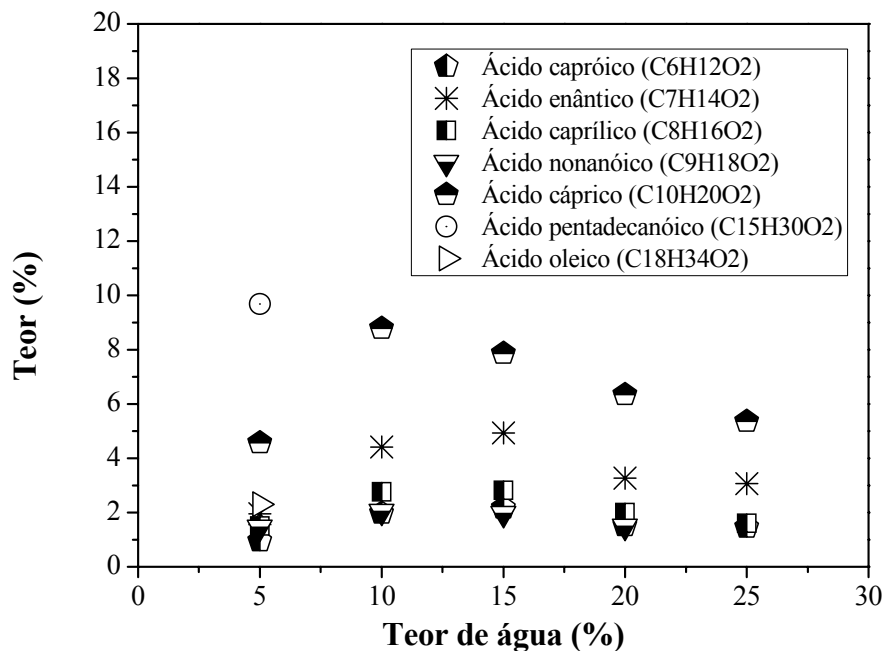


Figura 5. 18 – Efeito do teor de água no solvente combinado (álcool metílico + água) sobre a concentração de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) presentes nas fases extrato.

5.6 CONCLUSÃO

Neste capítulo de tese, investigou-se a aplicação da extração líquido-líquido como um processo de desacidificação de produtos líquidos orgânicos, os quais são biocombustíveis produzidos por craqueamento térmico catalítico. Portanto, avaliou-se o efeito de alguns parâmetros de processo (teor de água presente nos solventes, teor de ácidos graxos livres da alimentação, temperatura e tipo de solvente) sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido. A determinação da razão de partição do ácido permitiu a comparação do comportamento dos sistemas com a variação dos parâmetros de processo selecionados.

O aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição nos coeficientes de partição do ácido, sendo assim, quanto maior a quantidade de água no sistema, menor é a capacidade do solvente extrair os ácidos graxos livres. Em relação ao teor de AGL presentes na alimentação, concluiu-se que ao aumento deste parâmetro influencia de forma negativa o processo de desacidificação, como já era esperado em função da limitada capacidade do solvente causada pela saturação do mesmo em elevadas concentrações do soluto.

No que tange ao efeito da temperatura sobre o processo de desacidificação, verificou-se que álcool metílico foi o único solvente que apresentou aumento na sua capacidade de remoção de AGL quando a temperatura do processo aumentou de 25 para 35°C, resultando nos maiores valores de razão de partição dentre os três álcoois avaliados. Diante dos resultados expostos, concluiu-se que o álcool metílico foi o melhor solvente para a desacidificação.

Considerando os melhores resultados obtidos, a condição ideal para se ter a maior remoção de AGL é aquela em o processo de desacidificação é realizada com álcool metílico 5% aquoso a 35°C e com PLOs que apresentem valor de índice de acidez igual ou inferior a 51,56 mg KOH/g.

Diante do desempenho do álcool metílico em relação ao álcool etílico e isopropílico, realizou-se a análise de GC-MS das fases extratos e refinados formadas durante o processo de desacidificação por extração líquido-líquido para saber de que forma os componentes se distribuíam em ambas as fases. Os resultados mostraram que única condição em que os hidrocarbonetos são arrastados pelo solvente é aquela em que o álcool metílico é constituído por 5% de água. O incremento no teor de água provoca uma redução na capacidade de extrair os AGL por parte do solvente combinado.

Portanto, a redução da acidez ocorreu devido a remoção de outros compostos oxigenados. Neste caso, a classe de compostos oxigenados que foi de fato removida e favorecida pelo aumento no teor de ácidos foram os ésteres, pois esses componentes apresentaram concentração muito superior às demais classes na fase extrato. Além disso, verificou-se que o desempenho do solvente combinado no processo de desacidificação foi altamente dependente do tamanho da cadeia dos ácidos graxos livres, de tal forma que os ácidos com maior número de carbonos de carbonos (C16 e C18) não foram arrastados pelo mesmo.

Neste contexto, apesar de se concluir que o álcool metílico não foi seletivo para os ácidos carboxílicos (ácido palmítico e ácido oleico, os mais representativos em termo de quantidade no PLO), ele consegue promover a desacidificação do PLO através da remoção de ésteres, uma vez que estes compostos também são responsáveis pela acidez dos biocombustíveis. Portanto, o processo de desacidificação por extração líquido-líquido empregando álcool metílico como solvente extrator, mostra-se como uma alternativa promissora para a remoção de AGL e de outros compostos oxigenados, contribuindo de forma significativa para o upgrading ou melhoramento de biocombustíveis produzidos por craqueamento térmico catalítico.

5.7 REFERÊNCIAS

- BRUYN, H. J. Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production. **Corrosion NACExpo 98**, San Diego, USA, 1998.
- FAN, H. M.; LI, G. Y.; LIU, X. G. **Lubricating Oil** (in Chinese), 15 (3): 18, 2000.
- FRANK, T. C.; DAHURON, L.; HOLDEN, B. S.; PRINCE, W. D.; SEIBERT, A. F.; WILSON, L. C. *Perry's Chemical Engineer's Handbook - Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment* (Section 15). 8th edition. McGraw-Hill, United States of America, 2008.
- FU, X.; DAI, Z.; TIAN, S.; LONG, J.; HOU, S.; WANG, X. Catalytic Decarboxylation of Petroleum Acids from High Acid Crude Oils over Solid Acid Catalysts. **Energy & Fuel**. 2008, 22, 1923–1929.
- GUTZEIT, J. Naphthenic acid corrosion in oil refineries. **Materials Performance**. V. 16 pag. 24–35, 1977.
- JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 23, pag. 91-106, 2013.
- LEWIS, K. R.; M. DAANE, SCHELLING, L.; R. Processing corrosive crude oils. **Corrosion NAC Expo 99**, San Antonio, USA, 1999.
- QU, D. R.; ZHENG, Y. G.; JING, H. M.; YAO, Z. M.; KE, W. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphuric corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. **Corrosion Science**. V. 48, pag. 1960–1985, 2006.
- QU, D. R.; ZHENG, Y. G.; JIANG, X.; KE, W. Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. V. 54, nº 4, pag. 211–218, 2007.
- REIPERT, Érika Coelho D'Anton. *Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido*. 2005. 166 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2005.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separations Process Principles**. Second edition, John Willey & Sons, USA, 2006.
- SUKHBAATAR, B.; STEELE, P. H.; INGRAM, L. L.; KIM, M. G. An exploratory study on the removal of acetic and formic acids from bio-oil. **BioResources**. V. 4, pag. 1319-1329, 2009.

SHUI, T. D. Modern Lubricating Oil Production Process, Petrochemical Press of China, 429, 1999, ASTM Annual Book of ASTM Standards, Section 5.

SILVA, J. P.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C.; FIGUEIREDO, M. A. G.; SENNA, L. F. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent, *Fuel Processing Technology*. V. 112, pag. 57–63, 2013.

TANG, X. D. *Lubricating Oil* (in Chinese). V. 14, nº 1, pag. 17-19, 1999.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1980.

TURKAY, S.; CIVELEKOGLU, H. Deacidification of Sulfur Olive Oil. I. Single-Stage Liquid-Liquid Extraction of Miscella with Ethyl Alcohol. *JAOCS*, V. 68, nº 2, 1991.

YÉPEZ, O. On the chemical reaction between carboxylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid. *Fuel*. V. 86, pag. 1162–1168, 2007.

YU, J.; JIANG, L.; GAN, F. High temperature naphthenic acid corrosion of steel in high TAN refining media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. V. 55, nº 5, pag. 257–263, 2008.

WU, Wei-Liang; TAN, Zhi-Qiang; WU, Guo-Jie; YUAN, Lu; ZHU, Wen-Liang; BAO, Yi-Lu; PAN, Lu-Yun; YANG, Ya-Jing; ZHENG, Jian-Xian. Deacidification of crude low-calorie cocoa butter with liquid–liquid extraction and strong-base anion exchange resin. *Separation and Purification Technology*. V. 102, pag. 163–172, 2013.

WANG, S. **High-efficiency separation of bio-oil**, [dx.doi.org/10.5772/51423](https://doi.org/10.5772/51423), 2013.

Capítulo 6

Desacidificação por adsorção

6.1 OBJETIVOS

6.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar a desacidificação de frações destiladas com elevada acidez através da aplicação da adsorção como processo de separação.

6.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar a eficiência da adsorção em relação aos componentes desejados (AGL);
- ✓ Avaliar a aplicação da lama vermelha ativada (termicamente e quimicamente) como adsorventes no processo de desacidificação de frações destiladas de biocombustíveis produzidos por craqueamento térmico catalítico;
- ✓ Avaliar o potencial de adsorção das diferentes formas de ativação da lama vermelha perante o processo de desacidificação das frações destiladas do PLO.

6.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

6.2.1 ADSORÇÃO

Embora a adsorção tenha sido usada como um processo físico-químico por muitos anos, apenas nas últimas quatro décadas que o processo foi desenvolvido para um estágio onde é considerada uma importante técnica de separação industrial (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

A adsorção é um processo de separação em que certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Geralmente, as pequenas partículas de adsorvente são mantidas em um leito fixo, e o fluido passa continuamente através do leito até o sólido estar próximo de ser saturado e a separação desejada não pode mais ser alcançada. O fluido é então trocado para um segundo leito até o adsorvente saturado ser substituído ou regenerado. O desempenho do processo de adsorção descrito depende do equilíbrio sólido-fluido e das taxas de transferência de massa (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A adsorção é usada como uma operação de separação de misturas cujos componentes apresentam propriedades físicas semelhantes (solubilidade, volatilidade, etc.), cuja concentração é muito baixa. Operações como a destilação e a extração não são adequadas para separar estas misturas por causa das exigências de elevada energia para ebulir (na destilação) ou recuperar o solvente, no caso da extração. Geralmente, os valores de calor de adsorção são muito mais baixos. Assim, os custos energéticos são reduzidos em comparação com estes métodos convencionais. Esta é a razão pela qual a adsorção é atualmente uma das alternativas mais utilizadas para a eliminação de contaminantes em correntes gasosas e líquidas, a secagem de ar e líquidos orgânicos, ou a purificação de produtos bioquímicos (CALVO & COCERO, 2009).

A separação ocorre porque diferenças em relação ao peso molecular, forma ou polaridade faz com que algumas moléculas sejam mantidas mais fortemente sobre a superfície do adsorvente do que outras ou porque os poros são muito pequenos para admitir moléculas maiores. Em muitos casos, os adsorbatos são mantidos suficientemente fortes para permitir a completa remoção daquele componente do fluido com muito pouca adsorção de outros componentes. A regeneração do adsorvente pode então ser realizada para obter o adsorbato na forma concentrada ou na forma pura (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Todos os processos sofrem uma desvantagem, pois a capacidade do adsorvente pelo adsorbato em questão é limitada. O adsorvente tem de ser removido em intervalos do processo e regenerado, isto é, reestabelecido a sua condição inicial (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

Qualquer aplicação potencial da adsorção deve ser considerada junto com alternativas como a destilação, absorção e extração líquido-líquido. Cada processo de separação explora uma diferença entre as propriedades dos componentes a ser separado. Na destilação é a volatilidade. Na absorção, é a solubilidade. Na extração, é o coeficiente de distribuição. A separação por adsorção depende, sobretudo, de um componente ser mais, facilmente, adsorvido do que outro. A seleção de um processo adequado pode depender da facilidade com que os componentes separados podem ser recuperados (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

6.2.2 TIPOS DE ADSORÇÃO

A afinidade do adsorvente pelo componente a ser separado resulta da existência de interações adsorbato-adsorvente; estas interações podem ser de natureza física ou química, dependendo da intensidade. Na adsorção física (fisissorção) as forças são fracas, semelhantes às ligações de hidrogênio ou de van der Waals. Na adsorção química (quimissorção), as forças são similares àquelas presentes nas ligações químicas. Para a adsorção física, a quantidade de calor é da mesma ordem de grandeza que o calor de vaporização ($<80 \text{ kJ.mol}^{-1}$), enquanto que para quimissorção, é próximo aos valores das entalpias de reação ($80\text{-}400 \text{ kJ.mol}^{-1}$). O primeiro é produzido em temperaturas próximas às condições ambientes, e é um processo mais rápido, com energia de ativação baixa, enquanto o segundo ocorre em um amplo intervalo de temperaturas e requer uma superação muito maior da energia de ativação. Por estas razões, uma molécula que é fisicamente adsorvida pode ser mais facilmente dessorvida através da redução da concentração ou através do aumento da temperatura. Em contrapartida, a dessorção das moléculas ligadas quimicamente é concluída com mais dificuldade, exigindo elevadas temperaturas. A quimissorção é restrita a uma monocamada de moléculas, e adsorção física normalmente implica na formação de uma multicamada de adsorbato. Em aplicações industriais, é mais frequente a adsorção física, embora, haja dificuldade de distinguir quando a quimissorção ocorre, pois às vezes a primeira camada é

quimicamente adsorvida e as camadas sucessivas são adsorvidas fisicamente (CALVO & COCERO, 2009; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; ACHIFE & IBENESI, 1989).

Geralmente, a dependência da temperatura de adsorção é tal que, a baixas temperaturas a quimissorção pode ser tão lenta que apenas é observada adsorção física. No entanto, a quimissorção aumenta com o aumento da temperatura, e a altas temperaturas apenas quimissorção é exibida. Embora, fisiosorção e quimissorção possam ocorrer simultaneamente a temperaturas intermediárias, elas são facilmente distinguíveis a temperaturas extremas (ACHIFE & IBENESI, 1989).

Quase todos os sistemas de adsorção mostram que quando a temperatura é elevada a quantidade adsorvida pelo adsorvente diminui fortemente. Isto é útil uma vez que a adsorção ocorre normalmente à temperatura ambiente e a dessorção pode ser alcançada pelo aumento da temperatura (GEANKOPLIS, 2003).

É possível experimentalmente, através de alguns critérios, determinar qual dos dois tipos de adsorção ocorre após um processo, mas algumas vezes esta determinação torna-se um tanto quanto confusa devido ao fato de não haver uma clara distinção através do critério adotado; deste modo faz-se necessário o uso de vários critérios simultaneamente para que se possa efetuar a decisão sobre qual fenômeno se passa na superfície do sólido, os quais envolvem: (a) magnitude do calor de adsorção e, que é a base de um dos melhores critérios de diferenciação e raramente o calor de adsorção é menor que 20 kcal/mol, mas valores tão baixos quanto aos associados com a adsorção física, são conhecidos, o que pode levar a uma certa dificuldade no momento da determinação do tipo de adsorção; (b) velocidade do processo de adsorção, pois, como a adsorção física simula a liquefação, as forças de dispersão, sendo as mesmas, não devem, como na liquefação, requerer nenhuma ativação, e portanto, ocorre rapidamente. A quimissorção, por outro lado, deve necessitar de ativação. O critério da velocidade prova ser um bom indicador do tipo de adsorção, mas, como no caso do calor de adsorção, ele pode levar a resultados confusos se for utilizado como único critério (CIOLA, 1981).

6.2.3 ADSORVENTES

6.2.3.1 Propriedades físicas dos adsorventes

Adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura amorfa ou microcristalina. Os adsorventes utilizados em grande escala são: carvão ativado, peneiras moleculares, sílica-gel e alumina ativada. A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente sobre as paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula. Como os poros são geralmente muito pequenos, a área superficial interna apresenta uma ordem de magnitude maior que a área superficial externa e pode ser tão grande quanto $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, apenas os adsorventes que possuem grandes áreas específicas é que podem ser utilizados. Entretanto, vale salientar que não é somente a área específica o fator determinante no processo de adsorção, mas também a afinidade dos sítios ativos com o adsorbato e condições do meio (pH, temperatura, velocidade de agitação) onde ocorre a adsorção (MOREIRA *et al*, 1998; PENA, 2000).

A eficiência da operação depende da capacidade e seletividade do adsorvente. Também é importante que os adsorventes sejam duráveis e mecanicamente fortes. Por outro lado, o custo do sólido é geralmente alto, e não é ambientalmente aceitável descartá-lo sem tratamento, especialmente se o adsorbato é um composto contaminante, assim, quando o adsorvente está esgotado, é obrigatório recuperá-lo. Isto é realizado em outro estágio que tem que ser considerada como parte de todo o processo (CALVO & COCERO, 2009).

Muitos adsorventes têm sido desenvolvidos para uma extensa faixa de separações. Tipicamente, os adsorventes estão na forma de pelotas pequenas ou grânulos variando de 0,1 mm a 12 mm em tamanho com as maiores partículas sendo usadas em leitos empacotados (GEANKOPLIS, 2003).

Uma elevada área superficial específica é preferível a fim de proporcionar uma elevada capacidade de adsorção, mas a criação de uma elevada área superficial interna dá origem a um grande número de poros de tamanhos pequenos entre as superfícies de adsorção. O tamanho dos microporos determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato à superfície de adsorção, de modo que, a distribuição de tamanho de poros

dos microporos é outra propriedade importante para a caracterização da adsorvidade de adsorventes (SUZUKI, 1990).

A polaridade da superfície corresponde à afinidade com substâncias polares, tais como água. Adsorventes polares são então chamados de “hidrofílicos” e aluminossilicatos, tais como zeólitas, alumina porosa, gel de sílica ou sílica-alumina, são exemplos de adsorventes deste tipo. Por outro lado, adsorventes apolares são geralmente “hidrofóbicos”. Adsorventes baseado em carbono, adsorventes poliméricos e silicatos são tipicamente adsorventes apolares. Portanto, estes adsorventes têm mais afinidade com óleo do que água (SUZUKI, 1990).

6.2.3.2 Alumina ativada

Óxidos de alumínio têm várias formas cristalinas. A alumina ativada (alumina porosa) usada como um adsorvente é, principalmente, γ -alumina. A área superficial específica está no intervalo de 150 e 500 m²/g, com um raio de poro de 60 a 150 Å (1,5 a 6 nm), dependendo de como eles são preparados. A porosidade varia desde 0,4 - 0,76, que origina a densidade de partículas de 1,8-0,8 g/cm³ (SUZUKI, 1990).

As partículas de alumina ativada são produzidas por desidratação de óxido de alumínio hidratado, na maioria dos casos o tri-hidrato de alumina, Al₂O₃·3H₂O, em condições de temperatura controlada para expulsar a água a um limite de aproximadamente 6% de teor de umidade (SUZUKI, 1990); (GEANKOPLIS, 2003).

A alumina ativada tem uma elevada afinidade por água, em particular, e por grupos hidroxilas, em geral (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

6.2.3.3 Lama vermelha

Atualmente, os materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção e, que são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes são: o carvão ativado, a sílica-gel e as peneiras moleculares. Entretanto, a utilização destes materiais, é bastante onerosa, dificultando sua aplicação na indústria. Nesse sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos e de baixo custo, os quais possam vir a ser utilizados em substituição aos meios adsorvedores mais comuns (DALLAGO, 2005).

Dentre os materiais com grande potencial adsorvedor que possam vir a ser utilizados encontra-se a lama vermelha (LV). A LV é um subproduto da fabricação de alumina através do processo Bayer que contem, principalmente, óxidos de ferro, alumínio, titânio, silício, cálcio e sódio (ÁLVAREZ *et al.*, 1999). Os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Zr, Th, Cr, Nb, etc., estão presentes como elementos traços. O emprego da lama vermelha depende da composição química, a qual é função da natureza da bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer. Deste modo, a composição química exata da lama vermelha varia extensamente dependendo da fonte de bauxita da qual é proveniente (WANG; ANG; TADÉ, 2008).

A lama vermelha é altamente alcalina com um pH geralmente variando de 10 a 13, tornando-a um potencial agente neutralizante (LIU; LIN; WU, 2007). Em geral, a lama vermelha é um material fino em termos de distribuição de tamanho das partículas, com um tamanho médio de partícula $<10\ \mu\text{m}$. A área superficial específica (BET) da lama vermelha é de cerca de $10\text{-}25\ \text{m}^2/\text{g}$. A lama vermelha contém partículas com vários tamanhos e formas diferentes. Alguns cristais também podem ser encontrados na amostra. Além disso, a LV também apresenta superfície porosa e, geralmente, é caracterizada pelas seguintes fases minerais: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), boemita ($\alpha\text{-AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeO}(\text{OH})$), calcita (CaCO_3) e a sodalita (WANG; ANG; TADÉ, 2008).

As propriedades de adsorção da lama vermelha são aproveitadas no tratamento de efluentes, sendo neste caso, necessário ativá-la. Sua ativação pode ser feita através de tratamento térmico por calcinação em temperaturas próximas a 400°C , o que resulta em um aumento de 3 a 4 vezes em sua área superficial. A lama vermelha também pode ser ativada por tratamento químico ou químico e térmico (ANTUNES *et al.*, 2012).

6.2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Uma grande variedade de configurações e métodos de operação é usada para aplicações industriais de adsorção. A operação em batelada pode ser conduzida em tanques agitados ou leitos fluidizados, enquanto o fluxo contínuo pode ser alcançado em leitos fixos ou em movimento. Em escala industrial, leitos fixos são principalmente utilizados para um uso eficiente do adsorvente e equipamento simples. Entretanto, em

processos de fase líquida, adsorvedores de vaso agitado são frequentemente usados (CALVO & COCERO, 2009).

Três modos de adsorção a partir de um líquido em tanque agitado são de interesse. O primeiro é o modo batelada em que uma batelada de líquido entra em contato com uma batelada de adsorvente por um período de tempo, seguido pela descarga da “lama” do vaso, e filtração para separar o sólido do líquido. O segundo é o modo contínuo, em que o líquido e o adsorvente são continuamente adicionados e removidos do vaso. No terceiro modo, chamado modo semibatelada ou semicontínuo, o líquido é continuamente alimentado e removido do tanque agitado, onde ele entra em contato com o adsorvente, o qual é retido em uma zona de contato do vaso. Modelos para cada um desses modos são desenvolvidos a seguir. Em todos os modelos a lama é assumida ser perfeitamente misturado por agitação em um regime turbulento para produzir um leito fluidizado do adsorvente (SEADER & HENLEY, 2006).

A adsorção em batelada é frequentemente usada para adsorver solutos de soluções líquidas quando as quantidades tratadas são pequenas como na indústria farmacêutica. Como em muitos outros processos, uma relação de equilíbrio como as isothermas de Freundlich e Langmuir e um balanço material é necessária (GEANKOPLIS, 2003).

No modo batelada, o adsorvente é adicionado como pó para formar uma lama no tanque com o líquido, conforme apresentado na Figura 6.1. A agitação é conectada e, desta forma, o soluto é adsorvido e a sua concentração no líquido é reduzida com o tempo. A operação é finalizada quando a concentração do líquido atinge o valor pré-especificado. Então, a lama é retirada do tanque e filtrada para remover os sólidos do líquido. Finalmente, o adsorvente é regenerado, geralmente por tratamento térmico (CALVO & COCERO, 2009).

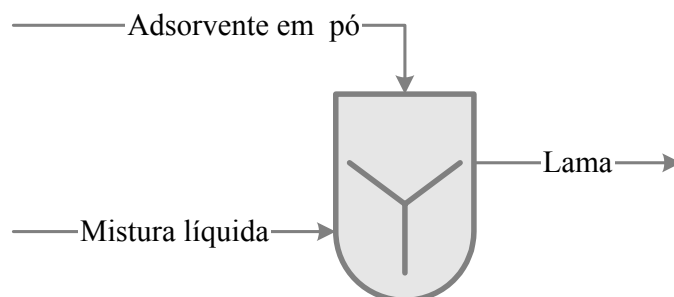


Figura 6. 1 – Adsorção em batelada em tanque agitado.

Um modo menos frequente de operação em tanques agitados é o modo contínuo, em que o líquido e o adsorvente são continuamente adicionados e removidos do tanque. Em certos casos o adsorvente é adicionado no início da operação enquanto o líquido é continuamente alimentado (CALVO & COCERO, 2009).

Na operação com leito fixo, também conhecido como percolação, o fluido é alimentado na parte inferior e é coletado livre de adsorbato pela parte superior (se o fluido for gás). O contrário acontece se o fluido for líquido. Ele é então um processo semicontínuo (contínuo em relação ao fluido, mas descontínuo em relação ao adsorvente). Quando o leito é saturado o adsorbato é detectado na corrente de saída, tornando necessário proceder com a sua regeneração. Esta é a razão pela qual, normalmente, opera-se com dois ou mais leitos fixos conectados em paralelo (CALVO & COCERO, 2009).

6.2.5 ADSORÇÃO LÍQUIDA

Quando uma mistura líquida entra em contato com um sólido microporoso, a adsorção de certos componentes na mistura ocorre sobre a superfície interna do sólido. O conteúdo máximo de adsorção ocorre quando o equilíbrio é alcançado. O sólido, que é essencialmente insolúvel no líquido, é o adsorvente. Os componentes que são adsorvidos são chamados de solutos quando presente no líquido e constituem o adsorbato na adsorção sobre o sólido. Em geral, quanto maior a concentração de soluto, maior a concentração de adsorbato sobre o adsorvente no equilíbrio (SEADER & HENLEY, 2006).

A adsorção em fase líquida é usada para remover componentes orgânicos a partir de resíduos aquosos, impurezas coloridas a partir de soluções de açúcar e óleos vegetais e água a partir de líquidos orgânicos. Alguns sólidos são usados tanto para a adsorção na fase vapor como na fase líquida, embora frequentemente adsorventes com poros maiores sejam preferidos para uso com líquidos (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

6.2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

A maioria dos dados que relacionam a concentração de adsorvente e adsorbato no fluido foi obtida a partir de experimentos envolvendo a adsorção e são representados como medidas de equilíbrio. Muitos deles são reunidos com a intenção de confirmar uma ou outra das muitas teorias que foram surgindo, na tentativa de explicar o fenômeno da adsorção (TREYBAL, 1980).

6.2.6.1 Cinética de adsorção

De acordo com Nevskaja *et al.* (1999), a necessidade por desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, tem movido a pesquisa de expressões empíricas que apresentem a capacidade de ajustar os resultados experimentais. Para desenvolver um projeto, é importante prever a taxa do processo de adsorção. Neste sentido, o estudo da cinética de adsorção entre o volume e a superfície interna do adsorvente é necessário. Assim, esta taxa controla a migração do soluto e o tempo de residência de soluto na interface solução adsorvente (DOGAN *et al.*, 2007). Por isso, vários modelos foram investigados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os diversos modelos cinéticos relatados na literatura, dois deles serão estudados no presente trabalho, são eles: cinética de pseudo primeira-ordem e cinética de pseudo-segunda ordem.

6.2.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é dada pela equação de pseudo-primeira ordem apresentada na Equação 6.1 (WANG *et al.*, 2005; GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 6. 1}$$

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ tem-se a forma linearizada conforme apresentada na Equação 6.2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação 6. 2}$$

onde, q_e e q_t representam as quantidades de ácidos graxos livres adsorvidos (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (1/min).

A equação acima foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (HO & McKAY, 1999), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em uma solução líquida. Além disso, através da equação acima, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 .

6.2.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 6.3 (AKSU, 2001 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 6. 3}$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 2, o modelo pode ser apresentado na forma da Equação 6.4.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Equação 6. 4}$$

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela equação abaixo:

$$\frac{I}{q_t} = \frac{I}{k_2 q_e^2} + \frac{I}{q_e} t \quad \text{Equação 6. 5}$$

onde, k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min), q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. A partir da reta do gráfico de (t/q_t) versus t os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados. A velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada pela equação 6.

