

Caracterização físico-química das frações destiladas do bio-óleo de gordura residual

Physico-chemical characterization of distillation fractions of residual fat bio-oil

DOI:10.34117/bjdv8n5-272

Recebimento dos originais: 21/03/2022

Aceitação para publicação: 29/04/2022

Eduardo Neto de Andrade Damasceno

Instituição: Faculdade de Engenharia Química-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia Nº. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brasil

E-mail: eduardoandrade999@hotmail.com

Yasmin Santos Costa

Instituição: Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia Nº. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brasil

E-mail: yasmincosta.eng@hotmail.com

Caio Campos Ferreira

MSc Eng^a Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia Nº. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brasil

E-mail: caiocf7@hotmail.com

Maria Elizabeth Gemaque Costa

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia Nº. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brasil

E-mail: gemaquebeth@yahoo.br

Lucas Pinto Bernar

MSc Química

Instituição: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia Nº. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brasil

E-mail: lucas.bernar7@gmail.com

Sergio Duvoisin Jr

Dr. Química

Instituição: Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia/Escola Superior de Tecnologia-UEA

Endereço: Av. Darcy Vargas, Nº. 1200, CEP: 69050-020, Manaus-AM-Brasil

E-mail: sjunior@uea.edu.br

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Dr. Química de Petróleo

Instituição: Laboratório de Preparação de Catalisadores e Craqueamento
Catalítico-IME/RJEndereço: Praça General Tibúrcio Nº. 80, CEP: 22290-270, Rio de Janeiro-RJ-Brasil
E-mail: luiz@ime.eb.br**Nélio Teixeira Machado**Dr. Eng^a de Processos QuímicosInstituição: Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA
Endereço: Rua Augusto Corrêa Nº. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brasil
E-mail: machado@ufpa.br**RESUMO**

Neste trabalho investigou-se o processo de destilação fracionada da cinética reacional do bio-óleo obtido a partir do craqueamento térmico-catalítico da gordura residual em escala semi-piloto a 450°C, 1,0 atm. e utilizando-se lama vermelha ativada (HCl 1.0 M) a 7,5% (peso) como catalisador. A destilação foi realizada em uma coluna Vigreux, em escala de laboratório, de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene e diesel verdes), tendo sido realizado 04 experimentos. As frações destiladas foram submetidas às análises de densidade, índice de acidez, viscosidade cinemática e índice de refração, bem como a análise composicional via GC-MS. O rendimento total médio da destilação foi de 75,05% (peso), obtendo-se frações destiladas na faixa da gasolina, querosene e diesel verdes, com valores de 13,94, 23,40 e 37,71% (peso), respectivamente. O experimento IV obteve os melhores resultados, com índices de acidez variando de 2,34 a 4,35 mgKOH/g.

Palavras-chave: gordura, craqueamento térmico-catalítico, bio-óleo, destilação fracionada, análises físico-químicas.

ABSTRACT

This work aims to investigate the distillation processo of the bio-oil reaction kinetics obtained by thermal-catalytic cracking of residual fat at 450 °C, 1.0 atm, in semi-pilot scale, using activated red mud (HCl-1M) at 7.5% (weight) as catalyst. The distillation carried out using a laboratory scale Vigreux column apparatus, according to the boiling temperature range of fossil fuels (green gasoline, green kerosene and green diesel) and four (04) experiments were carried out. The distilled fractions submitted to physical-chemistry analysis of density, acidity index, kinematic viscosity and refractive index. The distillation yields of green gasoline, green kerosene and green diesel with were 13.94, 23.40 and 37.71% (weight), respectively. The best results obtained in experiment IV, showing acid values ranging from 2.34 to 4.35 mgKOH/g.

Keywords: fat, thermal-catalytic cracking, bio-oil, fractional distillation, physicochemical properties.

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis ainda são a principal matriz energética mundial [1-2]. O uso extensivo desses combustíveis tem causado impactos negativos no meio ambiente

[3], devido à emissão na atmosfera em altos níveis de concentração de gases tóxicos, tais como óxidos de Nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), assim como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), entre outros [4]. As tecnologias de produção de energia a partir de biomassa são as que melhor se inserem no conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que o processo de produção de CO₂ é neutro, e, portanto, ambientalmente correto [5]. Nesse contexto, os biocombustíveis têm sido considerados uma alternativa sustentável em relação ao uso de combustíveis fósseis [6].