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Equação 6. 6}$$

6.3 ESTADO DA ARTE

6.3.1 ADSORÇÃO APLICADA A DESACIDIFICAÇÃO

Uma mistura complexa de ácidos carboxílicos está naturalmente presente no petróleo como resultado do processo de oxidação do óleo. As indústrias de refino do petróleo e usinas de produção de combustíveis sintéticos podem também ser consideradas fontes antropogênicas destes ácidos. Esta mistura é geralmente designada como “ácidos naftênicos” e apresentam uma complexa composição química, variando de ácidos carboxílicos saturados a acíclicos, aromáticos e poliaromáticos, bem como por aqueles ácidos contendo enxofre e nitrogênio (SILVA *et al.*, 2013).

Estes ácidos naftênicos, somados a nitrogênio, enxofre e/ou compostos aromáticos presentes no óleo, são diretamente responsáveis pela acidez e corrosividade na fase líquida do óleo durante o processo de refino. A corrosão diminui a vida útil e desempenho do equipamento, resultando em perdas econômicas diretas e indiretas, o qual torna este processo um importante tópico na indústria do petróleo (SILVA *et al.*, 2013). Qu *et al.* (2007) mostraram que as estruturas químicas de ácidos naftênicos são diretamente relacionados a sua corrosividade.

Os ácidos em destilados de óleos lubrificantes gera corrosão em linhas de tubulação e equipamentos do processo de extração. Os ácidos em óleos lubrificantes podem corroer partes metálicas que estão sendo lubrificadas. Desta forma, os componentes ácidos devem ser removidos de destilados de óleos lubrificantes. Os ácidos influenciam o processamento de refino do petróleo. Desta forma, o estudo sobre desacidificação é de grande importância (WANG *et al.*, 2001).

Embora seja possível encontrar alguns trabalhos importantes em relação a este tópico na literatura mais atual, a maioria das formas propostas para resolver ou minimizar este problema ainda esta baseada em intervenções empíricas focadas sobre situações particulares. As soluções propostas incluem o uso de blends de óleos, substituição do material do equipamento (atualmente, a forma mais usada e menos onerosa para reduzir a corrosão), injeção local de inibidores e a remoção de ácidos naftênicos por extração ou adsorção (SILVA *et al.*, 2013).

A adsorção é uma potencial solução de baixo custo e pode também recuperar os ácidos naftênicos. Isto é um fato importante a ser levantado, pois vários estudos mostram que os sais de ácidos recuperados podem ser usados como matéria prima para

catalisadores, emulsificantes e sobre inibidores de corrosão. Zeolitas, aluminosilicatos a partir do resíduo proveniente do processo de fabricação de catalisadores, sílica gel, argilas, alumina, mistura de óxidos de magnésio e alumínio, e resinas de troca iônica foram propostos como adsorventes para ácidos naftênicos, uma vez que esses ácidos podem ser recuperados usando solventes polares como cetonas e alcoóis (SILVA *et al.*, 2013).

O refino com argila é outro método que remove os componentes ácidos de óleos lubrificantes (LI, 1998). Experimentos mostram que se o óleo base contém elevados volumes de ácidos, o volume de argila necessária é muito alto para a remoção da maioria dos componentes ácidos; os custos também são elevados e o rendimento será reduzido. Além disso, o descarte da argila usada pode poluir o meio ambiente. Assim, se o conteúdo de ácidos da alimentação é maior que 0,1 mg KOH/g, o volume de argila necessário não pode ser acessível.

Como ácidos, geralmente, estão em baixas concentrações, um tratamento eficaz pode ser a utilização de processos de adsorção. Há alguns processos que relatam a remoção dos ácidos naftênicos de frações de petróleo, utilizando vários adsorventes. Gillespie & Arena (1995) descrevem um processo para remover estes ácidos a partir de querosene, com uma mistura de óxidos de magnésio e alumínio. A adsorção de ácidos naftênicos já foi relatada em zeólitas, aluminosilicatos de resíduos do processo de fabricação de catalisador, sílica-gel, argilas e resinas de troca iônica. Estes ácidos podem ser recuperados usando solventes polares (LEWIS; DAANE; SCHELLING, 1999; SATORI *et al.*, 2001). Os melhores resultados foram obtidos para as resinas de troca iônica, o que pode tornar o processo muito caro (SILVA *et al.*, 2007).

Um problema importante no refino de biodiesel produzido em processos catalisados por ácido e meio supercrítico é o ajuste da sua acidez. A solução padrão para ajustar a acidez do biodiesel poderia ser neutralizar os AGL e lavar a borra formada. Esta opção gera uma quantidade considerável de águas residuais de processo (MANUALE *et al.*, 2013).

Têm-se relatos na literatura que o refino com sílica proporciona um método simples e eficaz para a remoção de contaminantes como glicerídeos e AGL do biodiesel (MAZZIERI; VERA; YORI, 2008). Sílica gel foi utilizada para a adsorção de glicerol e monoglicerídeos. Os resultados indicam que a adsorção de glicerol e monoglicerídeos através da sílica é eficiente e robusta (MANUALE *et al.*, 2011).

Manuale *et al.*, (2013) abordam em seu trabalho o ajuste do teor de AGL em biodiesel bruto por adsorção, empregando vários materiais. Terras diatomáceas, carvão ativado e sílica são estudados como meio de branqueamento descartável. Outros materiais relatados como potenciais adsorventes de AGL, tais como silicato de magnésio e resinas de troca iônica, não foram considerados, principalmente, por causa de seus custos.

A Tabela 6.1 mostra os resultados de alguns testes de adsorção realizados com três materiais porosos diferentes. O carvão ativado virgem exibiu uma capacidade de adsorção baixa, cerca de 4,6%. Em um tempo de contato muito longo (720 min), a capacidade de adsorção é elevada para 6%. A impregnação do carvão ativado com sais de Mg não resultou em um incremento da capacidade de adsorção de AGL. Os carvões ativados impregnados indicaram capacidade de adsorção de AGL ainda mais baixos, 4% em tempo de contato médio e 5% no tempo de contato muito longo (720 min). Os melhores resultados da remoção de AGL foram obtidos com terras diatomáceas. A capacidade de adsorção encontrada neste caso foi de cerca de 10%. A melhor capacidade de adsorção foi exibida pela sílica.

O trabalho de Silva *et al.* (2007) apresenta um processo simples, de baixo custo e eficaz para a remoção de ácidos naftênicos de uma fração leve de petróleo utilizando adsorção. Dois materiais comerciais e facilmente disponíveis (argila e alumina ativada) foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas e, em seguida, experimentou-se como adsorventes, causando a redução tanto do índice de acidez como do rendimento de corrosão.

Tabela 6. 1 – Caracterização da capacidade do adsorvente medido em um reator agitado de branqueamento. Testes de adsorção realizada utilizando biodiesel preparado a partir de óleo de frango.

Adsorvente	Concentração do adsorvente (g/100g)	Tempo de contato (min)	Acidez inicial (%)	Acidez final (%)	Capacidade de adsorção (g/100g)
Carbano ativado (CA)	5	200	2,3	2,09	4,6
Carbano ativado (CA)	5	720	2,3	2,03	6,0
CA impregnado	5	200	2,3	2,09	4,0
CA impregnado	5	720	2,3	2,03	5,0
Terra diatomacea	1	30	2,86	2,57	10,1
Sílica gel	0,36	90	1,00	0,48	140
			0,5	0,01	135

Fonte: adaptado de Manuale *et al.* (2011).

6.4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a adsorção de compostos oxigenados, mais especificamente, ácidos carboxílicos na forma de ácidos graxos livres presentes em amostras de frações destiladas do Produto Líquido Orgânico (PLO) empregando alguns adsorventes. Todas as frações destiladas empregadas neste trabalho são oriundas da destilação fracionada de PLOs que foram produzidos a partir do craqueamento térmico catalítico (Unidade Piloto de Craqueamento) do óleo de palma bruto.

6.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

O conteúdo de ácidos graxos livres presentes na alimentação (frações destiladas de PLO) foi associado ao número de ácidos totais (NAT), o qual foi determinado de acordo com o método padrão ASTM D974. Portanto, a fim de saber se houve adsorção de ácidos graxos livres, o índice de acidez de cada alimentação foi determinado antes e depois da adsorção.

6.4.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

Os adsorventes listados na Tabela 6.2 foram selecionados para a realização dos experimentos de adsorção de ácidos graxos livres presentes em frações destiladas de PLO.

Tabela 6. 2 – Adsorventes empregados na adsorção de ácidos graxos livres presentes nos biocombustíveis.

Adsorventes
Alumina ativada a 450°C
Lama vermelha ativada a 400°C
Lama vermelha ativada a 600°
Lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl
Lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl
Lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl

6.4.2.1 Alumina ativada

O adsorvente empregado no presente trabalho foi alumina ativada, a qual foi obtida a partir de Hidróxido de Alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, material cedido pela empresa ALUNORTE S/A (Barcarena-Pará-Brasil). Baseado no método descrito por Cunha *et al.* (2012), inicialmente, as amostras de Hidróxido de Alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, o precursor do adsorvente, foram lavadas em água a aproximadamente 100°C , sob agitação em béquero de 600 ml, durante 60 minutos, objetivando-se remover o teor de hidróxido de sódio residual e outras impurezas indesejáveis. Em seguida, as amostras de Hidróxido de Alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ úmidas foram submetidas a secagem a 105°C , por um período de 24 horas, em estufa de recirculação de ar. Após o período de secagem, as amostras de Hidróxido de Alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ foram submetidas ao tratamento térmico. O processo foi realizado à temperatura de 450°C em forno elétrico, com controle digital de temperatura, rampa e taxa de aquecimento ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), durante 120 minutos.

6.4.2.2 Lama vermelha

Secagem da lama vermelha *in natura*: A lama vermelha utilizada neste trabalho foi cedida pela ALUNORTE. A secagem da lama vermelha foi realizada por um período de 24 h a 110°C no laboratório (LAOS) da Faculdade de Engenharia de Alimentos do Instituto de Tecnologia da UFPA, conforme apresentado na Figura 6.2.



Figura 6. 2 – Secagem da lama vermelha em estufa.

Desagregação da lama vermelha seca: Em seguida, a lama vermelha seca foi submetida a uma etapa de desagregação em um moinho de bolas localizado na usina de materiais (FEQ/ITEC/UFPA), conforme Figura 6.3, por um período de 30 minutos cada batelada de aproximadamente 2kg.



Figura 6. 3 – Moinho de bolas.

6.4.2.2.1 Ativação térmica da lama vermelha

Continuando com a etapa de preparo do adsorvente, em torno de 750g de lama vermelha seca e desagregada foi submetida à ativação térmica em um forno elétrico (Figura 6.4) tanto a 400°C como a 600°C por um período de 4h e taxa de aquecimento de 5°C/min localizado na Usina de Materiais (FEQ/ITEC/UFPA).



Figura 6. 4 – Forno para ativação térmica.

6.4.2.2.2 Ativação química da lama vermelha

Para a ativação química da lama vermelha por ácido clorídrico (HCl), separou-se porções contendo 50 g de lama vermelha seca. Cada porção foi misturada a uma solução de HCl nas concentrações de 0,25, 1 e 2M na proporção de 1:20 (g de lama vermelha/ml de solução de HCl). As misturas contidas nos béqueres foram submetidas a uma agitação constante por um período de 2h, e em seguida, foram submetidas à etapa de centrifugação por um período de 20 minutos a velocidade de 3000rpm em uma centrífuga eletrônica (Sigma Laboratory Centrifuges/modelo: 6-15H) com display digital. Veja como a solução contendo lama vermelha se apresentou antes e depois da centrifugação na Figura 6.5. O sobrenadante foi retirado e a lama vermelha restante foi filtrada com o auxílio de uma bomba a vácuo e, em seguida, foi lavada com água destilada, repetindo-se o processo mais de uma vez. A lama restante foi então seca em estufa a uma temperatura de 105°C por 12 horas.



Figura 6. 5 – Antes e depois da centrifugação com 0,25 M HCl.

6.4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização das amostras representativas de todos os adsorventes empregados no presente trabalho foi determinada pelas seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural, os quais são descritos com maiores detalhes nas subseções abaixo.

6.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e estrutura das partículas de pó dos materiais foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura em equipamento da marca Hitachi (modelo TM 3000) localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise da Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (FEMAT/UNIFESSPA). Uma pequena amostra de pó foi colocada sobre uma fita de carbono dupla-face e montada sobre suporte adequado, seguindo para análise morfológica.

Com o objetivo de realizar a análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra, foi realizada a análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) em aparelho da marca Oxford Inst., modelo SwiftED, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura descrito anteriormente.

6.4.3.2 Análise Textural

As propriedades texturais dos adsorventes foram determinadas por adsorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção de N₂ foram medidas em pressões relativas (P/P_o), onde P_o é a pressão de saturação do adsorbato nas amostras de adsorvente. A área específica foi calculada a partir da isoterma de adsorção utilizando o método BET (Brunauer *et al.*, 1938). Utilizou-se o método t-plot para determinar o volume dos microporos e o método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951) para calcular a distribuição do tamanho dos poros (mesoporos).

6.4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental do processo de desacidificação das frações destiladas por adsorção foi realizado considerando as seguintes variáveis: (1) tipo de alimentação; (2) adsorventes; (3) teor de ácidos graxos livres na alimentação; (4) porcentagem de adsorvente; (5) temperatura de ativação; (6) concentração da solução de ativação química e (7) tempo de contato, os quais são descritos com mais detalhes nas seções expostas abaixo.

6.4.4.1 Efeito da alimentação

Com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de alimentação sobre o processo de desacidificação por adsorção, tomaram-se como alimentação várias frações destiladas com elevado índice de acidz e dentro da faixa de temperatura dos derivados de petróleo, são elas: fração destilada na faixa de temperatura de 40-175°C (correspondente a gasolina); fração destilada na faixa de temperatura de 175-235°C (correspondente ao querosene); fração destilada na faixa de temperatura de 235-305°C (correspondente ao diesel leve) e fração destilada na faixa de temperatura de 305-400°C (correspondente ao diesel pesado).

6.4.4.2 Efeito dos adsorventes

Com o objetivo de avaliar o efeito dos adsorventes sobre o processo de desacidificação por adsorção, foram selecionados seis adsorventes, os quais estão dispostos na Tabela 6.2.

6.4.4.3 Efeito do teor de ácidos graxos livres na alimentação

Com o objetivo de avaliar o efeito do teor de ácidos graxos livres presentes na alimentação sobre o processo de desacidificação por adsorção, foram selecionadas várias frações destiladas com diferentes números de ácidos totais, ou seja, diferentes teores de ácidos graxos livres. A seleção destas frações destiladas é muito importante na obtenção de isotermas de adsorção, o qual é um dos objetivos deste estudo.

6.4.4.4 Efeito da porcentagem de adsorvente

Para investigação do processo de desacidificação das frações destiladas por adsorção foi utilizada diferentes porcentagens de adsorventes: 0,5, 1, 1,5, 2 e 5% de adsorventes em relação a massa de alimentação.

6.4.4.5 Efeito da temperatura de ativação

Como a lama vermelha foi ativada termicamente em duas temperaturas diferentes (400 e 600°C), avaliou-se também o efeito da temperatura de ativação da lama vermelha sobre a desacidificação das frações destiladas.

6.4.4.6 Efeito da concentração da solução de ativação química

Como a lama vermelha foi ativada quimicamente com soluções contendo diferentes concentrações de HCl (0,25, 1 e 2M), avaliou-se o efeito desta variável sobre a desacidificação das frações destiladas.

6.4.4.7 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção de ácidos graxos livres é representada pela quantidade relativa de ácidos graxos livres adsorvidos com o tempo. A partir dos dados da cinética é possível obter o tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção dos ácidos graxos livres.

Os experimentos de cinética de adsorção de ácidos graxos livres presentes em frações destiladas com diferentes números de ácidos totais (NAT) foram realizados em tanques agitados da seguinte forma: em frascos Erlenmeyers de 250 mL fechados, a temperatura controlada e pré-determinada contendo em torno de 10 g de alimentação (frações destiladas) adicionou-se a quantidade de adsorvente requerida e pré-estabelecida para cada corrida de experimentos. Em seguida, os frascos foram submetidos à agitação orbital constante (160 rpm) em uma mesa agitadora e temperatura ambiente ($27 \pm 0,5^\circ\text{C}$) por um período de 60 min. Posteriormente, em tempos predeterminados, os frascos foram retirados da mesa agitadora e o conteúdo foi imediatamente filtrado através de papel filtro Whatman nº 1. A fase líquida (filtrado) foi submetida a análise e o número de ácidos totais foi determinado por titulação conforme o método padrão ASTM D974.

A quantidade de AGL adsorvidos foi determinada pela diferença entre o número de ácidos totais inicial e final, em que a quantidade em massa de ácidos graxos livres adsorvidos por grama de adsorvente, q_t , é obtida pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{\left(\frac{(NAT_0 - NAT_f) \times \overline{PM}_{AGL}}{56} \right) \times m_{DF}}{m_{ADS}} \quad \text{Equação 6. 7}$$

onde, NAT_0 e NAT_f são os números de ácidos totais da fração destilada antes e depois da adsorção, respectivamente, m_{FD} é a massa de fração destilada utilizada, m_{ADS} é massa de adsorvente empregada em cada corrida dos experimentos e $\overline{PM}_{AGL}$ é o peso molecular médio referente aos ácidos graxos livres presentes nas frações destiladas.

Para quantificar a quantidade em massa de ácidos graxos adsorvidos por grama de adsorvente empregado, foi considerado que todas as frações destiladas empregadas no presente trabalho são constituídas pela seguinte mistura de ácidos graxos: ácido capríco, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico. Essa mistura de ácidos foi considerada em função dos resultados obtidos por GC-MS para várias frações destiladas de PLO. De acordo com tais resultados os referidos ácidos são os ácidos carboxílicos que estão presentes em todas as frações destiladas analisadas e em quantidades relativamente grandes quando comparados a outros ácidos.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

6.5.1.1 Microscopia eletrônica

6.5.1.1.1 Alumina ativada

A Figura 6.6 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a alumina ativada a 450°C, onde se verifica que o adsorvente produzido apresenta características próprias da alumina e, que é caracterizada por aglomerados de partículas com morfologia trapezoidal-tetraedral e por uma superfície relativamente regular e homogênea.

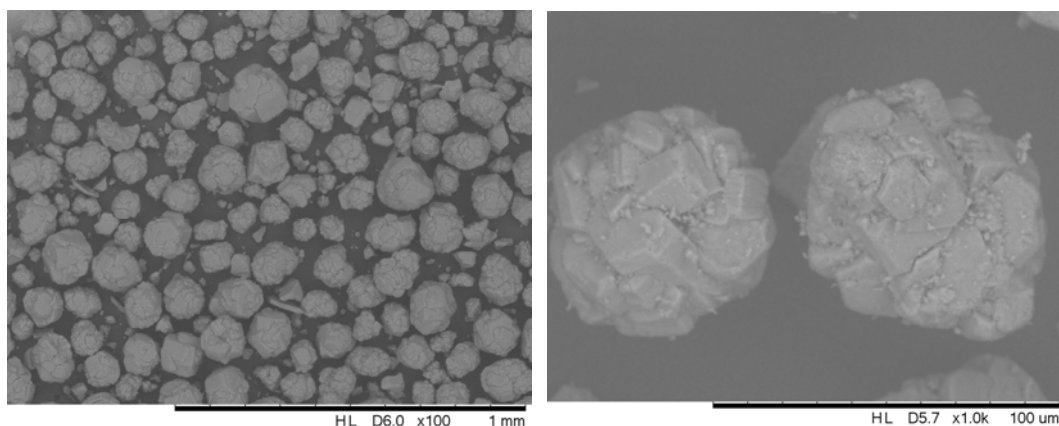


Figura 6. 6 – Microscopia eletrônica de varredura para alumina ativada a 450°C.

6.5.1.1.2 Lama vermelha

As Figuras 6.7 a 6.11 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha seca (sem qualquer tipo de ativação), lama vermelha ativada termicamente a 400 e 600°C e para a lama vermelha ativada quimicamente com 0,25 e 2 M HCl. Baseado na análise das referidas figuras, verificou-se que todas as amostras de lama vermelha consistem na formação de aglomerados de partículas. Esses resultados estão de acordo com aqueles que foram obtidos por Garcia (2012), a qual relata também que a estrutura superficial irregular somada a presença de fases

higroscópicas podem ser alguns dos principais fatores relacionados a elevada capacidade da lama vermelha em remover água do ambiente. As figuras também mostram que as ativações térmica e química não promoveu nenhuma alteração visual na morfologia das amostras de lama vermelha, estando condizente com os resultados obtidos por Resende (2013).

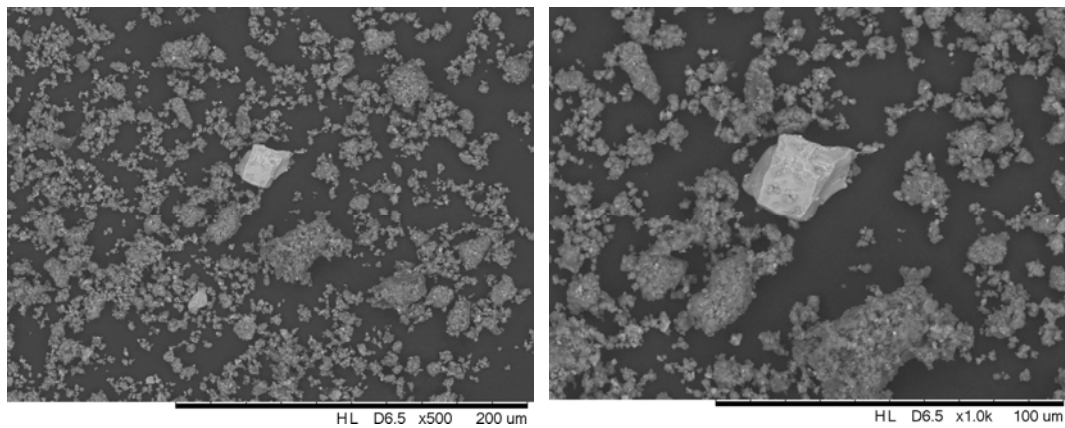


Figura 6. 7 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha seca.

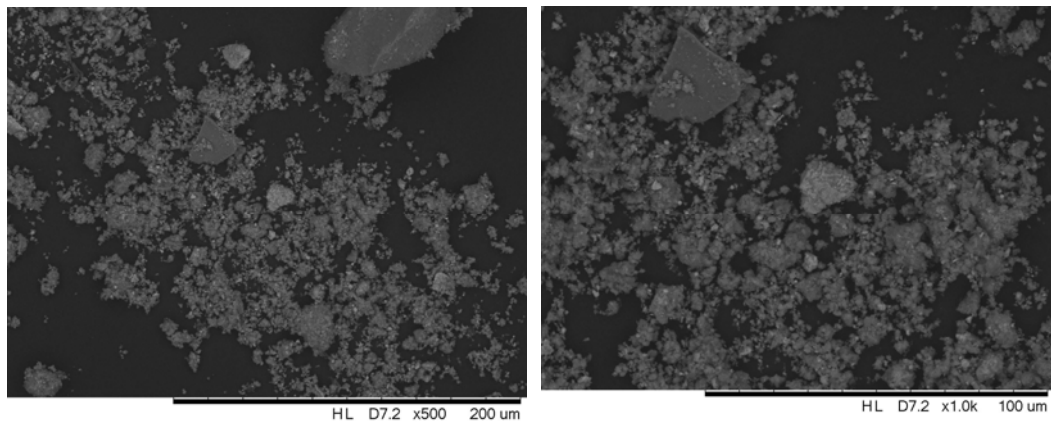


Figura 6. 8 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada termicamente a 400°C.

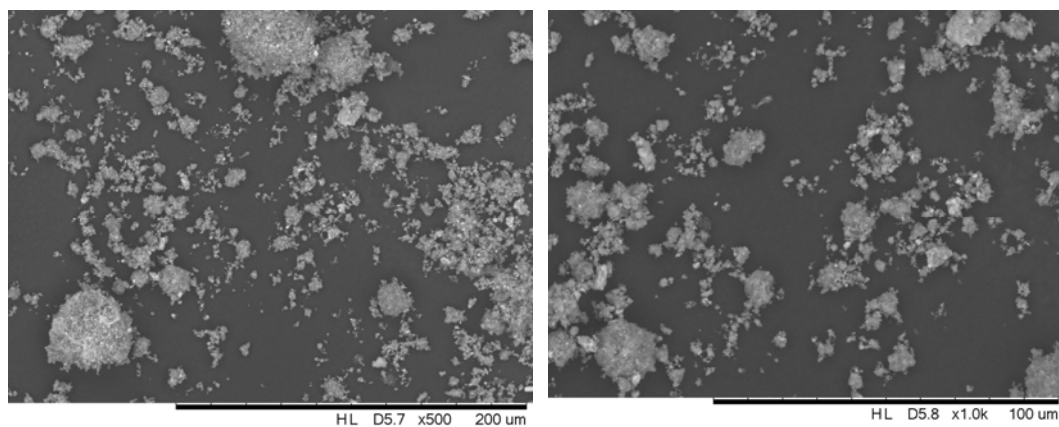


Figura 6. 9 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada termicamente a 600°C.

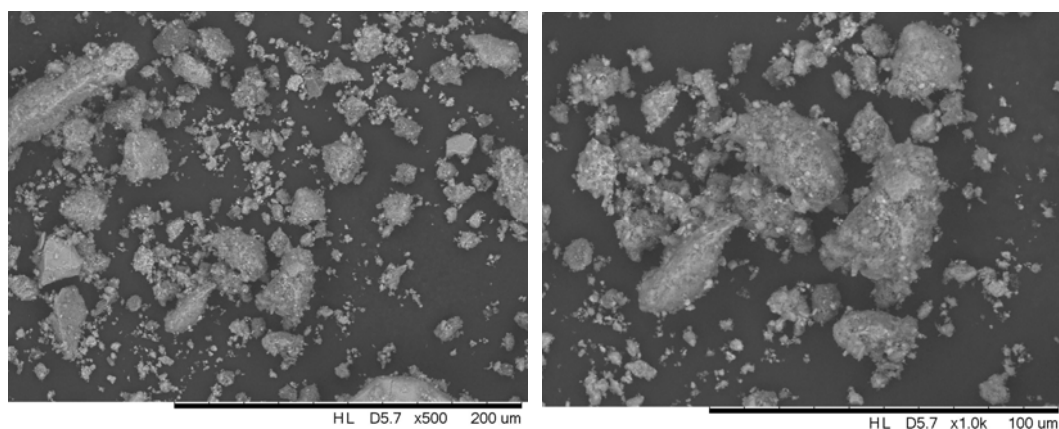


Figura 6. 10 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.

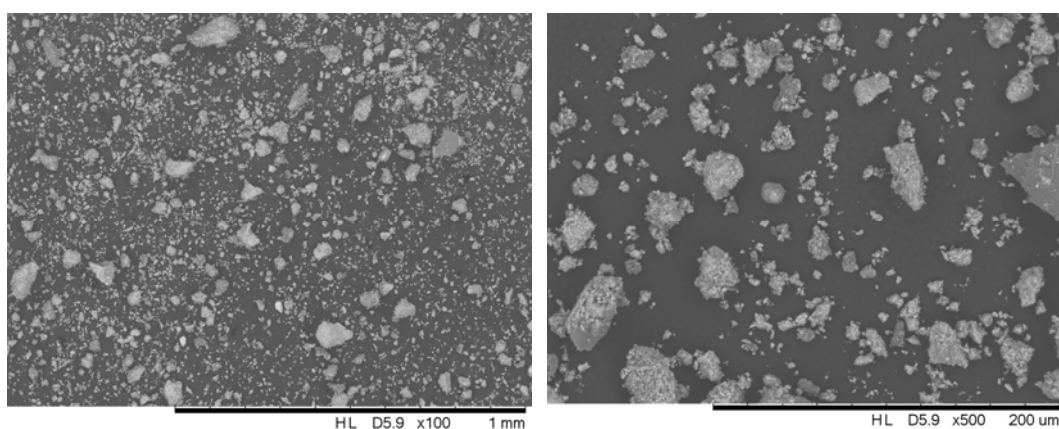


Figura 6. 11 – Microscopia eletrônica de varredura para a lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.

6.5.1.2 Análise textural

A Tabela 6.3 apresenta os resultados da análise textural realizada para os adsorventes empregados no presente trabalho.

De acordo com a Tabela 6.3, notou-se que a ativação térmica do sólido hidróxido de alumínio promoveu um aumento na área superficial da alumina ativada a 450°C quando comparada com o material sólido de partida. Dentre todos os adsorventes preparados e empregados no presente trabalho, a alumina ativada a 450°C é o adsorvente que apresenta a maior área superficial específica.

Tabela 6.3 – Propriedades texturais dos adsorventes.

	Área específica (BET)	Volume de mesoporos (BJH dessorção)	Diâmetro médio de poros (BJH dessorção)
	m ² /g	cm ³ /g	Å
Hidróxido de alumínio	79.2749	0.234800	77.248
Alumina ativada (450°C)	95.8562	0.281235	78.218
LV seca	29.7024	0.075554	78.099
LV ativada (400°C)	35.2450	0.060928	58.565
LV ativada (600°C)	16.0152	0.037911	68.464
LV ativada (0,25M HCl)	84.3290	0.120262	65.597
LV ativada (1M HCl)	45.9749	0.093173	79.569
LV ativada (2M HCl)	43.1754	0.096185	89.011

A Tabela 6.3 informa que a área superficial da lam vermelha seca, isto é, sem qualquer tipo de ativação é igual 29,7024 m²/g. Sushil & Batra (2008) relatam que a área BET da lama vermelha geralmente é na faixa de 20 a 30 m²/g., portanto, o resultado apresentada para a referida lama vermelha está coerente com os dados relatados na literatura.

Na Tabela 6.3, tem-se evolução da área superficial específica à medida que se eleva a temperatura de ativação para a lama vermelha. Através da referida tabela é possível constatar que ao ativar a 400°C a área superficial específica aumenta quando comparada com a lama seca. No entanto, ao submeter a lama ativada uma temperatura de ativação igual a 600°C o valor da área superficial reduz para um valor inferior ao da

ao da lama vermelha seca. Liu *et al.*, (2013) realizaram a ativação térmica de lama vermelha em várias temperaturas (100-1000°C) e, constataram que o maior valor de área superficial é alcançado a 400°C. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho estão condizentes com a literatura.

De acordo com Garcia (2012) o aumento da área pode ser devido a liberação da estrutura zeolítica presente na lama vermelha. Soma-se ainda o fato de que a água contida no interior dos poros da zeolita só pode ser evaporada acima de 200°C. O contínuo aumento da temperatura resultará na eliminação de moléculas de água que estão localizadas nos poros mais internos.

Segundo Garcia (2012), a eliminação total de água zeolítica presente na lama vermelha seca ocorre a 400°C, resultando na total liberação dos poros em relação as zeolitas. Esse fato indica que nessa condição, atinge-se a maior área possível para a referida estrutura. Temperaturas acima de 400°C, leva ao crescimento das partículas, o que resulta na diminuição da área que compõe a superfície da lama vermelha. Portanto, isso justifica o fato da área superficial específica da lama vermelha reduzir quando ativada a 600°C.

Em relação ao efeito da ativação química, verificou-se que o aumento da concentração da solução ácida (HCl aquoso) influencia negativamente a evolução da área superficial específica da lama vermelha, uma vez que quanto maior a concentração menor é a área (Tabela 6.3). Apesar desse resultado, observa-se que houve um aumento significativo na área BET para aquela lama vermelha que foi ativada quimicamente com 0,25 M HCl, possivelmente pela eliminação de impurezas minerais como Na e Ca dispersos na superfície e pela desobstrução de poros e cavidades.

Alguns autores como Prado *et al.* (2012) relatam que a ativação química com ácidos, de forma geral, propiciam o aumento da área específica do sólido, devido à desorganização da estrutura, bem como à eliminação de diversas impurezas minerais e criação de sítios vazios.

O diâmetro dos poros observados para a lama vermelha sem tratamento e para as lamas ativadas são superiores a 20Å, indicando que os referidos adsorventes são caracterizados por partículas mesoporos. De acordo com Resende (2013) O elevado aumento na área superficial observado para a lama vermelha ativada com 1 M HCl, bem como o aumento no volume de poros, sugere mudanças na estrutura da lama vermelha, proporcionadas pelo tratamento com ácido.

Diante de tudo que foi exposto sobre a evolução da área superficial específica dos adsorventes em relação as ativações térmicas e químicas, é possível concluir que a ativação química com 0,25 M HCl foi a melhor técnica para promover o aumento da área superficial da lama vermelha. O efeito desse processo de ativação foi tão positivo que o valor da área superficial ($84,3290 \text{ m}^2/\text{g}$) se aproximou bastante do valor da alumina ativada que foi de $95,8562 \text{ m}^2/\text{g}$, a qual é um adsorvente comercial. Isso indica que a lama vermelha apresenta propriedades texturais interessantes para ser aplicada como adsorvente de ácidos graxos livres.

6.5.2 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

6.5.2.1 Alumina ativada

A Figura 6.12 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em alumina ativada realizados com três concentrações iniciais (1,55, 17,35 e 19, 65 mg KOH/g) de ácidos presentes em frações destiladas de PLO na faixa de diesel pesado.

A análise da Figura 6.12 mostrou que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio na alumina ativada foi semelhante para as três concentrações iniciais de ácidos graxos livres (dada pelo número de ácidos totais) presentes nas frações destiladas, sendo necessário em média 30 min para alcançar o equilíbrio. Em contrapartida, a capacidade de adsorção no equilíbrio foi influenciada pela concentração de ácidos graxos livres iniciais estudados. Um incremento no número de ácidos graxos livres da alimentação resultou no aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio. Isso indica que a concentração de ácidos é uma característica importante no mecanismo de adsorção destes. De acordo com Asheh *et al.* (2003) a capacidade de adsorção dos adsorventes aumenta com a concentração inicial dos adsorvatos, devido a um aumento na força motriz, que permite que mais moléculas de ácidos carboxílicos passem da fase líquida para a superfície do adsorvente, superando assim toda resistência à transferência de massa existente entre as fases.

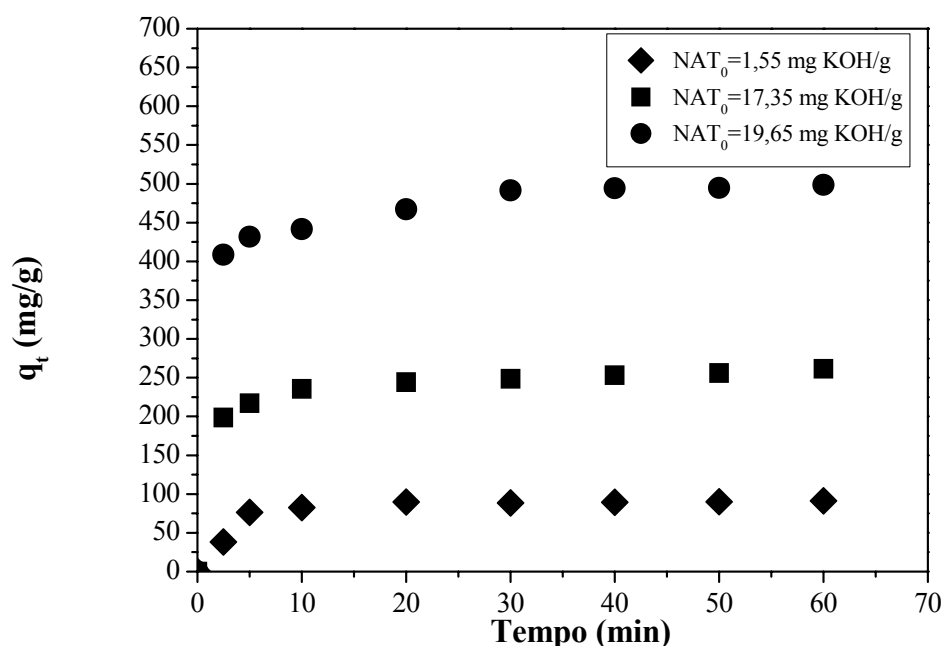


Figura 6. 12 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel pesado com alumina ativada como adsorvente: *efeito da concentração inicial de AGL.*

Comportamentos semelhantes em relação ao efeito da concentração inicial no processo de adsorção em outros adsorventes foram relatados na literatura por Aksu & Kabasakal (2004), Asheh *et al.* (2003), Chiang *et al.* (1999); Kim *et al.* (1996) e Tahir & Rauf (2004).

A capacidade de adsorção experimental de ácidos graxos livres em alumina ativada foi em torno de 75 mg/g quando se empregou uma fração destilada com índice de acidez igual a 1,55 mg KOH/g, de 250 mg/g quando se empregou uma fração destilada com índice de acidez igual a 17,35 mg KOH/g e de 500 mg/g quando se empregou uma fração destilada com índice de acidez igual a 19,65 mg KOH/g.

A Tabela 6.4 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as três concentrações iniciais de AGL em alumina ativada.

Os gráficos dos dados experimentais e os respectivos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem que deram origem a Tabela 6.4, bem como as outras tabelas de parâmetros cinéticos descritas nas próximas seções, são apresentados no Anexo D.

Tabela 6. 4 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: alumina ativada).

Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-primeira ordem				R ²
	q _e (exp) (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (calc) (mg/g)		
1,55	91,3266	0,0763	32,8768		0,72402
17,35	261,4756	0,0600	84,1066		0,78443
19,65	498,5272	0,0855	160,7015		0,86304

Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-segunda ordem				
	q _e (exp) (mg/g)	K ₂ (g/mg,min)	q _e (calc) (mg/g)	h _i (mg/g,min)	R ²
1,55	91,3266	0,0075	93,1099	65,1890	0,99778
17,35	261,4756	0,0041	261,7801	282,4859	0,99923
19,65	498,5272	0,0026	502,5126	649,3506	0,99951

De acordo com a Tabela 6.4, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R² que variaram de 0,724 a 0,863, indicando que a equação ajustada pelo referido modelo não representa bem os dados experimentais. Em contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentara valores de R² elevados, maiores que 0,900, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais. Isto sugere que a adsorção de ácidos graxos livres em alumina ativada envolve quimissorção.

6.5.2.2 Lama vermelha ativada a 400°C

A Figura 6.13 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em lama vermelha ativada a 400°C realizados com duas concentrações iniciais (1,59 e 33,67 mg KOH/g) de ácidos presentes em frações destiladas de PLO na faixa do diesel leve.

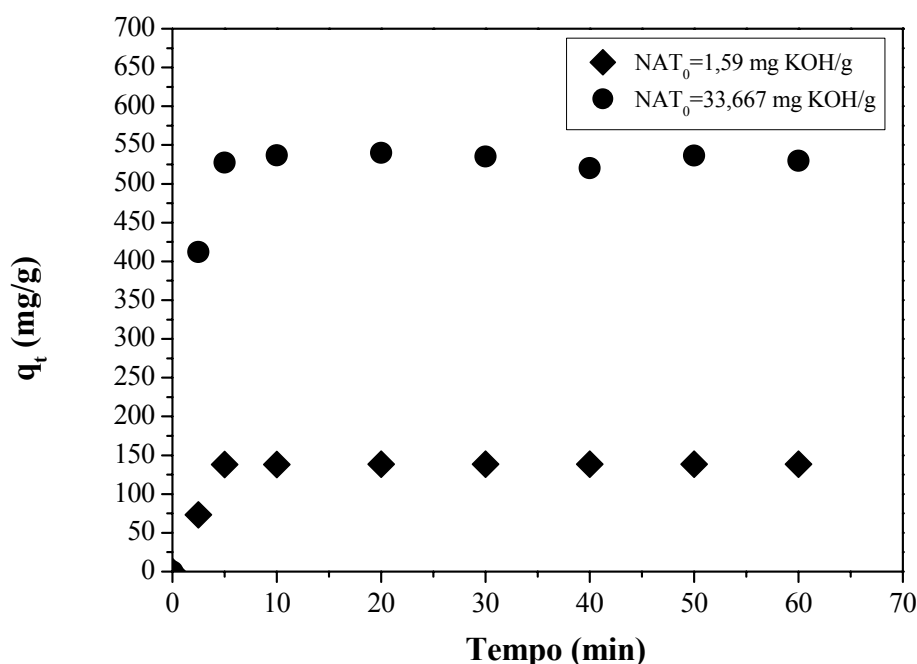


Figura 6. 13 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel leve com lama vermelha ativada termicamente a 400°C como adsorvente: *efeito da concentração inicial de AGL.*

De acordo com a Figura 6.13, verificou-se que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio em lama vermelha ativada termicamente a 400°C foi semelhante para as duas concentrações iniciais de ácidos graxos livres (dada pelo número de ácidos totais) presentes nas frações destiladas de diesel leve. Apesar dos dados cinéticos referente à fração destilada na faixa do diesel com índice de acidez igual a 33,67 mg KOH/g não se apresentar bem definidos ou constantes após certo tempo de adsorção, pode-se dizer que é necessário em média 10 min para alcançar o equilíbrio.

Assim como foi observado para os dados cinéticos de adsorção para a alumina ativada, verificou-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio em lama vermelha ativada termicamente a 400°C foi influenciada pela concentração de ácidos graxos livres iniciais estudados no presente trabalho. Um incremento no número de ácidos graxos livres da alimentação resultou no aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio, indicando que a concentração inicial de ácidos é uma característica importante no mecanismo de adsorção destes em lama vermelha ativada termicamente a 400°C. De acordo com Asheh *et al.* (2003) a capacidade de adsorção dos adsorventes aumenta com a concentração inicial dos adsorvatos, devido a um aumento na força

motriz, que permite que mais moléculas de ácidos carboxílicos passem da fase líquida para a superfície do adsorvente, superando assim toda resistência à transferência de massa existente entre as fases.

Comportamentos semelhantes em relação ao efeito da concentração inicial no processo de adsorção em outros adsorventes foram relatados na literatura por Aksu e Kabasakal (2004), Asheh *et al.* (2003), Chiang *et al.* (1999); Kim *et al.* (1996) e Tahir e Rauf (2004).

A capacidade de adsorção experimental de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 400°C foi em torno de 140 mg/g quando se empregou uma fração destilada com índice de acidez igual a 1,59 mg KOH/g e de 525 mg/g quando se empregou uma fração destilada com índice de acidez igual a 33,67 mg KOH/g.

Se compararmos a capacidade de adsorção (140 mg/g) da lama vermelha ativada termicamente a 400°C para a fração destilada na faixa do diesel leve com índice de acidez igual a 1,59 mg KOH/g com a capacidade de adsorção (20 mg/g) da alumina ativada para a fração destilada na faixa de diesel pesado com índice de acidez igual a 1,55 mg KOH/g, verificou-se que a lama vermelha ativada termicamente a 400°C apresentou maior capacidade de adsorção. Portanto, como os valores de índice de acidez das duas frações destiladas são muito semelhantes, o fato da lama vermelha ativada termicamente ter maior capacidade de adsorção do que a alumina ativada pode ter sido influenciada por duas questões principais: as características (tamanho de partícula, porosidade, tamanho de poro, etc.) pertinentes ao adsorvente e as características da alimentação (fração destilada), pois a transferência de massa depende da molécula em questão, ou seja, da sua difusividade. O primeiro pode ser confirmado através da caracterização dos dois adsorventes investigados. O segundo pode ser confirmado pelo conhecimento das moléculas que compõem o sistema multicomponente, que neste caso são as frações destiladas na faixa do diesel leve e do diesel pesado.

A partir da análise cromatográfica realizada para as frações destiladas do PLO apresentada e discutida na Seção de Fracionamento do PLO, sabe-se que a fração destilada na faixa do diesel pesado apresenta ácidos graxos livres com cadeia carbônica maior do que a fração destilada na faixa de diesel leve. Portanto, a capacidade de adsorção dos AGL é influenciada pelo tipo de fração destilada, uma vez que cada fração destilada é caracterizada por hidrocarbonetos e compostos oxigenados (principalmente, ácidos carboxílicos) que aumentam em tamanho de cadeia carbônica à medida que a

faixa de temperatura se eleva. Este comportamento foi observado por Silva *et al.* (2013), em que estes autores verificaram que amostras modelos de frações destiladas de petróleo contendo ácidos carboxílicos mais simples e mais leve apresentam maiores capacidades de adsorção por argila comercial, resultando em valores de coeficiente de transferência de massa mais elevados. Além disso, de acordo com os referidos autores, o coeficiente de transferência de massa diminui à medida que aumenta a massa molecular do ácido.

A Tabela 6.5 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as duas concentrações iniciais de AGL em lama vermelha ativada termicamente a 400°C.

A partir da Tabela 6.5, verificou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R^2 igual a 0,603 para a fração destilada com concentração igual a 1,59 mg KOH/g e R^2 igual a 0,907 para a fração destilada com concentração igual a 33,67 mg KOH/g, indicando que a equação ajustada pelo referido modelo representa em mais de 90% os dados experimentais deste último. Porém, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentara valores de R^2 maiores que 0,900 para ambas as concentrações, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais obtidos.

Tabela 6. 5 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: lama vermelha ativada termicamente a 400°C).

Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-primeira ordem				R^2
	q_e (exp) (mg/g)	K_1 (min^{-1})	q_e (calc) (mg/g)		
1,59	138,4875	0,6385	100,4199		0,60312
33,67	539,9592	0,5216	399,7191		0,90774
Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-segunda ordem				
	q_e (exp) (mg/g)	K_2 (g/mg,min)	q_e (calc) (mg/g)	h_i (mg/g,min)	R^2
1,59	138,4875	0,0126	140,2525	246,9136	0,99885
33,67	539,9592	0,0157	531,9149	4434,4718	0,99953

Ao compararmos o valor de coeficiente de transferência de massa obtidos para a fração destilada na faixa de diesel leve com 1,59 mg KOH/g em lama vermelha ativada termicamente a 400°C com os valor de coeficiente de transferência de massa obtidos para a fração destilada na faixa de diesel pesado com 1,55 mg KOH/g em alumina ativada, os quais são, respectivamente, $0,6385 \text{ min}^{-1}$ e $0,0763 \text{ min}^{-1}$, observou-se que a lama vermelha ativada apresenta um valor mais elevado, confirmando o que foi constatado anteriormente em relação a maior capacidade de adsorção do referido adsorvente e o que foi constatado por Silva *et al.* (2013). Poling, Prausnitz & O'Connell (2000) relatam que a difusão tende a ser mais lenta para moléculas maiores. Portanto, o comportamento observado está de acordo com o relatado na literatura.

6.5.2.3 Lama vermelha ativada a 600°C

A Figura 6.14 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em lama vermelha ativada a 600°C realizados com duas concentrações iniciais (1,59 e 84,40 mg KOH/g) de ácidos presentes em frações destiladas de PLO na faixa do diesel leve.

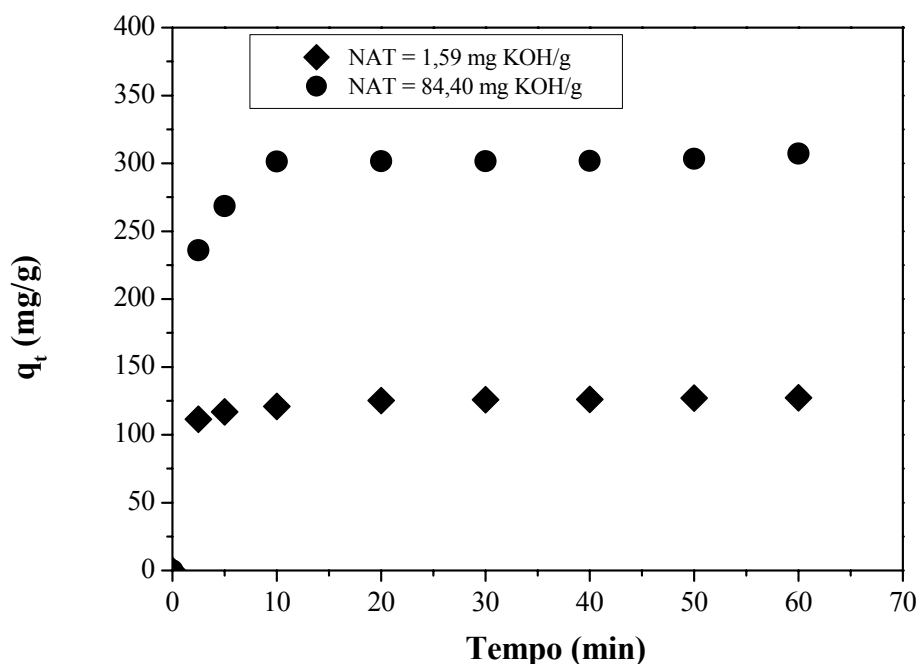


Figura 6. 14 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa de diesel leve com lama vermelha ativada termicamente a 600°C como adsorvente: *efeito da concentração inicial de AGL.*

A Figura 6.14 mostra que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio na lama vermelha ativada termicamente a 600°C foi o mesmo para as duas concentrações iniciais de ácidos graxos livres (dada pelo número de ácidos totais) presentes nas frações destiladas na faixa de diesel leve, sendo necessário em média 10 min e 20 min para que as amostras de fração destilada com 1,59 e 84,4 mg KOH/g passam alcançar o equilíbrio, respectivamente.

A capacidade de adsorção no equilíbrio mais uma vez foi influenciada pela concentração de ácidos graxos livres iniciais, em que se verificou que um aumento no valor do índice de acidez da alimentação de 1,59 para 84,4 mg KOH/g, resultou no aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio. Comportamentos semelhantes em relação ao efeito da concentração inicial no processo de adsorção em outros adsorventes foram relatados na literatura por Aksu e Kabasakal (2004), Asheh *et al.* (2003), Chiang *et al.* (1999); Kim *et al.* (1996), Silva *et al.* (2013) e Tahir e Rauf (2004).

A capacidade de adsorção experimental de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 600°C foi de aproximadamente 120 mg/g para a fração destilada com índice de acidez igual a 1,59 mg KOH/g e de aproximadamente 300 mg/g para a fração destilada com índice de acidez igual a 84,40 mg KOH/g. Em relação a adsorção realizada com a fração destilada com menor concentração de ácidos, verificou-se também que a capacidade de adsorção da lama vermelha ativada termicamente a 600°C foi levemente menor do que a ativada termicamente a 400°C para a mesma fração e mesma concentração de ácidos, indicando que a lama vermelha ativada termicamente a 600°C apresenta características como adsorvente inferiores quando comparada com a lama vermelha ativada termicamente a 400°C. De fato isso foi constatado pelos resultados de análise textural dos adsorvente, onde se verificou que a lama vermelha ativada a 600°C apresenta área superficial inferior a da lama vermelha ativada a 400°C, justificando dessa forma a sua menor capacidade de adsorção. Além disso, a capacidade de adsorção para a fração destilada com maior concentração de ácidos em lama vermelha ativada termicamente a 600°C foi inferior à capacidade de adsorção para a mesma fração destilada, porém com índice de acidez igual a 33,67 mg KOH/g em lama vermelha ativada termicamente a 400°C, o qual foi em torno de 525 mg/g.

A Tabela 6.6 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as duas concentrações iniciais de AGL em lama vermelha ativada termicamente a 600°C.

Tabela 6. 6 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes concentrações inicial de AGL (adsorvente: lama vermelha ativada termicamente a 600°C).

Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-primeira ordem				R ²
	q _e (exp) (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (calc) (mg/g)		
1,59	127,2400	0,0891	26,2894		0,79762
84,40	307,2286	0,0669	58,0524		0,53732
Concentrações (mg KOH/g)	Pseudo-segunda ordem				
	q _e (exp) (mg/g)	K ₂ (g/mg,min)	q _e (calc) (mg/g)	h _i (mg/g,min)	R ²
1,59	127,2400	0,0214	127,7139	349,6503	0,99993
84,40	307,2286	0,0030	307,6923	666,6667	0,99977

A partir da Tabela 6.6, observou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R² inferiores a 0,900 para ambas as coconcentrações estudadas, indicando que a equação ajustada pelo referido modelo não representa bem os dados experimentais obtidos através da adsorção de AGL presentes em frações destiladas em lama vermelha ativada termicamente a 600°C. Porém, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentara valores de R² maiores que 0,900 para ambas as concentrações, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais obtidos.

Ao compararmos os valores de coeficiente de transferência de massa obtidos para a fração destilada na faixa de diesel leve de 1,59 mg KOH/g em lama vermelha ativada termicamente a 400 e 600°C, os quais são, respectivamente, 0,6385 min⁻¹ e 0,0891 min⁻¹, foi possível observar que a lama vermelha ativada a 400°C apresenta um valor mais elevado, indicando que a lama vermelha ativada a 400°C apresenta propriedades físico-químicas, principalmente, área superficial específica, que favorecem a adsorção, melhores do que a lama vermelha ativada a 600°C. Antunes, Conceição e Navarro (2011) determinaram a área superficial específica de lama vermelha ativada em diferentes temperaturas, inclusive a área superficial específica da lama vermelha ativada a 400 e 600°C, obtendo valores iguais a 39,06 e 27,27 m²/g, respectivamente. De acordo com Garcia (2012) a 400°C há a total eliminação de água zeolítica para as amostras de lama vermelha seca e, nesta temperatura a total liberação dos poros da estrutura

zeolítica da lama vermelha indica o alcance da maior área que pode ser atingida por esta estrutura. O aumento da temperatura leva ao crescimento das partículas, resultando na diminuição da área que compõe a superfície da lama vermelha. Portanto, esse fato justifica os valores encontrados para a capacidade de adsorção e coeficiente de transferência de massa da lama vermelha ativada a 400°C, os quais são maiores do que aqueles obtidos para a lama vermelha ativada a 600°C.

6.5.2.4 Lama vermelha ativada com 0,25M HCl

A Figura 6.15 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25 M HCl em diferentes porcentagens (0,5, 1,0, 1,5 e 2%) e realizados com frações destiladas de PLO na faixa da gasolina com 4 mg de KOH/g.

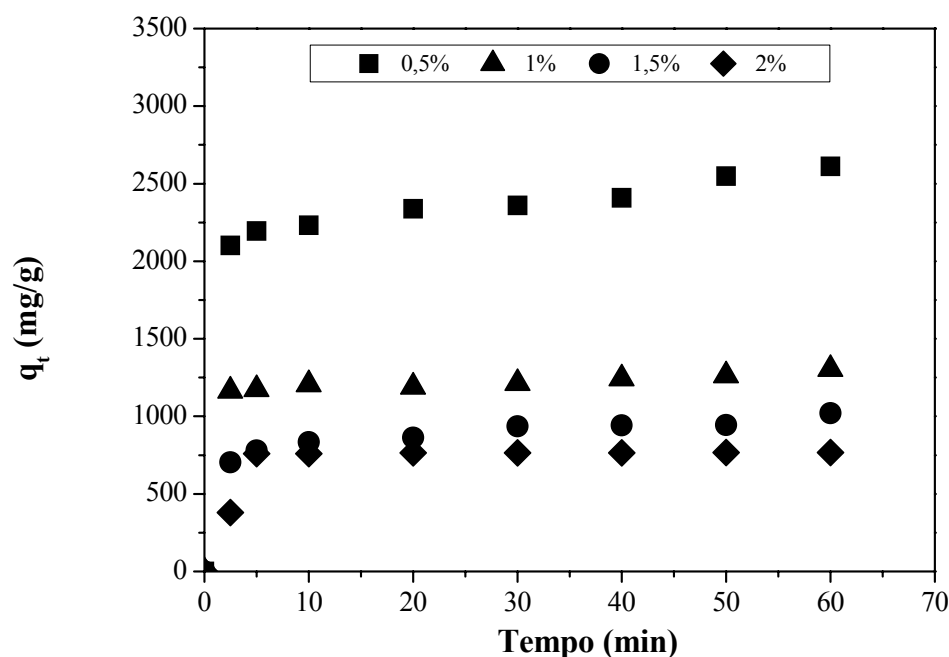


Figura 6. 15 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl como adsorvente: *efeito da porcentagem de adsorvente.*

A partir da análise da Figura 6.15, observou-se que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl foi semelhante para os dados cinéticos obtidos com três porcentagens de adsorvente (1, 1,5

e 2,0%), sendo necessário em média 20 min para alcançar o equilíbrio. No entanto, não foi observado um tempo de equilíbrio para os dados cinéticos obtidos com 0,5% de adsorvente, em que no período de 60 min tem-se um aumento gradativo dos valores de q_t , indicando que no referido período não houve saturação do adsorvente e que é necessário um estudo cinético considerando um período de tempo maior.

Em relação à capacidade de adsorção, verificou-se que este parâmetro foi influenciado pelas porcentagens de adsorvente investigados no presente trabalho. Ao aumentar a porcentagem de adsorvente, nota-se uma redução nos valores referente à capacidade de adsorção no equilíbrio. Isso indica que a porcentagem de adsorvente é uma característica importante no mecanismo de adsorção destes. Amaral (2013) explica este comportamento relatando que, embora, uma quantidade maior de sítios ativos, por parte do adsorvente, esteja disponível com o aumento da porcentagem de adsorvente em relação à massa de alimentação, a área específica (área por unidade de massa) não é alterada. Portanto, o melhor resultado no que tange a capacidade de adsorção foi alcançado quando se utilizou 0,5% de lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M. Comportamento semelhante em relação ao efeito da porcentagem de adsorvente no processo de adsorção foi relatado por Amaral (2013).