Óleos vegetais e gorduras animais, compostos constituídos basicamente de triacilglicerídeos e ácidos graxos, em sua forma natural ou transformada por meio de processos físicos, químicos e ou biológicos, incluindo seus resíduos na forma líquida (óleo de fritura residual) [7-8], ou sólida (material lipídico de caixa de gordura), são matérias primas renováveis de elevado potencial energético e, portanto, promissores para a produção de produtos químicos, tais como biocombustíveis [9-10]. O uso de óleos vegetais ou gordura animais como combustíveis ocorrem desde a criação dos primeiros motores à combustão [11-12]. Dessa forma, o aproveitamento de um passivo ambiental torna-se uma opção sustentável, com melhor destinação final, além de economicamente viável por reduzir custos de produção, pela utilização de matéria-prima menos dispendiosa, bem como se mostra um potencial promissor no abastecimento da matriz energética brasileira [13].

Dentre as diversas rotas tecnológicas de produção de biocombustíveis [14], destaca-se o Craqueamento Termocatalítico [15], que consiste na decomposição térmica e/ou catalítica dos óleos e gorduras, produzindo-se misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis denominadas de produto líquido orgânico (PLO) ou bio-óleo [16], o qual possui propriedades químicas e físicas semelhantes aos combustíveis à base de petróleo. Além dos hidrocarbonetos formados, as moléculas dos triglicerídeos quebradas formam ácidos graxos, água e outros compostos orgânicos [17].

Como o PLO é uma mistura líquida homogênea complexa contendo hidrocarbonetos e oxigenados, faz-se necessário aplicar um processo de separação para fracionar e separar os hidrocarbonetos e oxigenados, objetivando-se produzir frações similares a gasolina, querosene e diesel, incrementando a qualidade dos biocombustíveis [18-22]. Nesse sentido, destaca-se a operação unitária de destilação para fracionar e melhorar o produto, assim como ocorre na produção de combustíveis derivados do petróleo [20, 23], uma vez que a destilação é o processo de separação amplamente usado na indústria química e que consiste em uma operação térmica controlada pelo equilíbrio

termodinâmico líquido-vapor [20], utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), por meio da adição de energia térmica [24].

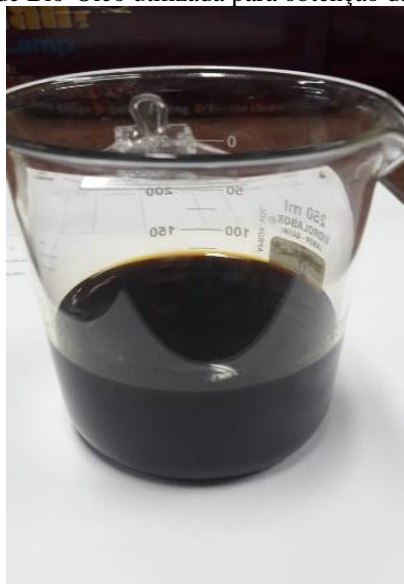
Neste contexto, o presente trabalho analisou o comportamento das frações destiladas (gasolina, querosene e diesel verdes) do bio-óleo de gordura residual das caixas retentoras de gordura, obtido via processo de craqueamento térmico-catalítico a 450°C e 1,0 atm, operando em leito fixo, escala sem piloto, utilizando-se 7,5 % (m/m) de pellets de lama vermelha como catalisador.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATÉRIA PRIMA

A matéria prima, ilustrada na Figura 1, utilizada nas destilações, neste caso o bio-óleo, foi obtida via craqueamento térmico-catalítico a 450°C e 1,0 atm, em um reator de leito fixo, escala semipiloto, utilizando-se 7,5 % (m/m) de pellets de lama vermelha como catalisador. Durante o experimento foram coletadas quatro (04) amostras em tempos diferentes para o estudo cinético da reação. Nesse sentido, as 04 (quatro) amostras de bio-óleo foram destiladas e denominadas de Experimentos I, II, III e IV.

Figura 1: Amostra de Bio-Óleo utilizada para obtenção das frações destiladas.