A capacidade de adsorção experimental de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl foi em torno de 1250 mg/g para 1% de adsorvente, de 900 mg/g para 1,5% de adsorvente e de 750 mg/g para 2% de adsorvente. Todas as capacidades de adsorção referente aos dados cinéticos de adsorção de AGL presentes na fração destilada na faixa da gasolina em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl foram superiores aos valores encontrados para a alumina ativada e para a lama vermelha ativada termicamente a 400 e 600°C. Isso indica que a ativação química da lama vermelha foi um método eficiente para aumentar a capacidade adsorptiva do material usado como adsorvente. De fato a análise textural mostrou que a área superficial do referido adsorvente é superior às áreas das outras lamas vermelhas, ficando atrás somente da alumina ativada a 450°C.

A Tabela 6.7 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as quatro porcentagens de lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.

A partir da Tabela 6.7, observou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R^2 inferiores a 0,900 para os dados cinéticos obtidos através do emprego das quatro porcentagens de adsorvente, indicando mais uma vez que a equação

ajustada pelo referido modelo não representa bem os dados experimentais obtidos através da adsorção de AGL presentes em frações destiladas em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl. No entanto, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentara valores de R^2 maiores que 0,900 para todas as quatro porcentagens de adsorvente, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% os dados experimentais obtidos, semelhante aos valores de R^2 encontrados para a alumina ativada, a lama vermelha ativada termicamente a 400 e 600°C.

Tabela 6. 7 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl).

Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-primeira ordem				R^2
	q_e (exp) (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (calc) (mg/g)		
0,5	2611,1537	0,0476	872,7905		0,68024
1,0	1303,0062	0,0406	276,7897		0,45663
1,5	1021,1287	0,0408	404,5573		0,70295
2,0	767,3193	0,1136	97,2120		0,61839

Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-segunda ordem				
	q_e (exp) (mg/g)	K_2 (g/mg,min)	q_e (calc) (mg/g)	h_i (mg/g,min)	R^2
0,5	2611,1537	0,0003	2585,3020	2094,1751	0,99645
1,0	1303,0062	0,0011	1286,8589	1770,1872	0,99836
1,5	1021,1287	0,0006	1002,4399	628,9308	0,99524
2,0	767,3193	0,0019	781,2500	1129,7150	0,99855

6.5.2.5 Lama vermelha ativada com 1M HCl

A Figura 6.16 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl em diferentes porcentagens (0,5, 1,0, 1,5 e 2%) e realizados com frações destiladas de PLO na faixa da gasolina com índice de acidez igual a 4 mg KOH/g.

A partir dos resultados apresentados na Figura 6.17, observou-se que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio em lama vermelha ativada quimicamente com 1M

HCl foi semelhante para os dados cinéticos obtidos com três porcentagens de adsorvente (1, 1,5 e 2,0%), sendo necessário em média 20 min para alcançar o equilíbrio. No entanto, não foi observado um tempo de equilíbrio para os dados cinéticos obtidos com 0,5% de adsorvente. No período de 60 min, tem-se um aumento gradativo dos valores de q_t , indicando que no referido período não houve saturação do adsorvente e que é necessário um estudo cinético considerando um período de tempo maior.

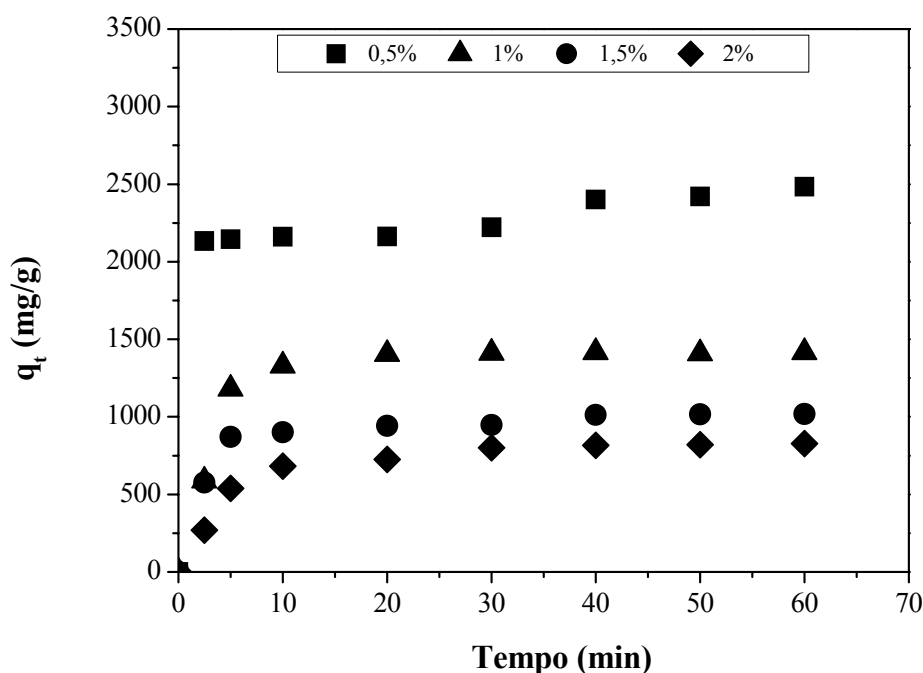


Figura 6. 16 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl como adsorvente: *efeito da porcentagem de adsorvente.*

A Figura 6.16 também mostra que houve um efeito significativo da porcentagem de adsorvente sobre a capacidade de adsorção da lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl, em ao aumentar a porcentagem de adsorvente, nota-se uma redução nos valores referente à capacidade de adsorção no equilíbrio. Amaral (2013) explica este comportamento relatando que, embora, uma quantidade maior de sítios ativos, por parte do adsorvente, esteja disponível com o aumento da porcentagem de adsorvente em relação à massa de alimentação, a área específica (área por unidade de massa) não é alterada. Portanto, o melhor resultado no que tange a capacidade de adsorção foi alcançado quando se utilizou 0,5% de lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M.

Comportamento semelhante em relação ao efeito da porcentagem de adsorvente no processo de adsorção foi relatado por Amaral (2013).

A capacidade de adsorção experimental de AGL em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl foi em torno de 1300 mg/g para 1% de adsorvente, de 850 mg/g para 1,5% de adsorvente e de 750 mg/g para 2% de adsorvente. Além disso, todas as capacidades de adsorção referente aos dados cinéticos de adsorção de AGL presentes na fração destilada na faixa da gasolina em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl foram levemente superiores aos valores encontrados para a lama vermelha ativada quimicamente com 0,5M HCl. Isso indica que a ativação química da lama vermelha foi um método eficiente para aumentar a capacidade adsorviva do adsorvente. Porém, verifica-se que há um incremento relativamente pequeno entre valores de capacidade adsorção referentes à cinética de adsorção em lama vermelha ativada quimicamente com 0,5M e 1M HCl.

A Tabela 6.8 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as quatro porcentagens de lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl. De acordo com a referida tabela, observou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R^2 inferiores a 0,900 para os dados cinéticos obtidos através do emprego 0,5 1,0 e 1,5% de adsorvente, indicando que a equação ajustada pelo referido modelo não representa bem os dados experimentais obtidos para a desacidificação por adsorção das frações destiladas em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl. Situação diferente do que foi constatado para estes dados foi verificado para os dados experimentais obtidos com 2% de adsorvente, onde os valores de R^2 foram superiores a 0,900.

O modelo de pseudo-segunda ordem se comportou de forma semelhante ao que foi encontrado para os outros adsorventes empregados neste estudo, em que os valores de R^2 são superiores a 0,900 para as quatro porcentagens de adsorventes, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais obtidos.

Tabela 6. 8 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl).

Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-primeira ordem				R ²
	q _e (exp) (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (calc) (mg/g)		
0,5	2483,3156	0,0500	757,7047		0,65831
1,0	1415,9153	0,1296	506,9557		0,72991
1,5	1018,8573	0,1074	564,1181		0,89368
2,0	828,4279	0,0907	559,1135		0,96124

Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-segunda ordem				
	q _e (exp) (mg/g)	K ₂ (g/mg,min)	q _e (calc) (mg/g)	h _i (mg/g,min)	R ²
0,5	2483,3156	0,0003	2471,4975	2069,6564	0,99649
1,0	1415,9153	0,0005	1452,2852	1137,7341	0,99758
1,5	1018,8573	0,0007	1035,9549	769,2308	0,99839
2,0	828,4279	0,0004	869,5652	298,5075	0,99502

6.5.2.6 Lama vermelha ativada com 2M HCl

A Figura 6.1 apresenta os resultados referentes aos experimentos de cinética de adsorção em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl em diferentes porcentagens (0,5, 1,0, 1,5 e 2%) e realizados com frações destiladas de PLO na faixa da gasolina com índice de acidez igual a 4 mg KOH/g.

A partir dos resultados apresentados na Figura 6.17, observou-se que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl foi semelhante para os dados cinéticos obtidos com as quatro porcentagens de adsorvente, sendo necessário em média 20 min para alcançar o equilíbrio.

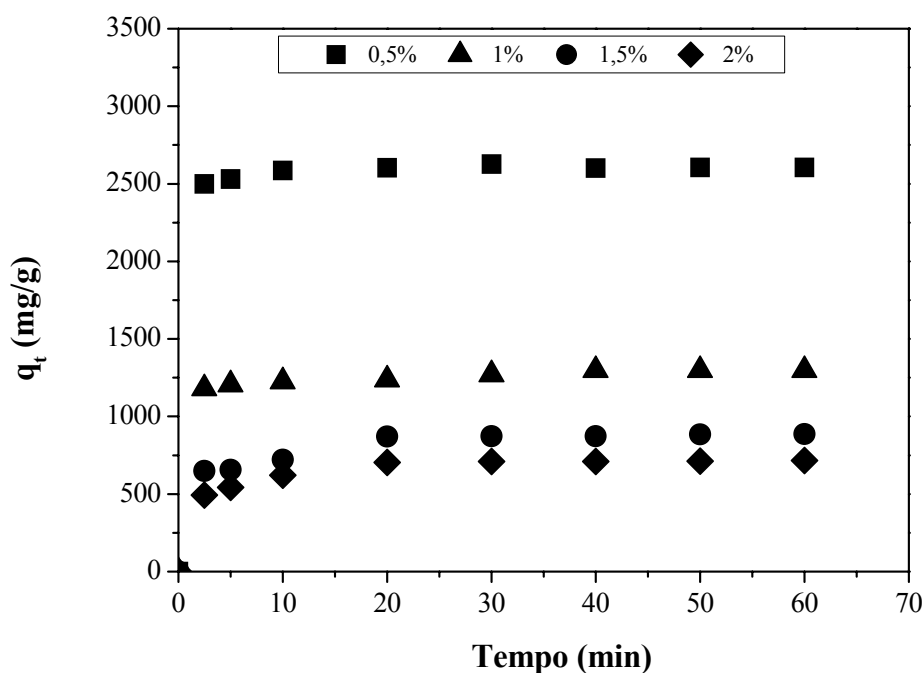


Figura 6. 17 – Cinética de adsorção de AGL a partir de fração destilada na faixa da gasolina com lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl como adsorvente: *efeito da porcentagem de adsorvente.*

A Figura 6.17 mostra que houve um efeito significativo da porcentagem de adsorvente sobre a capacidade de adsorção da lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl, em que ao aumentar a porcentagem de adsorvente, observa-se uma redução nos valores referente à capacidade de adsorção no equilíbrio. Comportamento semelhante foi relatado por Amaral (2013). Este autor explica este comportamento relatando que, embora, uma quantidade maior de sítios ativos, por parte do adsorvente, esteja disponível com o aumento da porcentagem de adsorvente em relação à massa de alimentação, a área específica (área por unidade de massa) não é alterada. Portanto, o melhor resultado no que tange a capacidade de adsorção foi alcançado quando se utilizou 0,5% de lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M, resultando em uma capacidade de adsorção experimental em torno de 2500 mg/g.

Para as outras porcentagens a capacidade de adsorção experimental de AGL em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl foi em torno de 1250 mg/g para 1% de adsorvente, de 825 mg/g para 1,5% de adsorvente e de 650 mg/g para 2% de adsorvente.

A Tabela 6.9 apresenta os resultados de parâmetros cinéticos de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as quatro porcentagens de lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.

Os resultados da Tabela 6.9 mostram que, apesar dos valores de R^2 serem inferiores a 0,900, a equação ajustada pelo modelo de pseudo-primeira ordem representou melhor os dados experimentais obtidos para a desacidificação por adsorção das frações destiladas em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl em comparação aos ajustes realizados pelo mesmo modelo para os outros adsorventes empregados no presente trabalho. O modelo de pseudo-segunda ordem se comportou de forma semelhante ao que foi encontrado para os outros adsorventes empregados neste estudo, em que os valores de R^2 são superiores a 0,900 para as quatro porcentagens de adsorventes, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais obtidos. Portanto, sugerem que a adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl envolve fisissorção quimissorção.

Tabela 6. 9 – Comparação dos parâmetros cinéticos de adsorção referente aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para diferentes porcentagens de adsorvente (adsorvente: lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl).

Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-primeira ordem				R^2
	q_e (exp) (mg/g)	K_1 (min^{-1})	q_e (calc) (mg/g)		
0,5	2605,8142	0,3173	629,3178		0,8355
1,0	1298,3432	0,1324	418,7936		0,86549
1,5	887,1661	0,1007	390,1486		0,88176
2,0	715,5132	0,1018	277,1214		0,85928
Porcentagem de adsorvente (%)	Pseudo-segunda ordem				
	q_e (exp) (mg/g)	K_2 (g/mg,min)	q_e (calc) (mg/g)	h_i (mg/g,min)	R^2
0,5	2605,8142	0,0066	2609,7600	44778,3917	0,99997
1,0	1298,3432	0,00017	1305,3075	2854,8916	0,99973
1,5	887,1661	0,0009	900,9009	751,8797	0,99883
2,0	715,5132	0,0013	729,9270	714,2857	0,99935

Uma vez que os tempos de equilíbrio foram determinados para todos os adsorventes empregados no presente trabalho e em diferentes condições (concentração inicial de AGL, porcentagem de adsorvente, concentração da solução de HCl), tem-se que seria necessário no mínimo 1h para realizar os experimentos de obtenção das isotermas de adsorção. Porém, para ter certeza de que o sistema realmente chegou ao equilíbrio químico, os experimentos de adsorção poderiam ser realizados com um período de tempo maior.

6.6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos através da análise textural realizada para alumina ativada a 450°C, lama vermelha ativada termicamente a 400 e 600°C e lama vermelha ativada quimicamente com 0,25, 1 e 2M HCl, foi possível constatar que o método de ativação selecionado, bem como as condições de ativação dentro de cada método para ativar a lama vermelha tem efeito significativo sobre a área superficial específica do adsorvente. Os resultados mostram que para o método de ativação térmica, a melhor condição para promover um aumento na área superficial específica quando comparado com a lama sem qualquer tipo de ativação é a 400°C, resultando num valor igual a 35,2450 m²/g. Para o método de ativação química, a melhor condição para promover um aumento na área superficial específica quando comparado com a lama sem qualquer tipo de ativação é através do emprego de uma solução ácida (ácido clorídrico aquoso) de 0,25 M HCl, resultando num valor igual a 84,3290 m²/g.

A comparação entre os melhores resultados obtidos para a lama vermelha ativada termicamente e para a lama vermelha ativada quimicamente no que tange a análise textural dos adsorventes, em especial à área BET, foi possível concluir que a ativação química foi superior à ativação térmica, conforme descrito no parágrafo anterior. A ativação química promoveu um efeito tão positivo sobre as propriedades texturais da lama vermelha ativada a 0,5 M HCL que a área BET do referido adsorvente alcançou um valor (84,3290 m²/g) próximo da área BET da alumina ativada a 450°C que foi de 95.8562 m²/g.

De acordo com os resultados referente aos experimentos de desacidificação das frações destiladas por adsorção utilizando alumina ativada a 450°C e lama vermelha submetida a diversas condições de ativação como adsorvente, foi possível concluir que a lama vermelha ativada quimicamente com 0,25, 1 e 2 M HCl apresenta alto potencial para aplicações nos processos adsorptivos de ácidos graxos livres, uma vez que q_t de tais adsorventes foi superior a 2000 mg/g, ou seja, um grama de lama vermelha ativada consegue adsorver mais de 2000 mg de AGL. Por ser um material residual facilmente obtido em industriais de extração da bauxita e, portanto, de baixo custo, torna as referidas lamas vermelhas ainda mais atraentes como adsorvente.

Diante dos resultados expostos, deve-se destacar em primeiro lugar que a aplicação da adsorção como um processo de desacidificação de biocombustíveis mostrou-se eficiente, provendo a redução da acidez ocasionada pelo elevado teor de

ácidos graxos livres nos mesmos. Em segundo lugar, deve-se destacar a atuação da lama vermelha como adsorvente aplicado ao processo de desacidificação devido à alevada capacidade de adsorção em relação aos ácidos graxos livres. Neste contexto, o processo de desacidificação de frações destiladas por adsorção empregando lama vermelha ativada quimicamente como adsorvente, mostra-se como uma alternativa bastante promissora para a remoção de AGL, contribuindo diretamente para o upgrading ou melhoramento de biocombustíveis produzidos por craqueamento térmico catalítico.

6.7 REFERENCIAS

ACHIFE, E. C.; IBENESI, J. A. Applicability of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms in the bleaching of rubber and melon seed oils. *J Am Oil Chem Soc.* V. 66, pag. 247-252, 1989.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemical Engineering Journal*, V. 7, pag. 79–84, 2001.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*. V. 35, pag. 223-240, 2004.

ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth – 2011.

ASHEH, A.S.; BANAT, F.; AITAH, L.A. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*. V. 33, p. 110, 2003.

BABAIAN-KIBALA, E. Phosphate ester inhibitors solve naphthenic acid corrosion problems. *Oil & Gas Journal*. V. 92, pag. 31–35, 1994.

CALVO, L.; COCERO, M, J, in Meirelles, M, A, A, **Extracting Bioactive Compounds for Foods Products: Theory and Applications**. CRC Press, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna - USP, 1981.

CUNHA, M. A. E.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T. Adsorption of Buriti Oil (Mauritia Flexuosa, Mart.) in γ -Alumina Adsorbents in Supercritical CO₂. In: VII European Meeting on Supercritical Fluids, 2010, Graz (Austria).

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de cortumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*. V. 28, Nº 3, pag. 433-437, 2005.

DOGAN, M., ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*. V. 75, pag. 701–713, 2007.

GARCIA, M. C. S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. Dissertação de mestrado apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 102f, 2012.

GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations)**. Fourth Edition, USA, Prentice Hall, 2003.

- GILLESPIE, R.D.; ARENA, B.J. Naphthenic acid removal as an adjunct to liquid hydrocarbon sweetening. UOP (Des Plaines, IL). *US Patent No. 5.389.240*, 2 ago. 1993, 14 fev. 1995.
- GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*. B120, p. 193–200, 2005.
- KIM, Y.K.; SONG, D.I.; JEON, Y.W.; CHOI, S.J. Adsorption of organic phenols onto hexadecyltrimethylammoniumtreated montmorillonite. *Separation Science and Technology*. V. 31, n. 20, p. 2815-2830, 1996.
- LEWIS, K. R.; M. DAANE, SCHELLING, L.; R. Processing corrosive crude oils. *Corrosion NAC Expo 99*, San Antonio, USA, 1999.
- LI, S. Z.; YANG, J. J. *Naphthenic acid and Magnesium Petroleum Sulfonate*. Petroleum Industry. Press of China, Beijing, 20-24, 1995.
- LIU, Q; XIN, R.; LI, C.; XU, C., YANG, J. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Sciences*. V. 25, nº 4, pag. 823–829, 2013.
- LIU, Y., LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials*. V. 146, pag. 255–261, 2007.
- MANUALE, D. L.; MAZZIERI, V. M.; TORRES, G.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Non-catalytic biodiesel process with adsorption-based refining. *Fuel*. V. 90, pag. 1188-1196, 2011.
- MANUALE, D. L.; TORRES, G. C.; BADANO, J. M.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Adjustment of the biodiesel free fatty acids content by means of adsorption. *Energy Fuels*. V. 27, pag. 6763-6772, 2013.
- MAZZIERI, V.; VERA, C.; YORI, J. Adsorptive properties of silica gel for biodiesel refining, *Energy Fuels*. V. 22, pag. 4281-4284, 2008.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, Fifth edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1993.
- MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G.; NUHNEN, N. C. Adsorption of textile dyes on alumina equilibrium studies and contact time effects. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. V. 15, nº 1, pag. 21-28, 1998.
- NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*. V. 37, p. 1065-1074, 1999.

PENA, R. S. **Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada**, São Paulo - SP, 2000, 160p, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition McGraw-Hill, 2000.

PRADO, C. M. R. et al. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. **Cerâmica**, São Paulo, V. 58, n. 1, p. 111–117, 2012.

PROCTOR, A.; BROOKS, D. D. Adsorptive Separation of Oils, *In: SHAHIDI, F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Sixth Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005, V. 5, Pag. 267-284.

QU, D. R.; ZHENG, Y. G.; JING, H. M.; YAO, Z. M.; KE, W. High temperature naphthenic acid corrosion and sulphuric corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo steels in synthetic refining media. **Corrosion Science**. V. 48, pag. 1960–1985, 2006.

QU, D. R.; ZHENG, Y. G.; JIANG, X.; KE, W. Correlation between the corrosivity of naphthenic acids and their chemical structures. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. V. 54, nº 4, pag. 211–218, 2007.

RESENDE, E.C. **Aplicação da lama vermelha como catalisador em processos oxidativos/redutivos**. Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 146f, 2012.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Particle Technology and Separation Processes**. Fifth edition, Butterworth-Heinemann, 2002.

RODRIGUEZ, M. A. V.; GONZALEZ, J. D. L.; MUNOZ, M, A, B. Acid activation of Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of product obtained. **Clay Minerals**. V. 29, pag. 361-367, 1994.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª Ed. São Paulo: E. Blücher, 1992. V. 1, 594 pag.

SATORI, G.; SAVAGE, D.W.; OLMSTEAD, W.N.; ROBBINS, W.K.; DALRYMPLE, D.C.; BALLINGER, B.H. Process for treatment of petroleum acids with ammonia. US Patent No 6.258.258 B1 (2001).

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separations Process Principles**. Second edition, John Willey & Sons, USA, 2006.

SILVA, J. P.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C.; FIGUEIREDO, M. A. G.; SENNA, L. F. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent, **Fuel Processing Technology**. V. 112, pag. 57–63, 2013.

SUSHIL, S.; BATRA, V.S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. ***Applied Catalysis B: Environmental***. V. 81, pag. 64–77, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

TAHIR, S.S.; RAUF, N. Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. ***Journal of Environmental Management***. V. 73, p. 285-292, 2004.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1980.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. ***Chemosphere***. V. 72, pag. 1621–1635, 2008.

WANG, S. *et al.* The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. ***Journal of Colloid and Interface Science***. V. 284, p. 440–446, 2005.

WANG, Y.; WANG, K.; GUAN, H.; LI, G. Deacidification of dagang second lubricating oil distillate by combined solvent. ***Petroleum Science and Technology***. V. 19, pag. 923–931, 2001.

Anexos

ANEXO A

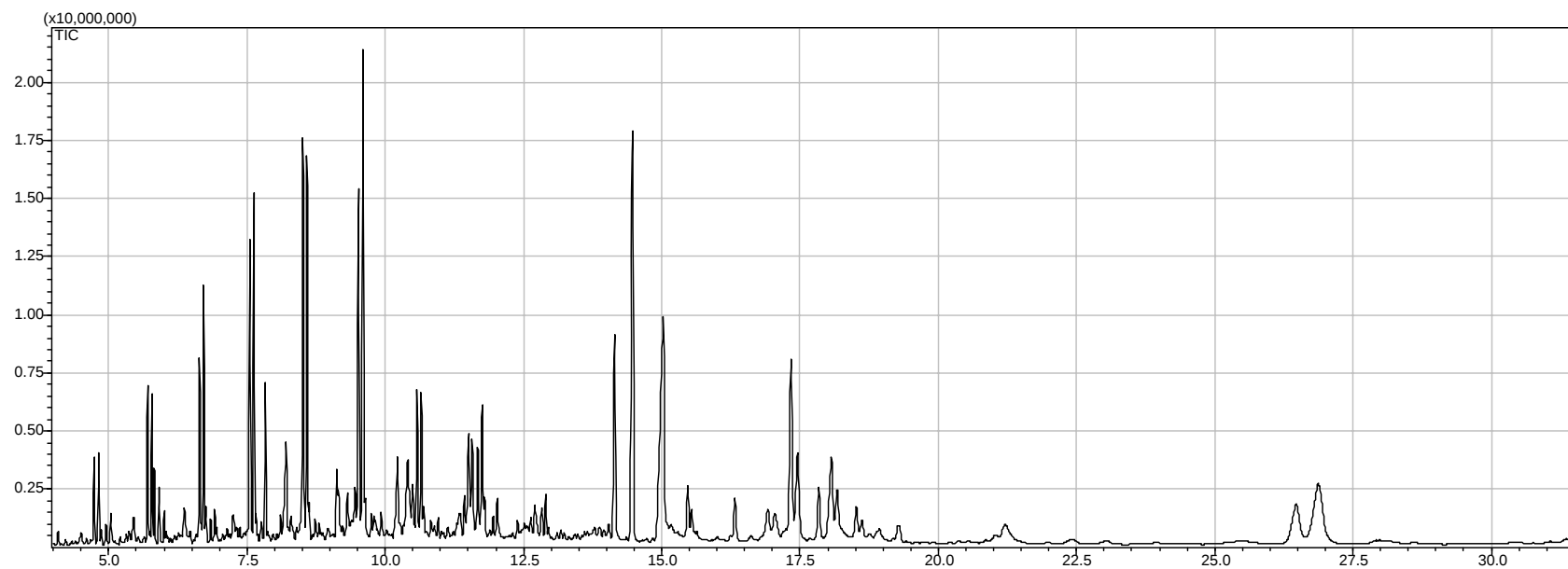


Figure A. 1 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Table A. 1 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal-catalytic cracking of palm oil with 5% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Retention time [min]	Peak area	Area [%]	CAS number	Molecular formula	Compounds
4.735	4932922	0.88	872-5-9	C10H20	1-Decene
4.817	5033089	0.89	124-18-5	C10H22	Decane
5.040	1875954	0.33	106-73-0	C8H16O2	Heptanoic acid, methyl ester
5.455	2493797	0.44	111-14-8	C7H14O2	Heptanoic acid
5.707	8732913	1.55	821-95-4	C11H22	1-Undecene
5.784	7958644	1.42	1120-21-4	C11H24	Undecane
5.829	4132388	0.73	693-61-8	C11H22	(E)-2-Undecene
5.916	3291500	0.59	693-61-8	C11H22	(E)-2-Undecene
5.999	1538211	0.27	111-11-5	C9H18O2	Octanoic acid, methyl ester
6.643	10677268	1.90	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
6.717	13655881	2.43	629-50-5	C13H28	Tridecane
7.556	19623656	3.49	2437-56-1	C13H26	1-Tridecene
7.629	21955881	3.90	629-50-5	C13H28	Tridecane
7.836	9606115	1.71	110-42-9	C11H22O2	Decanoic acid, methyl ester
8.205	10379875	1.85	334-48-5	C10H20O2	Decanoic acid
8.511	26748210	4.76	1120-36-1	C14H28	1-Tetradecene
8.586	26301612	4.68	629-59-4	C14H30	Tetradecane
9.125	8464911	1.51	2882-98-6	C14H28	Nonylcyclopentane
9.318	3267969	0.58	15232-87-8	C14H26	1-Octyl-1-cyclohexene
9.459	2320008	0.41	294-62-2	C12H24	Cyclododecane
9.520	23060909	4.10	13360-61-7	C15H30	1-Pentadecene
9.601	36729005	6.53	629-62-9	C15H32	Pentadecane

10.217	9817481	1.75	2883-2-5	C15H30	Nonylcyclohexane
10.406	10270286	1.83	15232-88-9	C15H28	1-Nonyl-1-cyclohexene
10.493	1903284	0.34	34303-81-6	C16H32	(3Z)-3-Hexadecene
10.574	9502811	1.69	74685-29-3	C20H40	(9E)-9-Icosene
10.651	8666737	1.54	544-76-3	C16H34	Hexadecane
10.695	693582	0.12	7206-21-5	C18H36	(5E)-5-Octadecene
10.827	1177947	0.21	7206-21-5	C18H36	(5E)-5-Octadecene
10.959	1324430	0.24	62338-41-4	C16H30	1-Decyl-1-cyclohexene
11.434	2297122	0.41	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.511	7415188	1.32	54290-12-9	C17H34	8-Heptadecene
11.575	5531500	0.98	74685-29-3	C20H40	(9E)-9-Icosene
11.679	5605010	1.00	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
11.756	8516087	1.51	629-78-7	C17H36	Heptadecane
11.802	1083150	0.19	295-17-0	C14H28	Cyclotetradecane
12.024	3253690	0.58	124-10-7	C15H30O2	Tetradecanoic acid, methyl ester
12.707	3305014	0.59	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadecene
12.832	2682349	0.48	74685-29-3	C20H40	(9E)-9-Icosene
12.902	2803006	0.50	629-92-5	C19H40	Nonadecane
14.144	20551605	3.65	2345-28-0	C17H34O	2-Pentadecanone
14.471	47358479	8.42	112-39-0	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
15.031	47980539	8.51	57-10-3	C16H32O2	Hexadecanoic acid
15.473	4423141	0.79	628-97-7	C18H36O2	Hexadecanoic acid, ethyl ester
15.543	1506513	0.27	94307-14-9	C18H36O	Octadecan-4-one
16.320	4552752	0.81	57-10-3	C16H32O2	Hexadecanoic acid
17.047	3033386	0.54	502-72-7	C15H28O	Cyclopentadecanone
17.340	21436011	3.81	112-62-9	C19H36O2	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester

17.457	10518358	1.87	112-62-9	C19H36O2	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
17.835	6597593	1.17	112-61-8	C19H38O2	Octadecanoic acid, methyl ester
18.066	12202917	2.17	112-80-1	C18H34O2	Oleic Acid
18.171	4112944	0.73	112-80-1	C18H34O2	Oleic Acid
18.518	3694536	0.66	57-11-4	C18H36O2	Octadecanoic acid
26.469	11497646	2.04	27519-2-4	C23H46	(Z)-9-Tricosene
26.868	24343981	4.33	27519-2-4	C23H46	(Z)-9-Tricosene

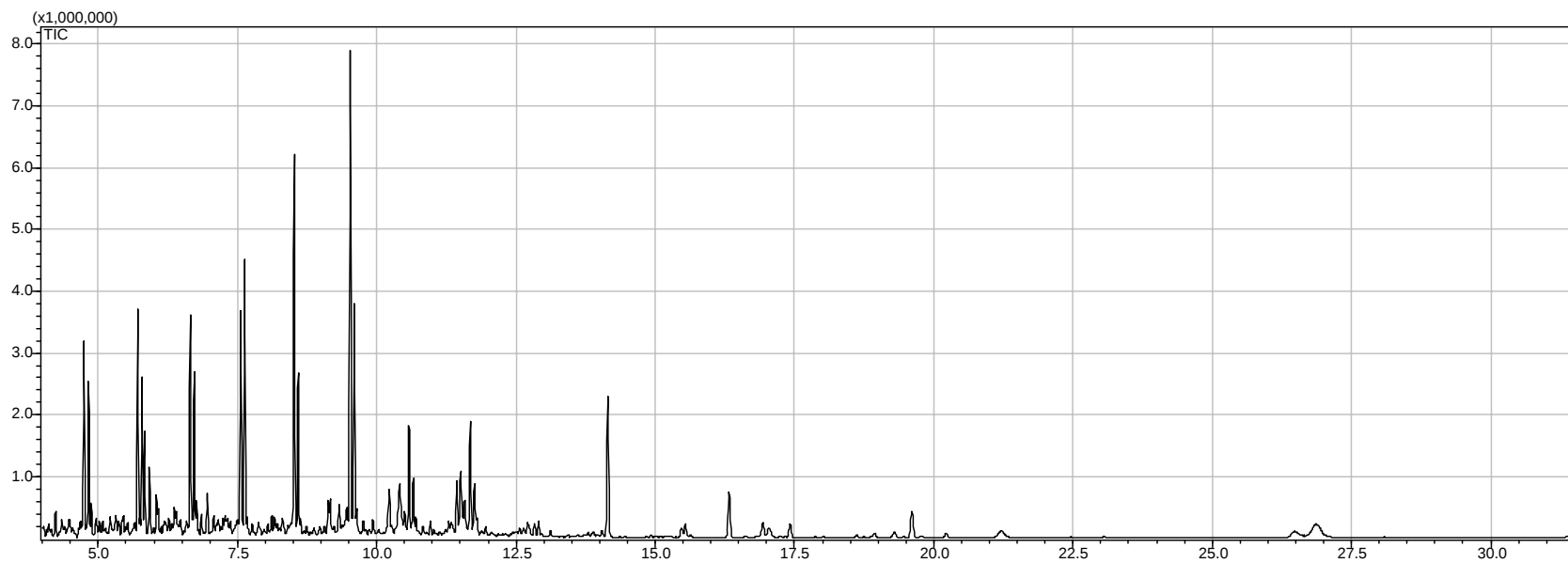


Figure A. 2 - CG-MS of OLP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Table A. 2 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 10% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Retention time [min]	Peak area	Area [%]	CAS number	Molecular formula	Compounds
4.231	583626	0.59	1678-98-4	C10H20	Isobutylcyclohexane
4.743	4630208	4.69	872-5-9	C10H20	1-Decene
4.826	3275489	3.32	1120-21-4	C11H24	Undecane
4.875	465397	0.47	20348-51-0	C10H20	(Z)-2-Decene
4.961	476518	0.48	74663-86-8	C12H24	1-Ethyl-2-heptylcyclopropane
5.218	374037	0.38	1678-93-9	C10H20	Butylcyclohexane
5.455	707021	0.72	3282-53-9	C10H18	1-Butylcyclohexene
5.714	4944113	5.01	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
5.792	3052520	3.09	1120-21-4	C11H24	Undecane
5.836	1947313	1.97	41977-33-7	C11H22	1-Pentyl-2-propylcyclopropane
6.043	554470	0.56	55976-13-1	C11H20	(4E)-1,4-Undecadiene
6.072	140872	0.14	95-48-7	C7H8O	O-cresol
6.650	4776634	4.84	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
6.723	3110795	3.15	112-40-3	C12H26	Dodecane
6.764	371959	0.38	7206-13-5	C12H24	(2E)-2-Dodecene
6.852	474742	0.48	294-62-2	C12H24	Cyclododecane
6.960	1073330	1.09	6975-99-1	C12H22	6-Dodecyne
7.279	187109	0.19	2437-56-1	C13H26	1-Tridecene
7.560	5196661	5.26	629-50-5	C13H28	Tridecane
7.634	5865694	5.94	1795-21-7	C15H30	Decylcyclopentane
8.303	514210	0.52	1120-36-1	C14H28	1-Tetradecene
8.516	9135055	9.25	629-59-4	C14H30	Tetradecane

8.589	3594736	3.64	2882-98-6	C14H28	Nonylcyclopentane
9.131	560839	0.57	4291-99-0	C11H20	1-Hexyl-1-cyclopentene
9.166	317556	0.32	15232-86-7	C16H30	1-Heptyl-1-cyclohexene
9.325	599011	0.61	7206-25-9	C18H36	(9E)-9-Octadecene
9.465	424298	0.43	13360-61-7	C15H30	1-Pentadecene
9.527	12441649	12.59	629-62-9	C15H32	Pentadecane
9.600	5103022	5.17	2883-2-5	C15H30	n-Nonylcyclohexane
10.222	1426829	1.44	15232-88-9	C15H28	1-Nonyl-1-cyclohexene
10.411	2312719	2.34	34303-81-6	C16H32	(3Z)-3-Hexadecene
10.499	363647	0.37	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
10.579	2704174	2.74	544-76-3	C16H34	Hexadecane
10.656	1299831	1.32	629-78-7	C17H36	Heptadecane
10.965	262553	0.27	62338-41-4	C16H30	1-Decyl-1-cyclohexene
11.295	228818	0.23	10378-1-5	C16H32O	(9Z)-9-Hexadecen-1-ol
11.441	1275412	1.29	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.510	1830370	1.85	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.580	549715	0.56	18435-45-5	C19H38	1-Nonadecene
11.683	2907941	2.94	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
11.758	1199333	1.21	593-45-3	C18H38	Octadecane
11.802	83847	0.08	74685-30-6	C20H40	(5E)-5-Icosene
12.833	255685	0.26	18435-45-5	C19H38	1-Nonadecene
14.146	4567077	4.62	2345-28-0	C15H30O	2-Pentadecanone
16.325	1725274	1.75	57-10-3	C16H32O2	Hexadecanoic acid
19.612	871402	0.88	112-80-1	C18H34O2	Oleic Acid

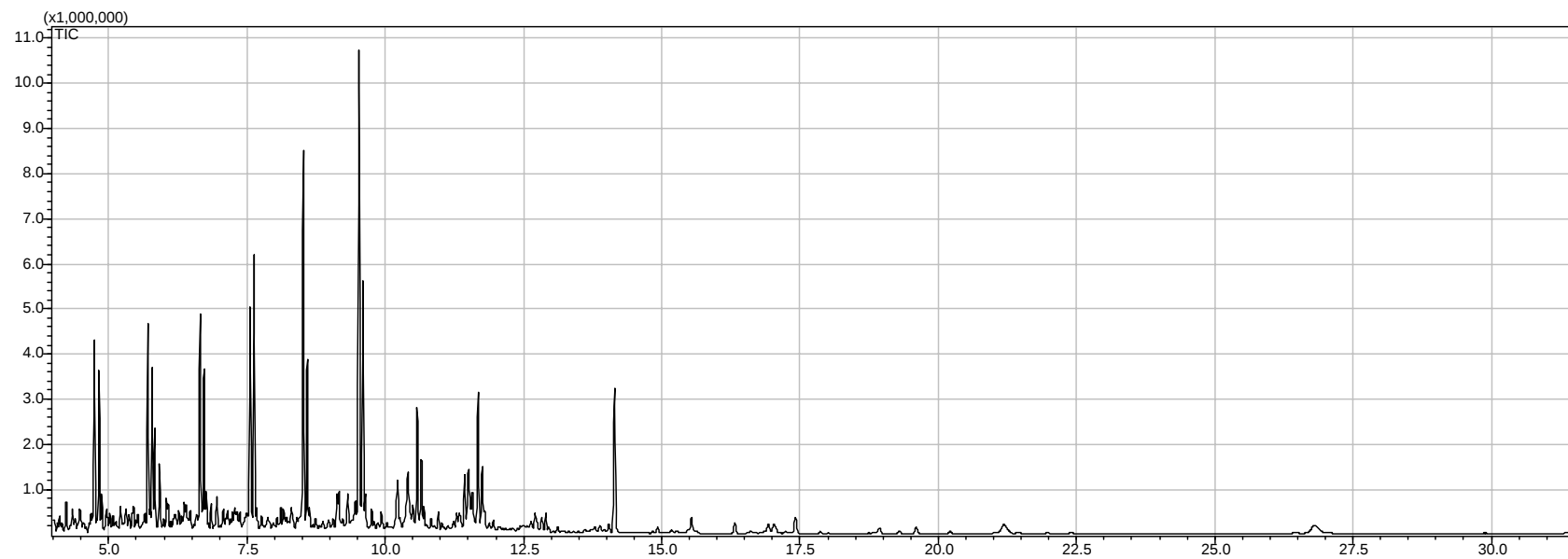


Figure A. 3 - CG-MS of OLIP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Table A. 3 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 15% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Retention time [min]	Peak area	Area [%]	CAS number	Molecular formula	Compounds
4.229	1123516	0.84	1678-98-4	C10H20	Isobutylcyclohexane
4.478	950590	0.71	2539-75-5	C9H16	1-Propyl-1-cyclohexene
4.742	6210923	4.67	872-5-9	C10H20	1-Decene
4.825	4508481	3.39	124-18-5	C10H22	Decane
4.874	795174	0.60	19689-18-0	C10H20	4-Decene
4.960	849446	0.64	13151-94-5	C10H20	1,2-Dimethylcyclooctane
5.079	326340	0.25	55682-65-0	C10H18	4,6-Decadiene
5.216	665272	0.50	1678-93-9	C10H20	Butylcyclohexane
5.452	1186180	0.89	3282-53-9	C10H18	1-Butylcyclohexene
5.712	6447279	4.84	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
5.791	4133456	3.11	1120-21-4	C11H24	Undecane
5.834	2348597	1.76	41977-33-7	C11H22	1-Pentyl-2-propylcyclopropane
5.923	2006714	1.51	7206-14-6	C12H24	(3E)-3-Dodecene
6.041	579423	0.44	0-0-0	C11H20	Z-1,6-Undecadiene
6.365	417378	0.31	74685-27-1	C12H22	(2E,4Z)-2,4-Dodecadiene
6.649	6446765	4.84	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
6.722	4269061	3.21	112-40-3	C12H26	Dodecane
6.763	534405	0.40	7206-13-5	C12H24	(2E)-2-Dodecene
6.851	759009	0.57	294-62-2	C12H24	Cyclododecane
6.958	1128743	0.85	42371-66-4	C13H24	6-Tridecyne
7.278	275703	0.21	74685-27-1	C12H22	(2E,4Z)-2,4-Dodecadiene
7.560	7042146	5.29	2437-56-1	C13H26	1-Tridecene

7.633	8010265	6.02	629-50-5	C13H28	Tridecane
8.112	354386	0.27	1795-21-7	C15H30	Decylcyclopentane
8.156	297680	0.22	52315-44-3	C13H24	1-Octyl-1-cyclopentene
8.516	1.3E+07	9.96	1120-36-1	C14H28	1-Tetradecene
8.588	5156886	3.87	629-59-4	C14H30	Tetradecane
9.129	673331	0.51	2882-98-6	C14H28	Nonylcyclopentane
9.164	416633	0.31	4291-99-0	C11H20	1-Hexyl-1-cyclopentene
9.324	868714	0.65	62338-41-4	C16H30	1-Decyl-1-cyclohexene
9.464	623508	0.47	7206-25-9	C18H36	(9E)-9-Octadecene
9.527	1.8E+07	13.20	13360-61-7	C15H30	1-Pentadecene
9.600	7373630	5.54	629-62-9	C15H32	Pentadecane
9.642	402784	0.30	295-48-7	C15H30	Cyclopentadecane
10.219	1147029	0.86	2883-2-5	C15H30	n-Nonylcyclohexane
10.409	1896275	1.42	3964-66-7	C13H24	1-Hexyl-1-cyclohexene
10.498	138040	0.10	34303-81-6	C16H32	(3Z)-3-Hexadecene
10.577	3689418	2.77	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
10.654	1628680	1.22	629-78-7	C17H36	Heptadecane
11.439	1330875	1.00	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.507	2210491	1.66	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.579	593368	0.45	18435-45-5	C19H38	1-Nonadecene
11.682	3954545	2.97	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
11.757	1557454	1.17	629-92-5	C19H40	Nonadecane
11.800	109539	0.08	62199-51-3	C13H26	1-Pentyl-2-propylcyclopentane
12.710	868198	0.65	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadecene
14.144	5083993	3.82	2345-28-0	C15H30O	2-Pentadecanone
17.419	906662	0.68	629-66-3	C19H38O	2-Nonadecanone

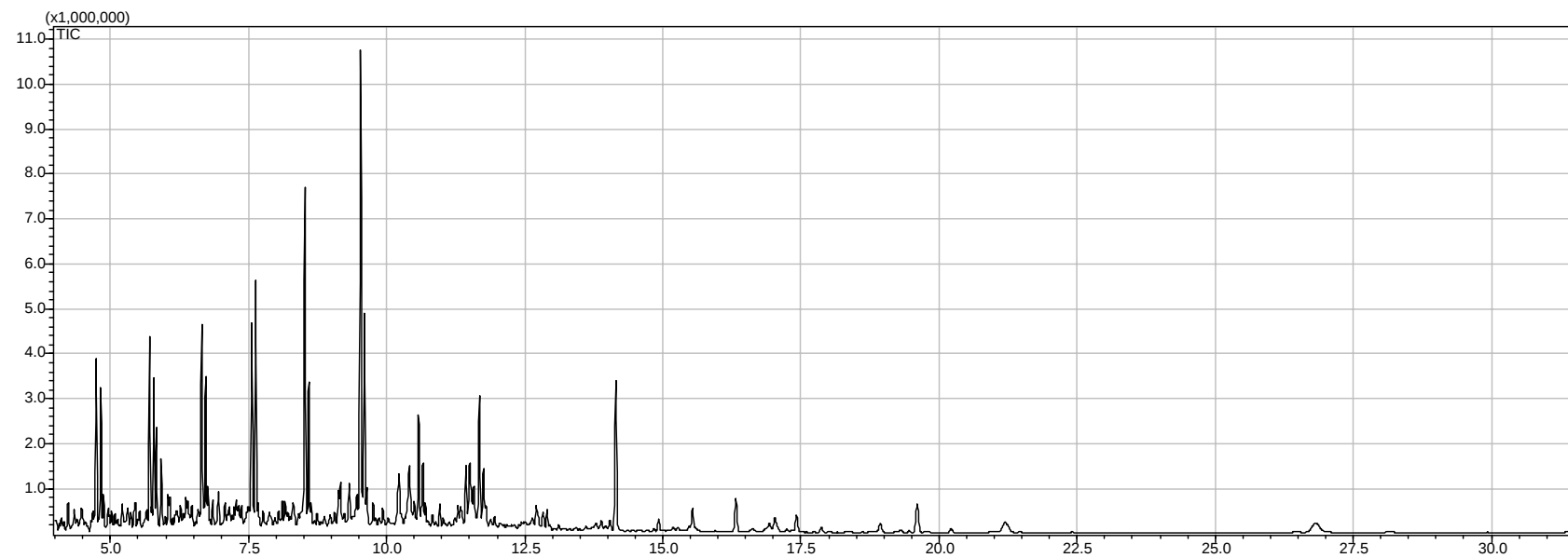


Figure A. 4 - CG-MS of OLIP obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Table A. 4 - Retention time, intensity of peak area, area percentage, CAS number and identification of the main peaks by GC-MS of OLP compounds obtained by thermal catalytic cracking of palm oil with 20% (wt.) Sodium Carbonate at 450°C and 1 atm.

Retention time [min]	Peak area	Area [%]	CAS number	Molecular formula	Compounds
4.742	5740482	4.27	872-5-9	C10H20	1-Decene
4.825	4035173	3.00	124-18-5	C10H22	Decane
4.875	664923	0.49	19689-18-0	C10H20	4-Decene
4.960	331849	0.25	74663-86-8	C12H24	1-Ethyl-2-heptylcyclopropane
5.713	5860493	4.36	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
5.792	3875614	2.88	1120-21-4	C11H24	Undecane
5.835	2423595	1.80	41977-33-7	C11H22	1-Pentyl-2-propylcyclopropane
5.923	1994527	1.48	74663-86-8	C12H24	1-Ethyl-2-heptylcyclopropane
6.042	1896957	1.41	55976-13-1	C11H20	1,4-Undecadiene, (E)-
6.650	6137742	4.57	112-41-4	C12H24	1-Dodecene
6.723	3298248	2.45	112-40-3	C12H26	Dodecane
6.763	561556	0.42	7206-13-5	C12H24	(2E)-2-Dodecene
6.852	709380	0.53	294-62-2	C12H24	Cyclododecane
6.958	1284027	0.96	6975-99-1	C12H22	6-Dodecyne
7.561	6681778	4.97	2437-56-1	C13H26	1-Tridecene
7.634	8102833	6.03	629-50-5	C13H28	Tridecane
8.040	351284	0.26	1129-89-1	C12H22	(Z)-Cyclododecene
8.113	543691	0.40	62199-51-3	C13H26	1-Pentyl-2-propylcyclopentane
8.157	683977	0.51	52315-44-3	C13H24	1-Octyl-1-cyclopentene
8.517	1.2E+07	8.95	1120-36-1	C14H28	1-Tetradecene
8.588	4258042	3.17	629-59-4	C14H30	Tetradecane
9.131	342804	0.25	2882-98-6	C14H28	Nonylcyclopentane

9.165	502833	0.37	4291-99-0	C11H20	1-Hexyl-1-cyclopentene
9.325	1335115	0.99	15232-94-7	C14H26	3-Octyl-1-cyclohexene-
9.465	696275	0.52	7206-25-9	C18H36	(9E)-9-Octadecene
9.532	1.8E+07	13.06	13360-61-7	C15H30	1-Pentadecene
9.601	5943358	4.42	629-62-9	C15H32	Pentadecane
10.220	3509889	2.61	2883-2-5	C15H30	n-Nonylcyclohexane
10.409	3540987	2.63	15232-88-9	C15H28	1-Nonyl-1-cyclohexene-
10.499	458809	0.34	34303-81-6	C16H32	(3Z)-3-Hexadecene
10.578	3646078	2.71	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
10.655	1352683	1.01	544-76-3	C16H34	Hexadecane
11.439	1990428	1.48	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.506	2464879	1.83	143-28-2	C18H36O	Oleyl Alcohol
11.580	733137	0.55	18435-45-5	C19H38	1-Nonadecene
11.683	4567298	3.40	6765-39-5	C17H34	1-Heptadecene
11.757	1770130	1.32	593-45-3	C18H38	Octadecane
12.710	1026019	0.76	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadecene
14.147	7382448	5.49	629-66-3	C19H38O	2-Nonadecanone
16.320	2029399	1.51	57-10-3	C16H32O2	Hexadecanoic acid
19.609	2138686	1.59	112-80-1	C18H34O2	Oleic Acid

ANEXO B

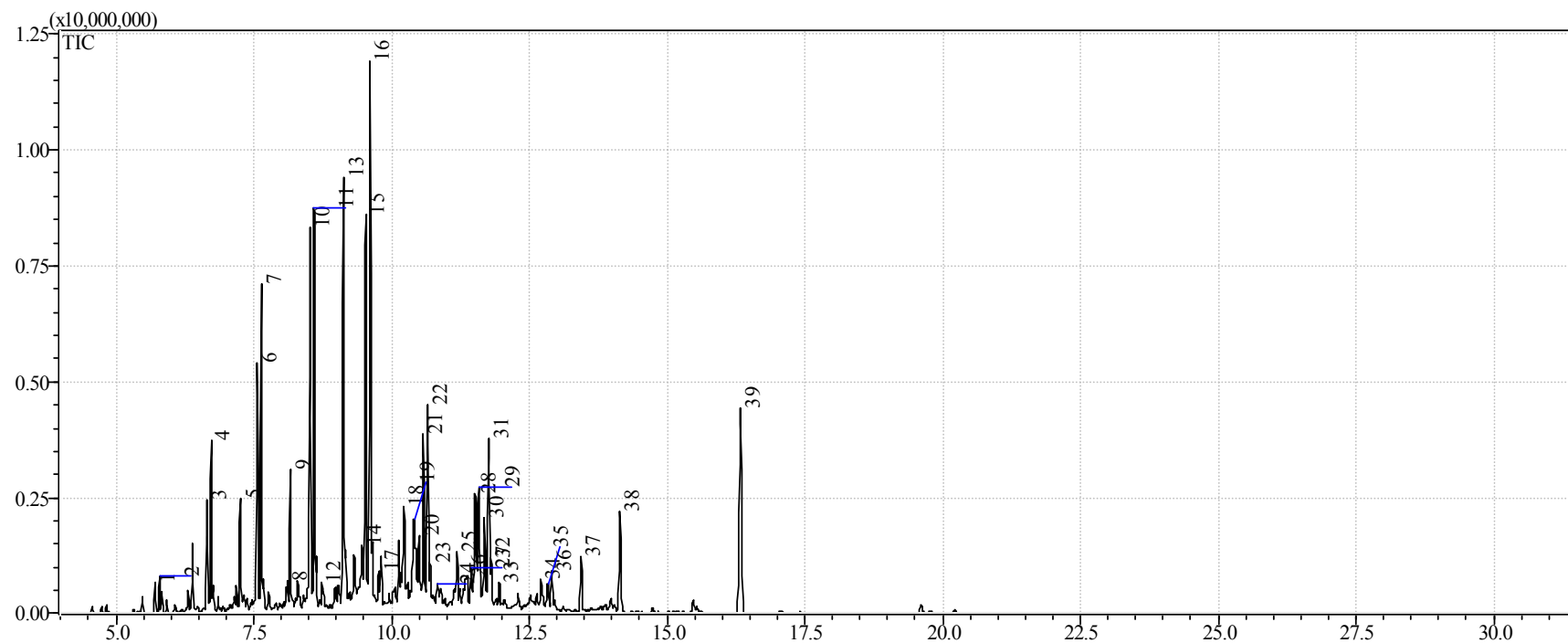


Figura B. 1 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).

Tabela B. 1 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (5% de carbonato de sódio).

Pico	Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	CAS Number	Fórmula molecular	Composto
1	5,713	1001566	0,44	112-41-4	C ₁₂ H ₂₄	1-Dodeceno
2	5,791	1169269	0,51	1120-21-4	C ₁₁ H ₂₄	Undecano
3	6,650	3505112	1,54	112-41-4	C ₁₂ H ₂₄	1-Dodeceno
4	6,724	5158328	2,27	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	Dodecano
5	7,257	3580048	1,57	55494-6-9	C ₈ H ₁₆ O ₂	Ácido caprílico
6	7,563	8461805	3,72	2437-56-1	C ₁₃ H ₂₆	1-Trideceno
7	7,637	11720284	5,15	629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	Tridecano
8	8,114	1306048	0,57	1795-21-7	C ₁₅ H ₃₀	Decil-ciclopentano
9	8,160	4594290	2,02	82326-11-2	C ₉ H ₁₈ O ₂	Ácido nonanóico
10	8,520	14880758	6,54	1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	1-Tetradeceno
11	8,596	16186033	7,11	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano
12	8,741	1451605	0,64	34303-81-6	C ₁₆ H ₃₂	3-Hexadeceno, (Z)-
13	9,127	18434200	8,1	55494-15-0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ácido cáprico
14	9,468	4304165	1,89	7206-25-9	C ₁₈ H ₃₆	9-Octadeceno, (E)-
15	9,531	15497182	6,81	13360-61-7	C ₁₅ H ₃₀	1-Pentadeceno
16	9,613	25261868	11,12	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano
17	9,765	1609678	0,71	7206-21-5	C ₁₈ H ₃₆	5-Octadecene, (E)-
18	10,226	5949705	2,61	2883-2-5	C ₁₅ H ₃₀	n-Nonilciclohexano
19	10,413	8128492	3,57	15232-88-9	C ₁₅ H ₂₈	1-Nonil-ciclohexeno
20	10,501	3414254	1,5	1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	1-Tetradeceno
21	10,582	6689902	2,94	74685-29-3	C ₂₀ H ₄₀	9-Eicoseno, (E)-
22	10,659	7273503	3,2	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano

23	10,703	1449151	0,64	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
24	10,834	1402207	0,62	112-72-1	C14H30O	1-Tetradecanol
25	11,190	1417870	0,62	55520-95-1	C12H24O2	Ácido láurico
26	11,371	1956992	0,86	1454-85-9	C17H36O	1-Heptadecanol
27	11,442	1516722	0,67	143-28-2	C18H36O	Álcool oleílico
28	11,520	6312295	2,77	74685-29-3	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
29	11,583	5647783	2,48	74685-29-3	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
30	11,686	4398047	1,93	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
31	11,765	7269153	3,19	629-78-7	C17H36	Heptadecano
32	11,809	1640229	0,72	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
33	11,954	786820	0,35	0-0-0	C17H34	3-Heptadeceno, (Z)-
34	12,714	1476001	0,65	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadeceno
35	12,839	1220375	0,54	112-88-9	C18H36	1-Octadeceno
36	12,908	1259389	0,55	629-94-7	C21H44	Heneicosano
37	13,440	2210399	0,97	18603-17-3	C14H28O2	Ácido mirístico
38	14,146	4968003	2,18	2922-51-2	C17H34O	2-Heptadecanona
39	16,333	13028044	5,73	55520-89-3	C16H32O2	Ácido palmítico

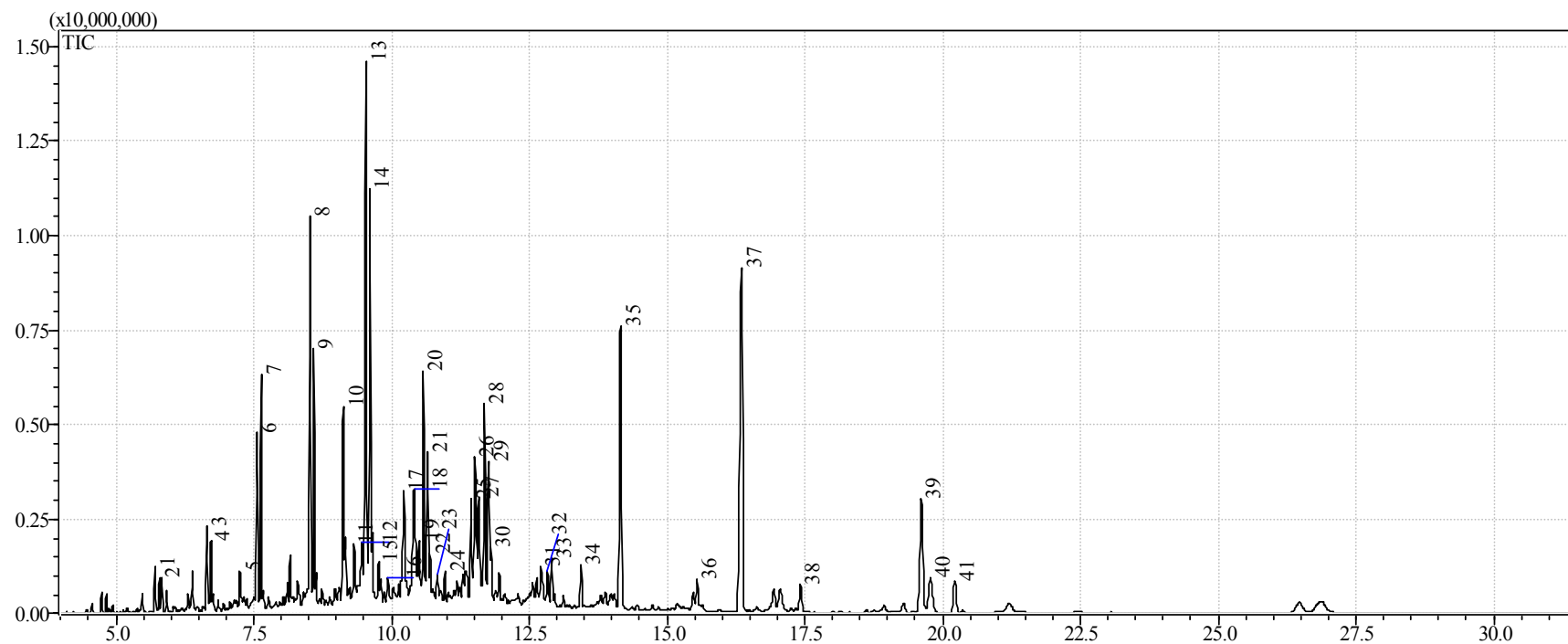


Figura B. 2 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).

Tabela B. 2 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (10% de carbonato de sódio).

Pico	Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	CAS Number	Fórmula molecular	Composto
1	5.711	1714778	0,57	821-95-4	C11H22	1-Undeceno
2	5.790	1400936	0,47	1120-21-4	C11H24	Undecano
3	6.648	3400283	1,14	112-41-4	C12H24	1-Dodeceno
4	6.721	2834317	0,95	112-40-3	C12H26	Dodecano
5	7.253	1515417	0,51	55494-6-9	C8H16O2	Ácido caprílico
6	7.560	6789626	2,27	2437-56-1	C13H26	1-Trideceno
7	7.634	8258180	2,76	629-50-5	C13H28	Tridecano
8	8.519	18464597	6,17	1120-36-1	C14H28	1-Tetradeceno
9	8.591	10113194	3,38	629-59-4	C14H30	Tetradecano
10	9.122	9579542	3,20	55494-15-0	C10H20O2	Ácido cáprico
11	9.326	3543918	1,18	15232-87-8	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
12	9.467	5588570	1,87	295-48-7	C15H30	Ciclopentadecano
13	9.537	30749547	10,27	13360-61-7	C15H30	1-Pentadeceno
14	9.610	20281227	6,78	629-62-9	C15H32	Pentadecano
15	9.764	2251758	0,75	7206-21-5	C18H36	5-Octadeceno, (E)-
16	9.929	1468060	0,49	2539-75-5	C9H16	1-Propil-ciclohexeno
17	10.224	6873045	2,30	2883-2-5	C15H30	n-Nonilciclohexano
18	10.413	11705839	3,91	15232-88-9	C15H28	1-nonil-ciclohexeno
19	10.501	4014326	1,34	295-65-8	C16H32	Ciclohexadecano
20	10.583	10945624	3,66	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
21	10.658	7567307	2,53	629-78-7	C17H36	Heptadecano
22	10.702	2040709	0,68	295-65-8	C16H32	Coclohexadecano

23	10.831	2427613	0,81	112-88-9	C18H36	1-Octadeceno
24	10.967	1950738	0,65	62338-41-4	C16H30	1-Decil-ciclohexeno
25	11.442	5073570	1,70	143-28-2	C18H36O	Álcool oleílico
26	11.516	10630253	3,55	295-65-8	C16H32	Ciclohexadecano
27	11.582	5923067	1,98	0-0-0	C17H34	3-Heptadeceno, (Z)-
28	11.688	10971190	3,67	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
29	11.763	8459671	2,83	629-78-7	C17H36	Heptadecano
30	11.806	2104283	0,70	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
31	12.712	2557810	0,85	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadeceno
32	12.834	1730337	0,58	74685-29-3	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
33	12.908	1875849	0,63	544-76-3	C16H34	Hexadecano
34	13.438	2078564	0,69	18603-17-3	C14H28O2	Ácido mirístico
35	14.155	17886039	5,98	2345-28-0	C15H30O	2-Pentadecanona
36	15.543	1629157	0,54	94307-14-9	C18H36O	Octadecan-4-ona
37	16.353	33069054	11,03	55520-89-3	C16H32O2	Ácido palmítico
38	17.424	1907557	0,64	629-66-3	C19H38O	2-Nonadecanona
39	19.617	10888607	3,64	21556-26-3	C18H34O2	Ácido oleico
40	19.778	4025852	1,35	21556-26-3	C18H34O2	Ácido oleico
41	20.219	2996054	1,00	18748-91-9	C18H36O2	Ácido esteárico

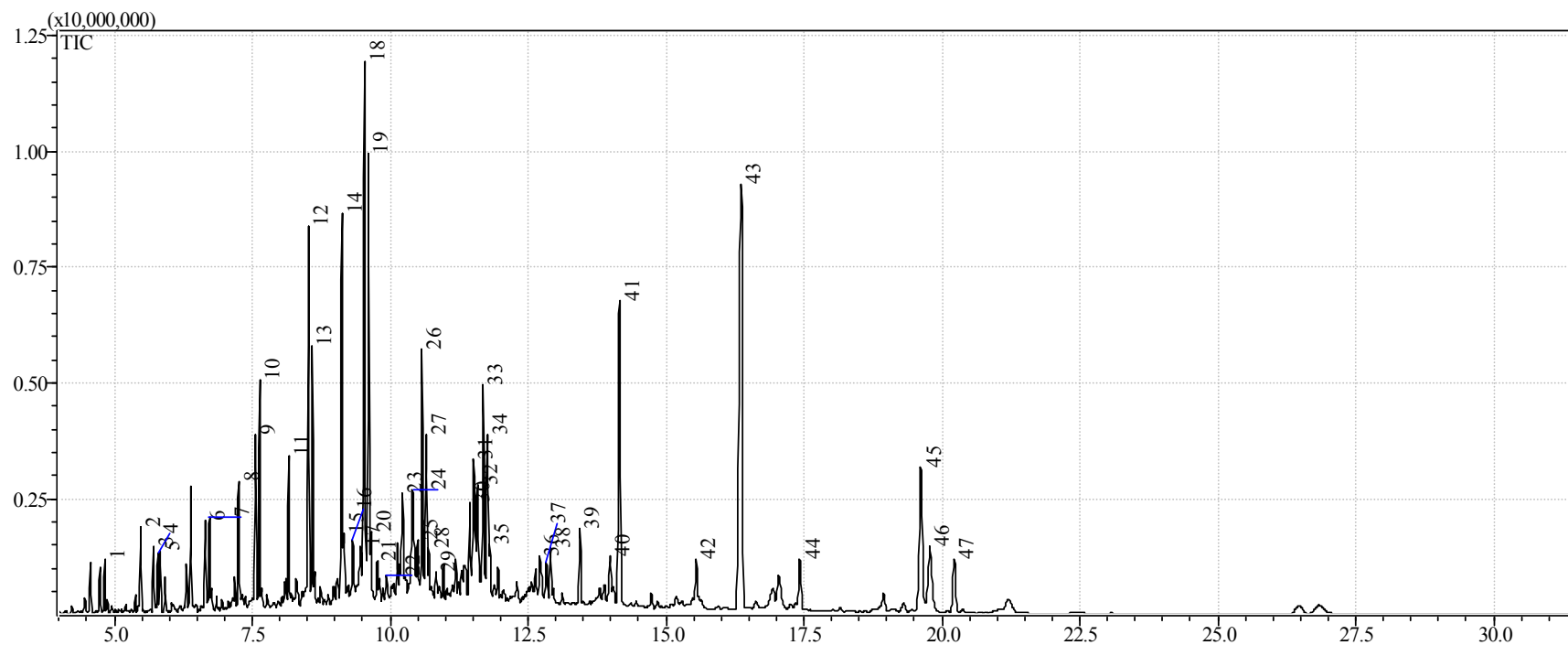


Figura B. 3 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).

Tabela B. 3 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (15% de carbonato de sódio).

Pico	Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	CAS Number	Fórmula molecular	Composto
1	4.825	1484188	0,50	124-18-5	C10H22	Decano
2	5.481	2347012	0,79	14246-15-2	C6H12O2	Ácido capróico
3	5.711	2049848	0,69	821-95-4	C11H22	1-Undeceno
4	5.790	1985406	0,67	1120-21-4	C11H24	Undecano
5	5.835	1835713	0,62	4941-53-1	C11H22	5-Undeceno
6	6.649	2997707	1,01	112-41-4	C12H24	1-Dodeceno
7	6.722	2971649	1,00	112-40-3	C12H26	Dodecano
8	7.256	4019751	1,35	55494-6-9	C8H16O2	Ácido caprílico
9	7.560	5363305	1,8	2437-56-1	C13H26	1-Trideceno
10	7.633	6468713	2,17	629-50-5	C13H28	Tridecano
11	8.159	4422703	1,49	82326-11-2	C9H18O2	Ácido nonanóico
12	8.518	13080286	4,4	1120-36-1	C14H28	1-Tetradeceno
13	8.590	7911995	2,66	629-59-4	C14H30	Tetradecano
14	9.124	14667936	4,93	55494-15-0	C10H20O2	Ácido cáprico
15	9.167	2163774	0,73	4291-99-0	C11H20	1-Hexil-ciclopenteno
16	9.326	3652021	1,23	15232-87-8	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
17	9.466	3982233	1,34	294-62-2	C12H24	Ciclododecano
18	9.535	23564864	7,92	13360-61-7	C15H30	1-Pentadeceno
19	9.609	17598038	5,91	629-62-9	C15H32	Pentadecano
20	9.650	2145424	0,72	294-62-2	C12H24	Ciclododecano
21	9.763	1530819	0,51	629-73-2	C16H32	1-Hexadeceno
22	9.925	3630002	1,22	6177-84-0	C9H14O	3-Pentil-furano

23	10.223	5283875	1,78	2883-2-5	C15H30	n-Nonilciclohexano
24	10.412	11261309	3,78	15232-88-9	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
25	10.500	3052539	1,03	34303-81-6	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
26	10.582	9744403	3,27	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
27	10.658	6848351	2,3	629-62-9	C15H32	Pentadecano
28	10.702	1773191	0,6	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
29	10.825	2756771	0,93	629-73-2	C16H32	1-Hexadeceno
30	11.442	3820702	1,28	143-28-2	C18H36O	Álcool oleílico
31	11.516	8663951	2,91	295-65-8	C16H32	Ciclohexadecano
32	11.582	5318483	1,79	0-0-0	C17H34	3-Heptadeceno, (Z)-
33	11.688	9811685	3,3	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
34	11.763	7858195	2,64	544-76-3	C16H34	Hexadecano
35	11.808	1791914	0,6	294-62-2	C12H24	Ciclododecano
36	12.708	2547892	0,86	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadeceno
37	12.835	1648795	0,55	74685-33-9	C20H40	3-Eicoseno, (E)-
38	12.908	1755420	0,59	544-76-3	C16H34	Hexadecano
39	13.439	3046977	1,02	18603-17-3	C14H28O2	Ácido tetradecanóico
40	13.991	1466590	0,49	18408-42-9	C16H32O2	Ácido sebático
41	14.156	15671029	5,27	2345-28-0	C15H30O	2-Pentadecanona
42	15.547	1820964	0,61	94307-14-9	C18H36O	Octadecan-4-ona
43	16.365	38825031	13,04	55520-89-3	C16H32O2	Ácido palmítico
44	17.428	2698146	0,91	629-66-3	C19H38O	2-Nonadecanona
45	19.619	11086310	3,73	21556-26-3	C18H34O2	Ácido oleico
46	19.784	5887802	1,98	21556-26-3	C18H34O2	Ácido oleico
47	20.223	3227433	1,08	18748-91-9	C18H36O2	Ácido esteárico

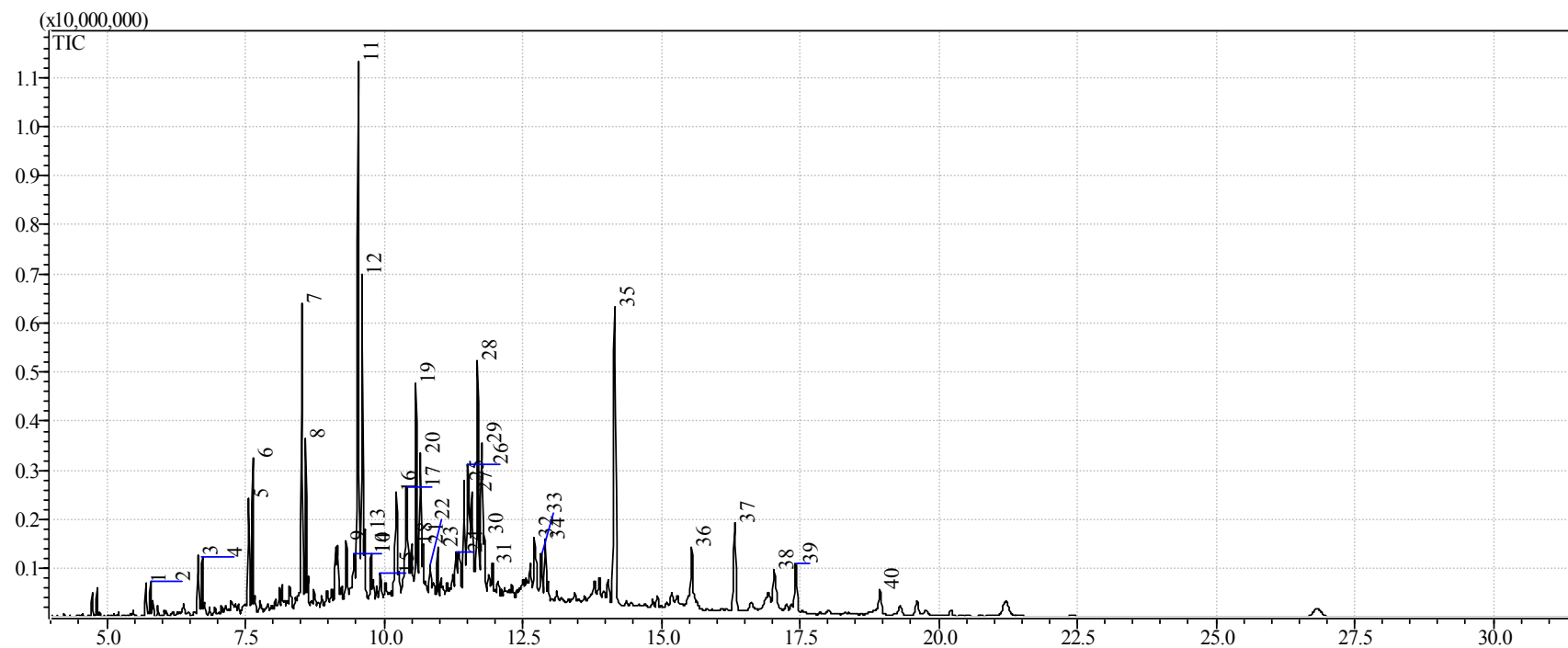


Figura B. 4 - Cromatograma da fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).

Tabela B. 4 – Tempos de retenção, intensidade, teores relativos, CAS number e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes na fração destilada na faixa de diesel pesado (305-400°C) oriunda do fracionamento do PLO (20% de carbonato de sódio).

Pico	Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	CAS Number	Fórmula molecular	Composto
1	5.713	1061720	0,54	821-95-4	C11H22	1-Undeceno
2	5.792	1092081	0,56	1120-21-4	C11H24	Undecano
3	6.649	1825424	0,93	2437-56-1	C13H26	1-Trideceno
4	6.722	1743667	0,89	112-40-3	C12H26	Dodecano
5	7.561	3565761	1,81	2437-56-1	C13H26	1-Trideceno
6	7.633	4426279	2,25	629-59-4	C14H30	Tetradecano
7	8.519	11084402	5,64	13360-61-7	C15H30	1-Pentadeceno
8	8.591	5341876	2,72	629-59-4	C14H30	Tetradecano
9	9.326	3075192	1,56	15232-87-8	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
10	9.466	3776864	1,92	295-48-7	C15H30	Ciclopentadecano
11	9.538	23661331	12,04	13360-61-7	C15H30	1-Pentadeceno
12	9.609	12128006	6,17	629-62-9	C15H32	Pentadecano
13	9.648	2449412	1,25	295-48-7	C15H30	Ciclopentadecano
14	9.764	1922418	0,98	629-73-2	C16H32	1-Hexadeceno
15	9.931	1365776	0,69	15232-93-6	C13H24	3-Heptil-ciclohexeno
16	10.224	6248852	3,18	2883-2-5	C15H30	n-Nonilciclohexano
17	10.413	9432530	4,8	15232-88-9	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
18	10.502	2959473	1,51	1120-36-1	C14H28	1-Tetradeceno
19	10.584	8245483	4,19	6765-39-5	C17H34	1-Heptadeceno
20	10.660	6168075	3,14	544-76-3	C16H34	Hexadecano
21	10.708	2011498	1,02	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
22	10.834	2220677	1,13	629-73-2	C16H32	1-Hexadeceno

23	10.968	2293074	1,17	62338-41-4	C16H30	1-Decil-ciclohexeno
24	11.298	1586077	0,81	34010-15-6	C14H28O	cis-11-Tetradeceno-1-ol
25	11.445	4942047	2,51	143-28-2	C18H36O	álcool oleílico
26	11.514	8788811	4,47	143-28-2	C18H36O	álcool oleílico
27	11.585	5342358	2,72	295-65-8	C16H32	Ciclohexadecano
28	11.692	10531447	5,36	112-88-9	C18H36	1-Octadeceno
29	11.765	7059942	3,59	629-78-7	C17H36	Heptadecano
30	11.808	2092968	1,06	295-17-0	C14H28	Ciclotetradecano
31	11.955	997452	0,51	74685-29-3	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
32	12.715	3032418	1,54	0-0-0	C19H38	Z-5-Nonadeceno
33	12.837	1774525	0,9	112-88-9	C18H36	1-Octadeceno
34	12.910	1852515	0,94	629-78-7	C17H36	Heptadecano
35	14.162	16274303	8,28	2922-51-2	C17H34O	2-Heptadecanona
36	15.548	2733702	1,39	94307-14-9	C18H36O	Octadecano-4-ona
37	16.325	5293501	2,69	55520-89-3	C16H32O2	Ácido palmítico
38	17.035	2498614	1,27	18787-65-0	C16H32O	4-Hexadecanona
39	17.429	2571821	1,31	629-66-3	C19H38O	2-Nonadecanona
40	18.940	1094705	0,56	18276-99-8	C18H36O	5-Octadecanona

ANEXO C

Tabela C. 1 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.5.

Índice de Acidez da alimentação	Teor de água no solvente combinado	Índice de Acidez do refinado	Correntes de entrada		Correntes de saída		Razão de partição
(mg KOH/g)	(%)	(mg KOH/g)	PLO(g)	S.C.(g)	Rafinado(g)	Extrato (g)	
33,21	5	10,86	100,1	100,14	82,75	97,8	2,2838
	10	15,75	100,63	100,65	97,00	101,35	1,1365
	15	16,98	100,11	100,2	98,38	99,75	0,9766
	20	17,78	100,05	100,04	95,65	102,31	0,8917
	25	18,53	100,11	100,12	101,31	96,67	0,8080
51,56	5	30,16	100,00	100,00	91,06	95,74	0,8345
	10	33,79	100,00	100,00	95,72	94,24	0,6035
	15	37,42	100,00	100,00	98,15	96,49	0,4108
	20	37,93	100,00	100,00	98,95	94,89	0,3898
	25	38,44	100,00	100,00	98,94	93,92	0,3747
73,77	5	45,07	105,61	105,14	115,35	90,68	0,0603
	10	40,27	100,07	100,75	92,1	101,28	0,3557
	15	37,59	100,03	100,17	100,89	95,15	0,3817
	20	34,88	100,17	100,07	100,8	96,7	0,4889
	25	34,3	100,08	100,87	102,66	95,88	0,4983

Tabela C. 2 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.6.

Temperatura	Teor de água no solvente combinado	Índice de Acidez do refinado	Correntes de entrada		Correntes de saída		Razão de partição
(°C)	(%)	(mg KOH/g)	PLO(g)	S.C.(g)	Rafinado(g)	Extrato (g)	
25	5	30,16	100,00	100,00	91,06	95,74	0,8345
	10	33,79	100,00	100,00	95,72	94,24	0,6035
	15	37,42	100,00	100,00	98,15	96,49	0,4108
	20	37,93	100,00	100,00	98,95	94,89	0,3898
	25	38,44	100,00	100,00	98,94	93,92	0,3747
35	5	25,463	100,00	100,00	86,51	101,03	1,1480
	10	28,9069	100,00	100,00	94,57	92,82	0,9028
	15	30,9687	100,00	100,00	96,76	92,91	0,7505
	20	31,6461	100,00	100,00	97,84	92,81	0,7013
	25	35,206	100,00	100,00	89,42	98,52	0,5789

Tabela C. 3 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.8.

Temperatura	Teor de água no solvente combinado	Índice de Acidez do refinado	Correntes de entrada		Correntes de saída		Razão de partição
(°C)	(%)	(mg KOH/g)	PLO(g)	S.C.(g)	Rafinado(g)	Extrato (g)	
25	10	26,69	100,00	100,00	86,91	118,57	0,8962
	15	29,72	100,00	100,00	87,34	103,26	0,8339
	20	32,76	100,00	100,00	97,93	101,22	0,5873
	25	35,81	100,00	100,00	100,82	94,29	0,4576
	30	36,67	100,00	100,00	100,4	91,36	0,4400
35	10	27,90	100,00	100,00	75,79	112,48	0,9691
	15	29,82	100,00	100,00	85,46	102,53	0,8526
	20	31,74	100,00	100,00	95,02	96,51	0,6981
	25	37,24	100,00	100,00	100,39	79,18	0,4803
	30	36,84	100,00	100,00	101,13	86,71	0,4475

Tabela C. 4 – Balanço de massa e os respectivos valores de razão de partição utilizados para plotar o gráfico apresentado na Figura 5.10.

Temperatura	Teor de água no solvente combinado	Índice de Acidez do refinado	Correntes de entrada		Correntes de saída		Razão de partição
(°C)	(%)	(mg KOH/g)	PLO(g)	S.C.(g)	Rafinado(g)	Extrato (g)	
25	20	29,49	100,00	100,00	85,28	100,74	0,8885
	25	30,53	100,00	100,00	103,26	88,719	0,7393
	30	32,40	100,00	100,00	108,84	80,31	0,6262
	35	34,63	100,00	100,00	113,44	81,16	0,4366
	40	36,97	100,00	100,00	118,83	72,86	0,2828
35	20	28,59	100,00	100,00	99,49	90,62	0,8917
	25	31,64	100,00	100,00	109,46	80,57	0,6640
	30	33,38	100,00	100,00	115,31	77,21	0,5067
	35	34,40	100,00	100,00	117,62	71,17	0,4528
	40	35,22	100,00	100,00	104,28	96,18	0,4376

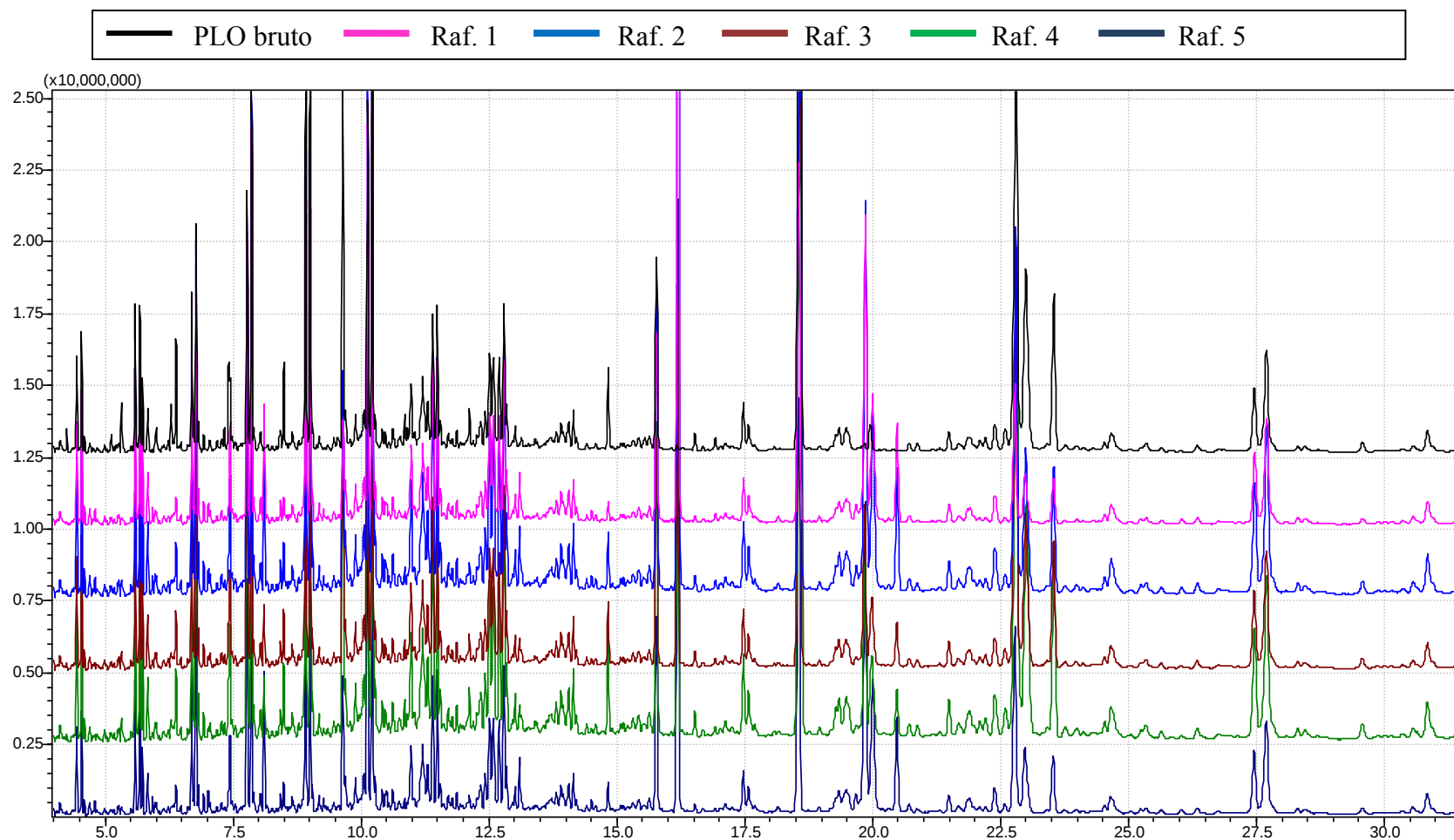


Figura C. 1 - Cromatogramas da fase refinado obtidos após a extração líquido-líquido com diferentes teores de água no solvente combinado.

Tabela C. 5 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no PLO com elevada acidez.

Tempo de retenção [min]	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,735	4932922	0,88	C10H20	1-Deceno
4,817	5033089	0,89	C10H22	Decano
5,040	1875954	0,33	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,455	2493797	0,44	C7H14O2	Ácido heptanóico
5,707	8732913	1,55	C11H22	1-Undeceno
5,784	7958644	1,42	C11H24	Undecano
5,829	4132388	0,73	C11H22	2-Undeceno, (E)-
5,916	3291500	0,59	C11H22	2-Undeceno, (E)-
5,999	1538211	0,27	C9H18O2	Éster metílico de ácido cáprico
6,643	10677268	1,90	C12H24	1-Dodeceno
6,717	13655881	2,43	C13H28	Tridecano
7,556	19623656	3,49	C13H26	1-Trideceno
7,629	21955881	3,90	C13H28	Tridecano
7,836	9606115	1,71	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,205	10379875	1,85	C10H20O2	Ácido cáprico
8,511	26748210	4,76	C14H28	1-Tetradeceno
8,586	26301612	4,68	C14H30	Tetradecano
9,125	8464911	1,51	C14H28	Nonilciclopentano
9,318	3267969	0,58	C14H26	1-octil-1-ciclohexeno
9,459	2320008	0,41	C12H24	Ciclododecano
9,520	23060909	4,10	C15H30	1-Pentadeceno
9,601	36729005	6,53	C15H32	Pentadecano
10,217	9817481	1,75	C15H30	n-Nonilciclohexane
10,406	10270286	1,83	C15H28	1-Nonil-1-ciclohexeno
10,493	1903284	0,34	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
10,574	9502811	1,69	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
10,651	8666737	1,54	C16H34	Hexadecano
10,695	693582	0,12	C18H36	5-Octadeceno, (E)-
10,827	1177947	0,21	C18H36	5-Octadeceno, (E)-
10,959	1324430	0,24	C16H30	1-decil-ciclohexeno
11,434	2297122	0,41	C18H36O	Álcool oleílico
11,511	7415188	1,32	C17H34	8-Heptadeceno
11,575	5531500	0,98	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
11,679	5605010	1,00	C17H34	1-Heptadeceno
11,756	8516087	1,51	C17H36	Heptadecano
11,802	1083150	0,19	C14H28	Ciclotetradecano

12,024	3253690	0,58	C15H30O2	Éster metílico de ácido mirístico
12,707	3305014	0,59	C19H38	Z-5-Nonadeceno
12,832	2682349	0,48	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
12,902	2803006	0,50	C19H40	Nonadecano
14,144	20551605	3,65	C17H34O	2-Heptadecanona
14,471	47358479	8,42	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
15,031	47980539	8,51	C16H32O2	Ácido palmítico
15,473	4423141	0,79	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
15,543	1506513	0,27	C18H36O	Octadecan-4-one
16,320	4552752	0,81	C16H32O2	Ácido palmítico
17,047	3033386	0,54	C15H28O	Ciclopentadecanona
17,340	21436011	3,81	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
17,457	10518358	1,87	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
17,835	6597593	1,17	C19H38O2	Éster metílico de ácido esteárico
18,066	12202917	2,17	C18H34O2	Ácido oleico
18,171	4112944	0,73	C18H34O2	Ácido oleico
18,518	3694536	0,66	C18H36O2	Ácido esteárico
26,469	11497646	2,04	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
26,868	24343981	4,33	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

Tabela C. 6 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 1.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,443	4872163	0,80	C10H20	1-Deceno
4,540	6393421	1,04	C10H22	Decano
5,584	7899607	1,29	C11H22	1-Undeceno
5,678	9021112	1,47	C11H24	Undecano
5,731	4117430	0,67	C11H22	2-Undeceno, (E)-
5,832	2458668	0,40	C11H22	2-Undeceno, (Z)-
6,690	8776068	1,43	C12H24	1-Dodeceno
6,777	13978166	2,28	C12H26	Dodecano
6,825	1517833	0,25	C12H24	2-Dodeceno, (E)-
6,928	1157080	0,19	C12H24	Ciclododecano
7,015	1271996	0,21	C10H20O2	Éster metílico de ácido
7,439	4716528	0,77	C3H8O3	Glicerol
7,772	16168517	2,64	C13H26	1-Trideceno
7,860	21660037	3,54	C13H28	Tridecano
8,109	6037088	0,99	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,432	1012532	0,17	C13H26	Ciclotridecano
8,917	26528101	4,33	C14H28	1-Tetradeceno
9,006	25630827	4,18	C14H30	Tetradecano
9,058	1423937	0,23	C14H28	7-Tetradeceno, (Z)-
9,183	1072290	0,18	C14H28	Ciclotetradecano
9,699	1875634	0,31	C12H22	1-Heptil-ciclopenteno
9,894	2088512	0,34	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
10,059	4526538	0,74	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
10,131	25549571	4,17	C15H30	1-Pentadeceno
10,226	38213707	6,24	C15H32	Pentadecano
10,275	1741247	0,28	C15H30	Ciclopentadecano
10,418	1312228	0,21	C16H32	7-Hexadeceno, (Z)-
10,508	1636234	0,27	C13H26O2	Éster metílico de ácido laurico
10,621	1023980	0,17	C9H16	1-Propil-ciclohexeno
10,980	5747185	0,94	C15H30	n-Nonilciclohexano
11,207	10656098	1,74	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
11,305	4306081	0,70	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
11,402	10150320	1,66	C16H32	1-Hexadeceno
11,493	10452323	1,71	C16H34	Hexadecano
11,550	1655848	0,27	C14H28	Ciclotetradecano
11,700	2498340	0,41	C16H32	Ciclohexadecano
11,875	1185244	0,19	C16H30	1-Decil-ciclohexeno
12,429	2697204	0,44	C18H36O	Álcool oleílico
12,515	10049630	1,64	C17H34	8-Heptadeceno
12,588	9777467	1,60	C17H34	8-Heptadeceno
12,706	8119837	1,33	C17H34	1-Heptadeceno
12,795	11833765	1,93	C18H38	Octadecano
12,848	3223820	0,53	C15H30	Ciclopentadecano

13,018	1158044	0,19	C20H40	Cicloeicosano
13,101	3529634	0,58	C15H30O2	Éster metílico de ácido mirístico
13,908	3845658	0,63	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
14,062	2149705	0,35	C18H36	3-Octadeceno, (E)-
14,153	2668580	0,44	C18H38	Octadecano
14,834	1304958	0,21	C14H28O2	Ácido mirístico
15,781	18295528	2,99	C19H38O	2-Nonadecanona
16,203	70975291	11,56	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,479	3624616	0,59	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
17,579	1399761	0,23	C18H36O	Octadecan-4-ona
18,555	41251111	6,73	C16H32O2	Ácido palmítico
19,859	37236952	6,08	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,003	19268578	3,14	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,479	11178689	1,82	C18H36O2	Ácido esteárico
22,782	18450884	3,01	C18H34O2	Ácido oleico
22,982	7951561	1,30	C18H34O2	Ácido oleico
23,535	5358021	0,87	C18H36O2	Ácido esteárico
27,468	9324538	1,52	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
27,701	17667590	2,88	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

Tabela C. 7 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 2.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,442	7053905	0,73	C10H20	1-Deceno
4,540	8952694	0,92	C10H22	Decano
5,317	2573943	0,27	C6H12O2	Ácido caproico
5,584	11859679	1,22	C11H22	1-Undeceno
5,677	13154456	1,35	C11H24	Undecano
5,730	6099621	0,63	C11H22	2-Undeceno, (E)-
5,831	3968338	0,41	C11H22	Octil-ciclopropano
5,973	1987639	0,20	C11H20	1,4-Undecadieno, (E)-
6,690	12657640	1,30	C12H24	1-Dodeceno
6,777	19494400	2,01	C12H26	Dodecano
6,825	2231440	0,23	C12H24	2-Dodeceno, (E)-
7,438	7689265	0,79	C3H8O3	Glicerol
7,773	22668081	2,33	C13H26	1-Trideceno
7,861	28963055	2,98	C13H28	Tridecano
8,108	7313317	0,75	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,918	33590014	3,46	C14H28	1-Tetradeceno
9,008	33127584	3,41	C14H30	Tetradecano
9,058	1911545	0,20	C14H28	7-Tetradeceno, (E)-
9,644	16423381	1,69	C10H20O2	Ácido cáprico
9,699	3277704	0,34	C11H20	1-Hexil-ciclopenteno
9,893	4848312	0,50	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
10,060	8581799	0,88	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
10,133	36021076	3,71	C15H30	1-Pentadeceno
10,230	51293168	5,28	C15H32	Pentadecano
10,508	2163874	0,22	C13H26O2	Éster metílico de ácido laurico
10,981	10410952	1,07	C15H30	n-Nonilciclohexano
11,207	17380006	1,79	C15H28	Ciclohexeno, 1-nonil-
11,305	7134851	0,73	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
11,401	15615454	1,61	C16H32	1-Hexadeceno
11,493	15668816	1,61	C16H34	Hexadecano
11,548	2824579	0,29	C14H28	Ciclotetradecano
11,704	4030709	0,42	C16H32	Ciclohexadecano
12,258	1926883	0,20	C18H36O	Álcool oleílico
12,345	4145740	0,43	C15H30	Ciclopentadecano
12,428	4295134	0,44	C18H36O	Álcool oleílico
12,514	15150857	1,56	C17H34	8-Heptadeceno
12,588	14430545	1,49	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
12,706	12000456	1,24	C17H34	1-Heptadeceno
12,795	17203952	1,77	C17H36	Heptadecano
12,848	4732686	0,49	C15H30	Ciclopentadecano
13,100	5180626	0,53	C15H30O2	Éste metílico de ácido mirístico
13,909	2655880	0,27	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
14,062	6044833	0,62	C20H40	3-Eicoseno, (E)-
14,152	4188669	0,43	C18H38	Octadecano

14,832	4423005	0,46	C14H28O2	Ácido mirístico
15,783	29891386	3,08	C19H38O	2-Nonadecanone
16,208	84127059	8,66	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,479	6224548	0,64	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
17,579	2560021	0,26	C18H36O	Octadecan-4-ona
18,585	92949338	9,57	C16H32O2	Ácido palmítico
19,864	48219170	4,97	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,007	26216431	2,70	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,481	14336142	1,48	C19H38O2	Stearic acid, methyl ester
21,495	2872400	0,30	C20H38O2	Éster etílico de ácido oleico
22,387	6174802	0,64	C21H36	Pentadecil-benzeno
22,798	53545999	5,51	C18H34O2	Ácido oleico
22,993	26779144	2,76	C18H34O2	Ácido oleico
23,538	16200638	1,67	C18H36O2	Ácido esteárico
27,468	15394818	1,59	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
27,711	28303540	2,91	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

Tabela C. 8 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 3.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,441	5340584	0,72	C10H20	1-Deceno
4,538	6802925	0,92	C10H22	Decano
5,317	2165336	0,29	C6H12O2	Ácido capróico
5,583	9354824	1,26	C11H22	1-Undeceno
5,676	10063483	1,36	C11H24	Undecano
5,728	4795941	0,65	C11H22	Ciclopropano, 1-pentil-2-propil-
5,830	2972411	0,40	C11H22	Octil-ciclopropano
6,688	10722852	1,45	C12H24	1-Dodeceno
6,775	14647070	1,98	C12H26	Dodecano
6,824	1860717	0,25	C12H24	5-Dodeceno, (E)-
7,058	1589501	0,21	C13H24	5-Trideceno
7,436	7014618	0,95	C3H8O3	Glicerol
7,770	18308277	2,47	C13H26	1-Trideceno
7,859	23819930	3,21	C13H28	Tridecano
8,106	3184277	0,43	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,486	3375676	0,46	C12H26O2Si	Ácido nonanóico
8,915	29497422	3,98	C14H28	1-Tetradeceno
9,005	27662781	3,73	C14H30	Tetradecano
9,052	1901080	0,26	C14H28	Ciclotetradecano
9,642	17907633	2,42	C10H20O2	Ácido cáprico
9,700	2514327	0,34	C11H20	Ciclopenteno, 1-hexil-
9,891	5145297	0,69	C14H26	Ciclohexeno, 1-octil-
10,058	6792174	0,92	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
10,130	29648645	4,00	C15H30	1-Pentadeceno
10,225	42230169	5,70	C15H32	Pentadecano
10,273	2310258	0,31	C16H32	7-Hexadeceno, (Z)-
10,415	1888837	0,25	C16H32	7-Hexadeceno, (Z)-
10,617	3659819	0,49	C10H18	3-(2-Metilpropil)-ciclohexeno
10,977	8574469	1,16	C15H30	n-Nonilciclohexano
11,204	13761615	1,86	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
11,303	5363197	0,72	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
11,399	12212599	1,65	C16H32	1-Hexadeceno
11,492	12084608	1,63	C16H34	Hexadecano
11,546	2202786	0,30	C14H28	Ciclotetradecano
11,692	3612315	0,49	C16H32	1-Hexadeceno
12,427	2968425	0,40	C18H36O	Álcool oleílico
12,513	11055112	1,49	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
12,585	10335515	1,39	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
12,703	8735686	1,18	C17H34	1-Heptadeceno
12,793	12881478	1,74	C18H38	Octadecano
12,846	3321286	0,45	C20H40	5-Eicoseno, (E)-
13,908	1923054	0,26	C16H34O	1-Hexadecanol
14,060	4221376	0,57	C20H40	3-Eicoseno, (E)-
14,150	2971981	0,40	C19H40	Nonadecano

14,831	4869313	0,66	C14H28O2	Ácido mirístico
15,776	21360630	2,88	C19H38O	2-Nonadecanona
16,184	36520484	4,93	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,475	4981908	0,67	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
17,574	1827689	0,25	C18H36O	Octadecan-4-ona
18,583	91945906	12,36	C16H32O2	Ácido palmítico
19,842	18021871	2,43	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
19,987	10641510	1,44	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,473	4728951	0,64	C19H38O2	Éster metílico de ácido oleico
21,495	1697009	0,23	C20H38O2	Éster etílico de ácido oleico
22,799	57846775	7,80	C18H34O2	Ácido oleico
22,991	28992624	3,91	C18H34O2	Ácido oleico
23,538	16901699	2,28	C18H36O2	Ácido esteárico
27,460	10145273	1,37	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
27,697	17470689	2,36	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

Tabela C. 9 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 4.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,442	6290260	0,66	C10H20	1-Deceno
4,540	7787296	0,82	C10H22	Decano
5,317	2584009	0,27	C6H12O2	Ácido caproico
5,584	10678179	1,13	C11H22	1-Undeceno
5,677	11448650	1,21	C11H24	Undecano
5,730	5362668	0,57	C11H22	2-Undeceno, (E)-
5,831	3387714	0,36	C11H22	Octil-ciclopropano
5,973	2122893	0,22	C11H20	1,4-Undecadieno, (E)-
6,690	12143773	1,28	C12H24	1-Dodeceno
6,776	16424980	1,73	C12H26	Dodecano
7,437	8774626	0,93	C3H8O3	Glicerol
7,772	20969784	2,21	C13H26	1-Trideceno
7,860	26813355	2,83	C13H28	Tridecano
8,107	3024378	0,32	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,487	4357302	0,46	C9H18O2	Ácido nonaóico
8,917	31902363	3,36	C14H28	1-Tetradeceno
9,008	31550346	3,33	C14H30	Tetradecano
9,644	23741589	2,50	C10H20O2	Ácido cáprico
9,698	3129579	0,33	C11H20	1-Hexil-ciclopenteno
9,893	4950112	0,52	C14H26	1-Octil-ciclohexeno
10,058	8637035	0,91	C12H24	Ciclododecano
10,132	34955806	3,69	C15H30	1-Pentadeceno
10,229	48923959	5,16	C15H32	Pentadecano
10,275	2997341	0,32	C15H30	Ciclopentadecano
10,417	2074040	0,22	C16H32	7-Hexadeceno, (Z)-
10,619	2982413	0,31	C9H14O	Biciclo [3,1,0] hexano-2-ona, 3,3,6-trimetil-
10,979	9853790	1,04	C15H30	n-Nonilciclohexano
11,205	16299504	1,72	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
11,306	6433578	0,68	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
11,401	15166002	1,60	C16H32	1-Hexadeceno
11,493	15090298	1,59	C16H34	Hexadecano
11,546	2632164	0,28	C14H28	Ciclotetradecano
11,702	3539123	0,37	C16H32	Ciclohexadecano
12,120	2120984	0,22	C12H24O2	Ácido láurico
12,345	5752297	0,61	C18H36	Octil-ciclododecano
12,427	4162156	0,44	C18H36O	Álcool oleílico
12,515	14739213	1,55	C17H34	8-Heptadeceno
12,587	13936049	1,47	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
12,704	11770188	1,24	C17H34	1-Heptadeceno
12,794	16995245	1,79	C17H36	Heptadecano
12,846	4547562	0,48	C20H40	5-Eicoseno, (E)-

13,907	2624867	0,28	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
14,060	3276120	0,35	C18H36	1-Octadeceno
14,150	4640368	0,49	C18H38	Octadecano
14,831	7766315	0,82	C14H28O2	Ácido mirístico
15,781	30235017	3,19	C19H38O	2-Nonadecanona
16,185	37515306	3,96	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
16,525	2089826	0,22	C15H30O2	Ácido pentadecanóico
17,476	7079779	0,75	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
17,574	2833169	0,30	C18H36O	Octadecan-4-ona
18,604	121339222	12,77	C16H32O2	Ácido palmítico
19,344	4635154	0,49	C14H26O	1-Ciclododecil-etanona
19,849	19851792	2,09	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
19,983	13125551	1,38	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,474	4780034	0,50	C19H38O2	Éster metílico de ácido esteárico
21,493	3697914	0,39	C20H38O2	Éster etílico de ácido oleico
22,817	86567518	9,13	C18H34O2	Ácido oleico
23,007	46052928	4,86	C18H34O2	Ácido oleico
23,547	26482437	2,79	C18H36O2	Ácido esteárico
27,465	15084184	1,59	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
27,706	27699600	2,92	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

Tabela C. 10 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Raf. 5.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,441	4183911	0,70	C10H20	1-Deceno
4,538	5234894	0,87	C10H22	Decano
5,583	6827880	1,14	C11H22	1-Undeceno
5,676	7219681	1,20	C11H24	Undecano
5,729	3520576	0,59	C11H22	Ciclopropano, 1-pentyl-2-propyl-
5,830	2053950	0,34	C11H22	Octil-ciclopropano
5,927	800943	0,13	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,689	7518649	1,25	C12H24	1-Dodeceno
6,776	11247208	1,87	C13H28	Tridecano
6,824	1334328	0,22	C12H24	5-Dodeceno, (E)-
6,926	961681	0,16	C12H24	Ciclododecano
7,012	955647	0,16	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,437	4351719	0,72	C3H8O3	Glicerol
7,771	13841098	2,30	C13H26	1-Trideceno
7,859	18110044	3,02	C13H28	Tridecano
8,107	7357892	1,23	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,915	21755054	3,62	C14H28	1-Tetradeceno
9,006	21164339	3,52	C14H30	Tetradecano
9,058	1267351	0,21	C14H28	5-Tetradeceno, (E)-
9,642	9845379	1,64	C10H20O2	Ácido cáprico
9,700	1552090	0,26	C11H20	1-Hexil-ciclopenteno
9,892	1728305	0,29	C13H24	1-Heptil-ciclohexeno
10,058	3541054	0,59	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
10,129	22721542	3,78	C15H30	1-Pentadeceno
10,224	33754245	5,62	C15H32	Pentadecano
10,274	1442005	0,24	C16H32	7-Hexadeceno, (Z)-
10,416	1193151	0,20	C18H36	5-Octadeceno, (E)-
10,501	1973677	0,33	C13H26O2	Éster metílico de ácido laurico
10,619	3276224	0,55	C9H14O	Biciclo [3,1,0] hexano-2-ona, 3,3,6-trimetil-
10,978	6438180	1,07	C15H30	Nonilciclohexano
11,205	11769259	1,96	C15H28	1-Nonil-ciclohexeno
11,304	4236628	0,71	C16H32	3-Hexadeceno, (Z)-
11,400	9757814	1,62	C16H32	1-Hexadeceno
11,491	9762247	1,63	C16H34	Hexadecano
11,547	1762511	0,29	C14H28	Ciclotetradecano
11,700	3058314	0,51	C16H32	Ciclohexadecano
11,873	1024914	0,17	C16H30	1-Decil-ciclohexeno
12,427	2433001	0,41	C18H36O	Álcool oleílico
12,513	8985356	1,50	C18H36	9-Octadeceno, (E)-
12,586	8467882	1,41	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
12,704	7099590	1,18	C17H34	1-Heptadeceno
12,792	10469698	1,74	C18H38	Octadecano

12,845	2706467	0,45	C15H30	Ciclopentadecano
13,015	1141056	0,19	C16H32	1-Hexadeceno
13,099	3948905	0,66	C15H30O2	Éster metílico de ácido mirístico
13,906	1511812	0,25	C20H40	9-Eicoseno, (E)-
14,061	3337623	0,56	C20H40	3-Eicoseno, (E)-
14,150	2419713	0,40	C18H38	Octadecano
14,830	2120781	0,35	C14H28O2	Ácido mirístico
15,777	18117830	3,02	C17H34O	2-Heptadecanona
16,201	66901812	11,13	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,474	3492928	0,58	C18H36O2	Éster etílico de ácido palmítico
17,573	1515705	0,25	C18H36O	Octadecan-4-one
18,557	48962151	8,15	C16H32O2	Ácido palmítico
19,856	39034450	6,50	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,004	19975367	3,33	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
20,475	11058532	1,84	C19H38O2	Éster metílico de ácido esteárico
22,782	26010656	4,33	C18H34O2	Ácido oleico
22,976	11744351	1,96	C18H34O2	Ácido oleico
23,529	7037390	1,17	C18H36O2	Ácido esteárico
27,458	8158622	1,36	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-
27,694	15431132	2,57	C23H46	9-Tricoseno, (Z)-

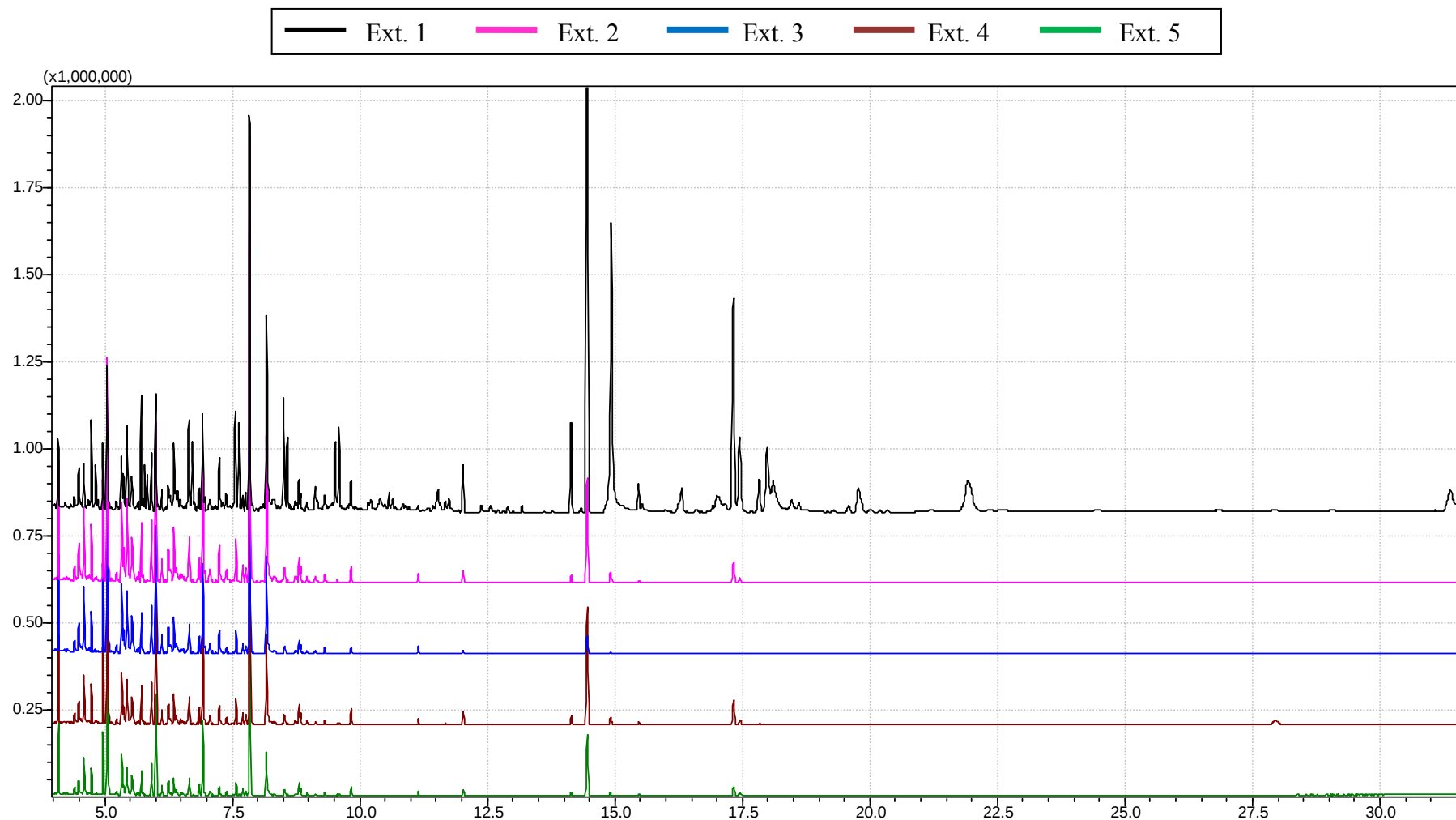


Figura C. 2 - Cromatogramas da fase extrato obtidos após a extração líquido-líquido com diferentes teores de água no solvente combinado.

Tabela C. 11 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 1.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,085	298009	1,26	C7H14O2	Éster metílico de ácido caprónico
4,490	227759	0,96	C6H12O2	Ácido caprónico
4,587	261747	1,10	C6H6O	Fenol
4,737	458543	1,93	C10H22O	2,7-Dimetil-1-Octanol
4,821	228828	0,97	C11H24	Undecano
4,958	260330	1,10	C8H14O2	Éster metílico de ácido 6-heptenóico
5,043	627463	2,65	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,326	237571	1,00	C7H8O	2-Metil-fenol
5,440	465237	1,96	C7H14O2	Ácido enântico
5,527	202759	0,86	C7H8O	3-Metil-fenol
5,709	443917	1,87	C10H22O	2,7-Dimetil-1-octanol
5,786	226418	0,96	C11H24	Undecano
5,832	140874	0,59	C11H22	Octil-ciclopropano
6,002	456603	1,93	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,242	134603	0,57	C8H10O	2,5-Dimetil-fenol
6,355	358102	1,51	C8H16O2	Ácido caprílico
6,648	541256	2,28	C10H22O	2,7-Dimetil-1-octanol
6,717	283079	1,19	C13H28	Tridecano
6,848	109343	0,46	C10H18O2	Éster metílico de ácido 8-nonenóico
6,919	427132	1,80	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,241	347078	1,46	C9H18O2	Ácido nonanóico
7,559	646086	2,73	C14H28	1-Tetradeceno
7,627	353741	1,49	C13H28	Tridecano
7,837	1740936	7,35	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,173	1083809	4,57	C10H20O2	Ácido cáprico
8,508	517196	2,18	C15H30	1-Pentadeceno
8,581	282891	1,19	C14H30	Tetradecano
8,806	118836	0,50	C12H24O2	Éster metílico de ácido undecanóico
9,515	346685	1,46	C14H28	1-Tetradeceno
9,591	361489	1,53	C14H30	Tetradecano
9,830	99557	0,42	C13H26O2	Éster metílico de ácido láurico
10,217	89007	0,38	C14H28	Octil-ciclohexano
10,572	75217	0,32	C14H28	1-Tetradeceno
10,650	62759	0,26	C13H28	3,8-Dimetil-undecano
12,023	226417	0,96	C15H30O2	Éster metílico de ácido mirístico
14,138	538952	2,27	C19H38O	2-Nonadecanona

14,454	4677304	19,74	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
14,930	2293172	9,68	C15H30O2	Ácido pentadecanóico
15,465	160152	0,68	C17H34O2	Éster etílico de ácido pentadecanóico
17,323	1776494	7,50	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico
17,446	705210	2,98	C19H36O2	Éster metílico de ácido eládico
17,828	261036	1,10	C19H38O2	Éster metílico de ácido esteárico
17,985	545685	2,30	C18H34O2	Ácido oleico

Tabela C. 12 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 2.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,090	488739	4,73	C7H14O2	Éster metílico de ácido capróico
4,217	19184	0,19	C5H8O	3-Penten-2-ona
4,493	205196	1,98	C6H12O2	Ácido capróico
4,592	358942	3,47	C6H6O	Fenol
4,741	220608	2,13	C8H16O	2-Octanona
4,963	425963	4,12	C8H14O2	Éster metílico de ácido 6-heptenóico
5,048	960182	9,28	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,331	331989	3,21	C7H8O	o-Cresol
5,442	457063	4,42	C7H14O2	Ácido enântico
5,533	284025	2,75	C7H8O	m-Cresol
5,714	251765	2,43	C9H18O	2-Nonanona
6,006	636055	6,15	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,245	191862	1,86	C8H10O	p-Xilenol
6,355	285799	2,76	C8H16O2	Ácido caprílico
6,656	266624	2,58	C10H20O	2-Decanona
6,851	86561	0,84	C10H18O2	Éster metílico de ácido 8-nonenóico
6,924	577730	5,59	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,242	212468	2,05	C9H18O2	Ácido nonanóico
7,573	230099	2,23	C11H22O	2-Undecanona
7,841	1841672	17,81	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,170	909267	8,79	C10H20O2	Ácido cáprico
8,483	37892	0,37	C3H8N2	Formaldeído, dimetilhidrazona
8,809	102694	0,99	C12H24O2	Éster metílico de ácido undecanóico
9,313	66103	0,64	C10H18O3	2-metilbutanóico anidrido
9,833	65273	0,63	C13H26O2	Éster metílico de ácido láurico
14,141	42622	0,41	C7H14O	2-Metil-hexanal
14,456	629513	6,09	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,328	155490	1,50	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico

Tabela C. 13 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 3.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,090	393900	5,93	C7H14O2	Éster metílico de ácido capróico
4,492	143921	2,17	C6H12O2	Ácido capróico
4,593	319525	4,81	C6H6O	Fenol
4,699	24733	0,37	C9H18O	2,2,5-Trimetilhexano-4-ona
4,741	151594	2,28	C8H16O	2-Octanona
4,964	355506	5,35	C8H14O2	Éster metílico de ácido 6-heptenóico
5,049	783635	11,8	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,332	285998	4,31	C7H8O	o-Cresol
5,440	327431	4,93	C7H14O2	Ácido enântico
5,533	229828	3,46	C7H8O	m-Cresol
5,716	144384	2,17	C9H18O	2-Nonanona
6,007	496367	7,47	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,246	146211	2,2	C8H10O	p-Xilenol
6,353	187294	2,82	C8H16O2	Ácido caprílico
6,404	87893	1,32	C13H20O	(2S, 6R, 7S, 8E) - (+) - 2,7-Epoxi-4,8-dieno megastigma
6,657	166378	2,5	C10H20O	2-Decanona
6,925	402305	6,06	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,242	130537	1,97	C9H18O2	Ácido nonanóico
7,842	1194022	17,98	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,167	521893	7,86	C10H20O2	Ácido cáprico
8,809	46121	0,69	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
14,456	102963	1,55	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico

Tabela C. 14 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 4.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,091	357932	4,89	C7H14O2	Éster metílico de ácido capróico
4,490	110866	1,52	C6H12O2	Ácido capróico
4,593	251061	3,43	C6H6O	Fenol
4,742	174777	2,39	C8H16O	2-Octanona
4,965	297593	4,07	C8H14O2	Éster metílico de ácido 6-heptenóico
5,049	715426	9,78	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,332	211469	2,89	C7H8O	2-Metil-fenol
5,437	239501	3,27	C7H14O2	Ácido enântico
5,533	168160	2,3	C7H8O	m-Cresol
5,715	138866	1,9	C9H18O	2-Nonanona
6,008	487203	6,66	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,246	136778	1,87	C8H10O	2,5-Dimetil-fenol
6,352	146666	2	C8H16O2	Ácido caprílico
6,656	97521	1,33	C10H20O	2-Decanona
6,925	420747	5,75	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,241	109057	1,49	C9H18O2	Ácido nonanóico
7,574	119009	1,63	C10H20O	2-Decanona
7,842	1564710	21,39	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,167	464691	6,35	C10H20O2	Ácido cáprico
8,810	130445	1,78	C12H24O2	Éster metílico de ácido undecanóico
9,834	59372	0,81	C13H26O2	Éster metílico de ácido láurico
14,144	42626	0,58	C7H14O	2-Metil-hexanal
14,458	688123	9,4	C17H34O2	Éster metílico de ácido palmítico
17,330	184660	2,52	C19H36O2	Éster metílico de ácido oleico

Tabela C. 15 - Tempos de retenção, intensidade, teores relativos e identificação dos principais picos obtidos por GC-MS presentes no Ext. 5.

Tempo de retenção	Área do pico	Área [%]	Fórmula molecular	Composto
4,091	290972	6,22	C7H14O2	Éster metílico de ácido capróico
4,410	27982	0,60	C5H8O2	Diidro-5-metil-2(3H)-Furanona
4,487	68430	1,46	C6H12O2	Ácido capróico
4,594	178366	3,82	C6H6O	Fenol
4,743	97799	2,09	C8H16O	2-Octanona
4,965	246118	5,27	C8H14O2	Éster metílico de ácido 6-heptenóico
5,050	579290	12,39	C8H16O2	Éster metílico de ácido heptanóico
5,333	172429	3,69	C7H8O	o-Cresol
5,434	143547	3,07	C7H14O2	Ácido enântico
5,533	104244	2,23	C7H8O	p-Cresol
5,717	92414	1,98	C9H18O	2-Nonanona
6,008	376041	8,04	C9H18O2	Éster metílico do ácido caprílico
6,351	75474	1,61	C8H16O2	Ácido caprílico
6,657	77064	1,65	C10H20O	2-Decanona
6,925	307860	6,59	C10H20O2	Éster metílico de ácido nonanóico
7,575	51908	1,11	C10H20O	2-Decanona
7,842	1107793	23,71	C11H22O2	Éster metílico de ácido cáprico
8,164	250725	5,36	C10H20O2	Ácido cáprico
8,810	73808	1,58	C14H28O2	Éster metílico de ácido tridecanóico
14,145	16532	0,35	C4H10N2	Piperazine
14,459	335582	7,18	C17H34O2	Éster de ácido palmítico

ANEXO D

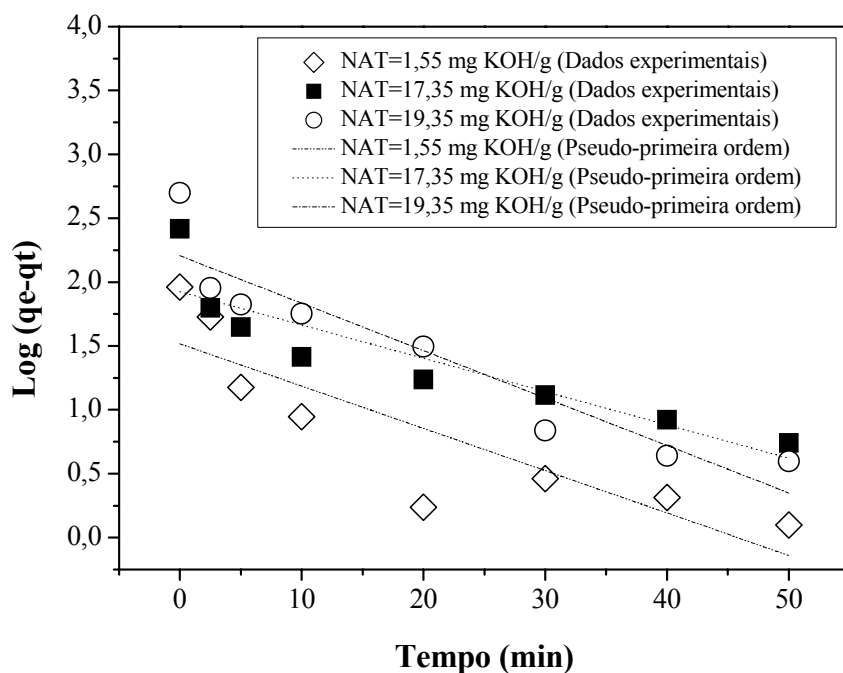


Figura D. 1 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em alumina ativada a 450°C.

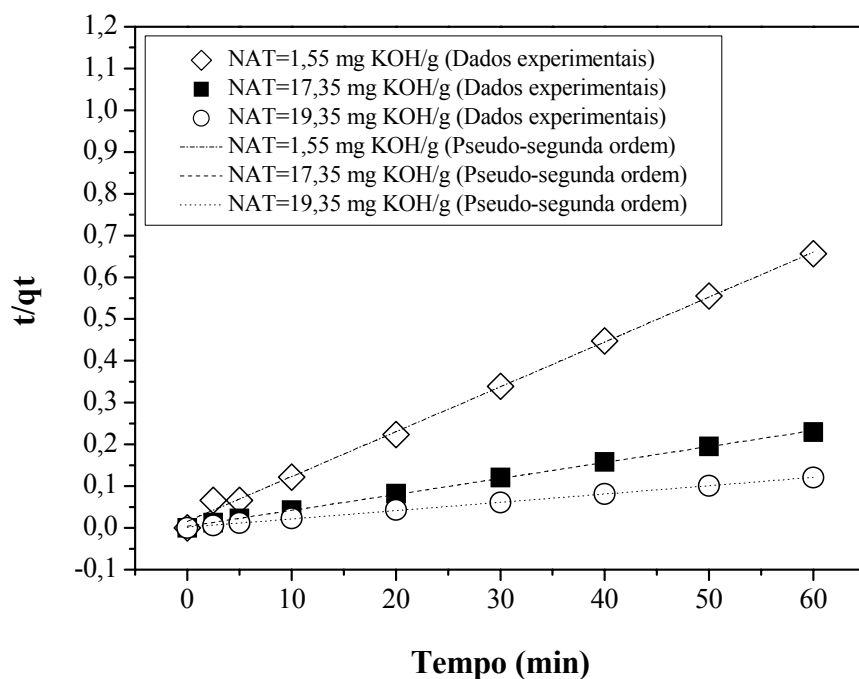


Figura D. 2 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em em alumina ativada a 450°C.

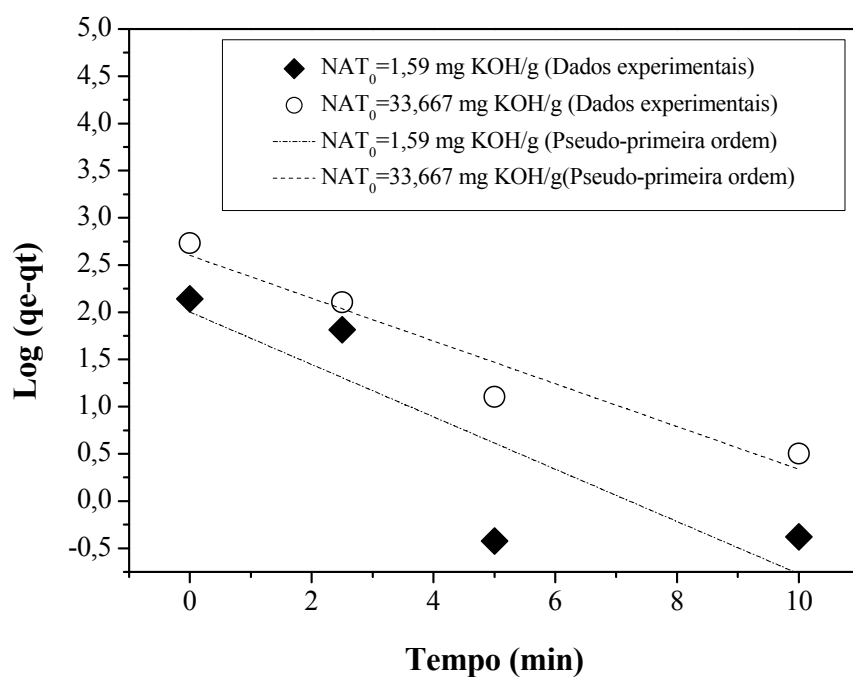


Figura D. 3 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 400°C.

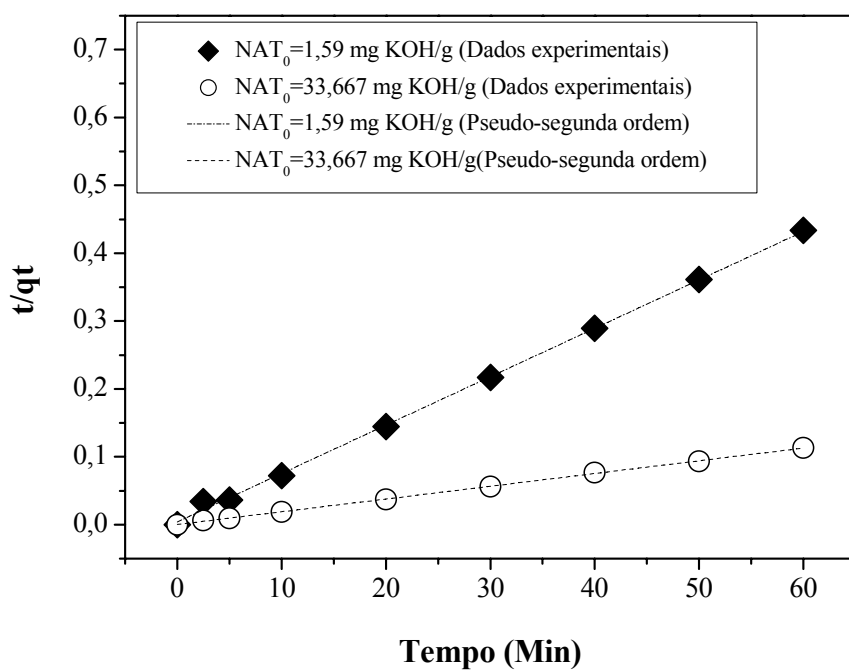


Figura D. 4 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 400°C.

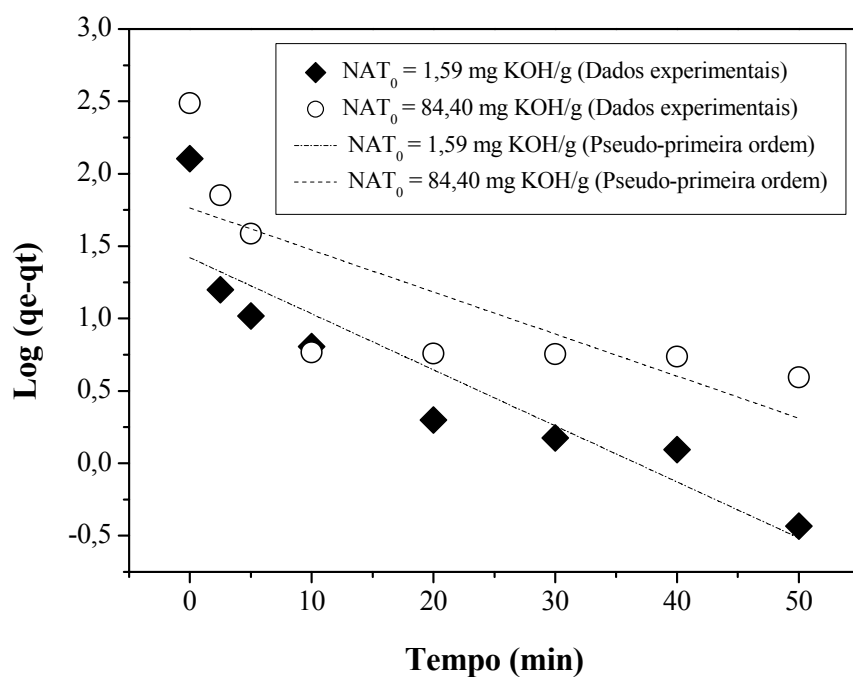


Figura D. 5 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 600°C.

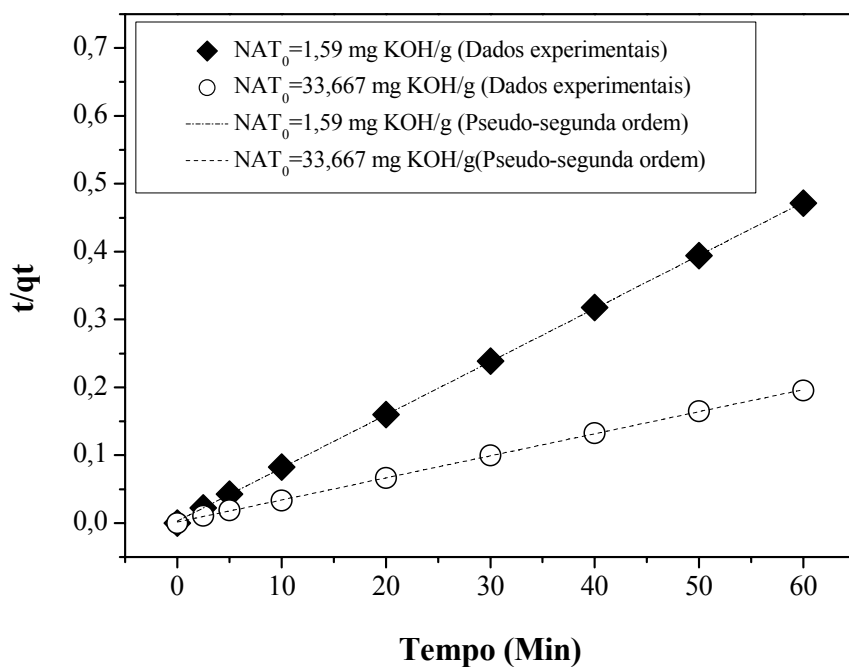


Figura D. 6 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada termicamente a 600°C.

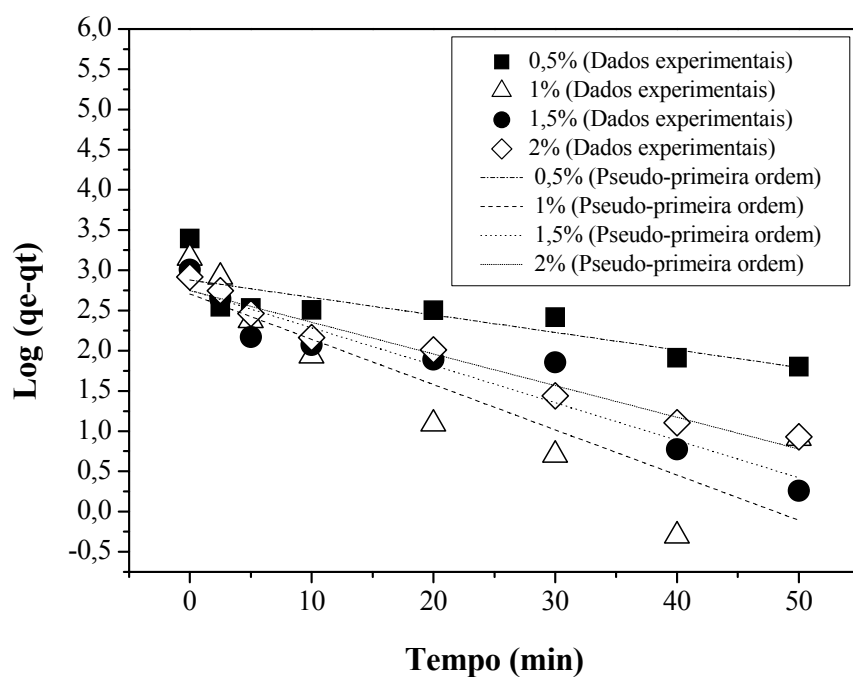


Figura D. 7 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.

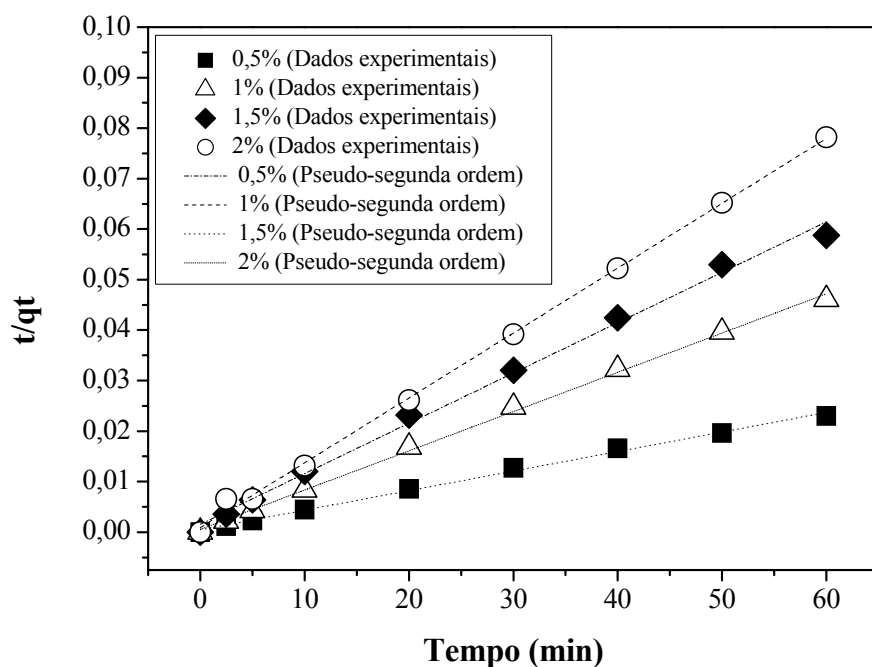


Figura D. 8 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 0,25M HCl.

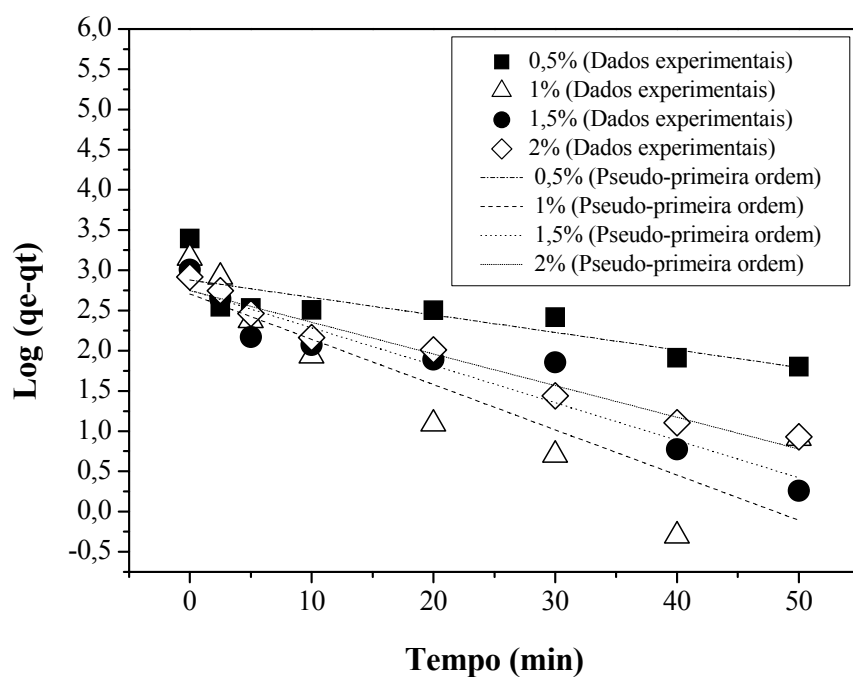


Figura D. 9 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl.

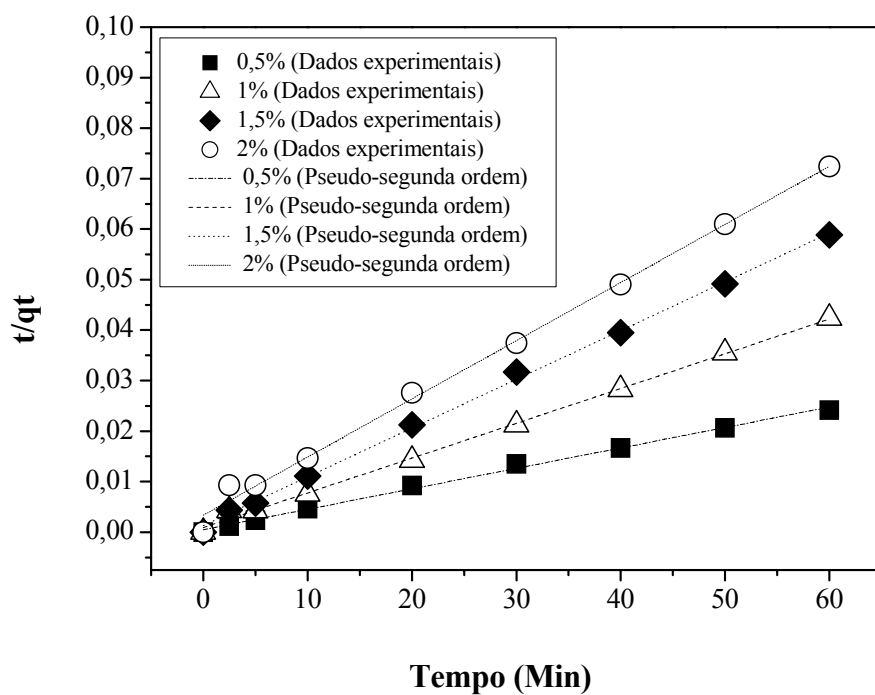


Figura D. 10 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 1M HCl.

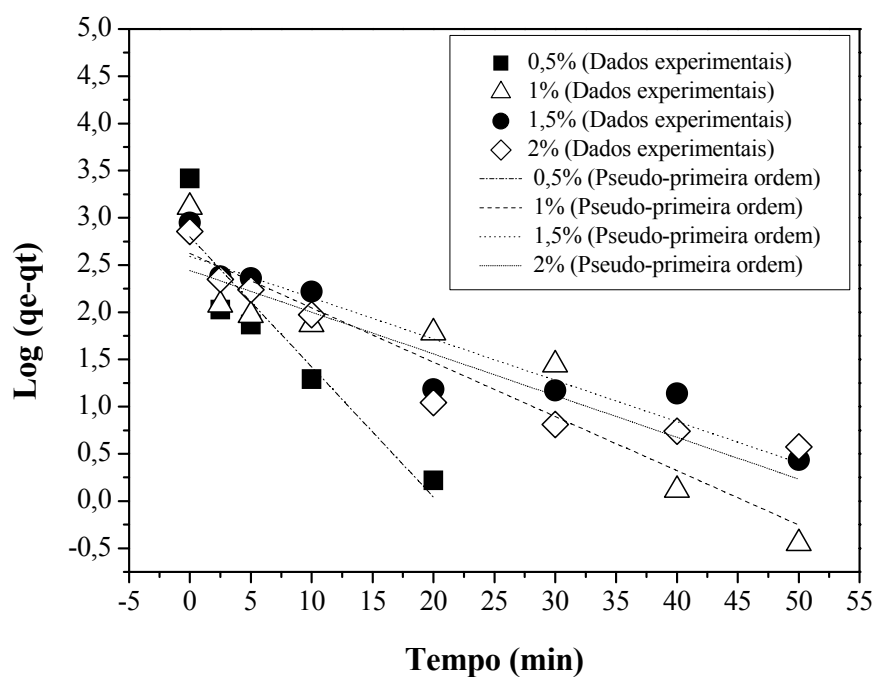


Figura D. 11 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.

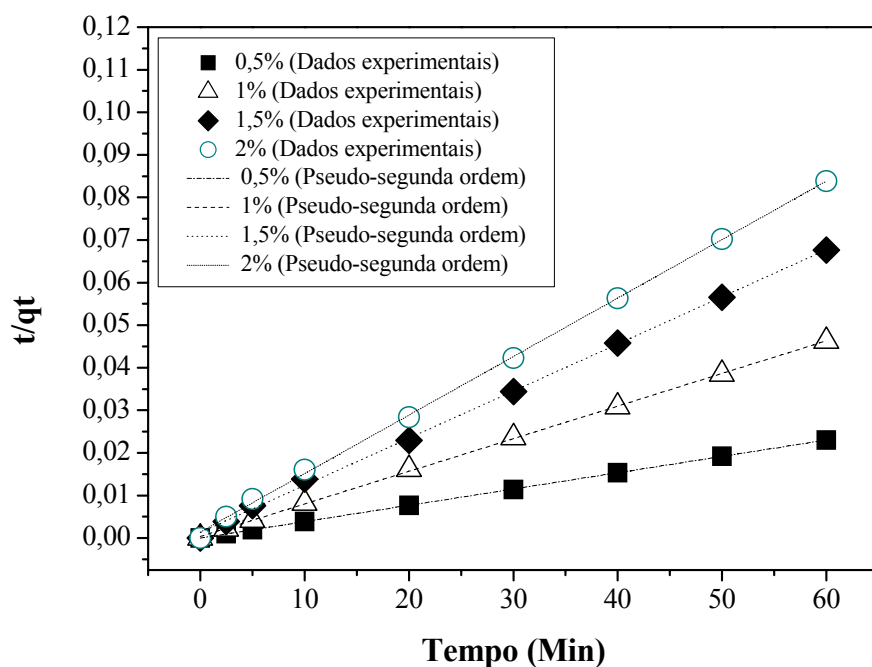


Figura D. 12 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem da adsorção de ácidos graxos livres em lama vermelha ativada quimicamente com 2M HCl.