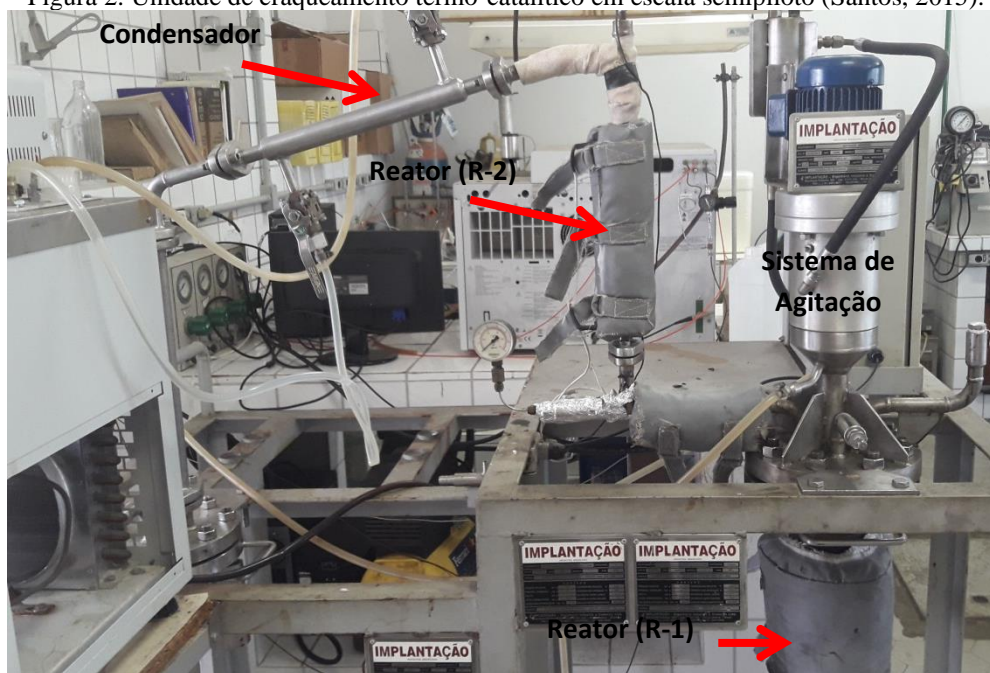


2.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL

2.2.1 Aparato experimental

A *Unidade de Craqueamento Termo-Catalítico* é montada sobre uma estrutura móvel, conforme mostrado na Figura 2, constituído por um **reator de leito agitado** (R-1), de aço Inoxidável - AISI 304 - com geometria tubular; capacidade volumétrica de 2 litros; agitação mecânica; controle digital de temperatura com um termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2) no interior do reator; manta térmica constituída de lã de vidro acoplada na resistência circular, com potência de 3,5 kW. O sistema reacional R-1 foi projetado para operar sob pressão e temperatura máximas de 10 bar e 550 °C, respectivamente. O sistema de agitação vertical, acoplado ao reator R-1, é contituido por um impelidor tipo turbina com quatro (04) pás a 45⁰, cujo diâmetro do impelidor correspondente a 35 cm, rotação até 810 rpm e potência de 0,06 kW. Na saída do reator semibatelada (R-1) foi acoplado por um segundo **reator de leito fixo** de aço Inoxidável AISI 304 (R-2), com geometria cilíndrica, medindo 30 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno; volume aproximado de 53 ml; uma resistência térmica de formato espiral inserida ao redor do reator - com potência de 1.500 w-, assim como uma manta térmica, pressão de operação de 10 bar. Além disso, há um termopar interno para medir a temperatura até 550°C. Na saída do reator catalítico – extremidade superior - foi conectado o condensador de aço inoxidável (DN ½”) do tipo “double pipe”, com área de troca térmica de 0,05 m². Este sistema de resfriamento foi interligado por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados foram coletados no vaso de aço inoxidável (V-01) de capacidade de 2 litros; e os gases não condensáveis conduzidos até o exaustor através da válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta. O controle da unidade operacional foi realizado por um Painel Programador/Controlador, em que foi estabelecida as temperaturas de operação (set-point) dos reatores R-1 e R-2, bem como a velocidade de agitação mecânica.

Figura 2. Unidade de craqueamento termo-catalítico em escala semipiloto (Santos, 2015).



2.2.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental dos experimentos de craqueamento termo-catalítico na unidade semipiloto foi realizado utilizando materiais lipídicos coletadas das caixas retentoras de gordura do *Restaurante Universitário da UFPA*. A metodologia consistiu inicialmente na pesagem da matéria prima, descrita na Figura 3, em uma balança eletrônica (Marte, AL500). Em seguida, o material foi adicionada no reator de tanque agitado (R-1). Os pellets de lama vermelha foram introduzidos no reator (R-2), o qual foi acoplado verticalmente entre o reator (R-1) e o condensador, conforme mostrado na Figura 2. Em seguida, adicionaram-se no painel de controle as temperaturas de operação dos reatores (*set-point*) do reator R-1 (leito agitado) e do reator R-2 (leito fixo), assim como a velocidade de agitação mecânica (600 rpm). Ademais, tentou-se controlar a temperatura do leito catalítico para ficar próxima a temperatura do leito agitado. Dessa forma, no reator R-1 acontece o craqueamento térmico, pois se formam produtos gasosos através da degradação térmica da gordura residual e, em seguida, os gases ascendem entre os poros do catalisador, presentes no segundo reator R-2, ocorrendo a reação catalítica.

Figura 3. Gordura residual.



Após ter sido montado todo o aparato experimental, liga-se o sistema de resfriamento - cuja temperatura foi controlada a 10°C . Em seguida, realiza-se a etapa de programação do controlador de processo no painel de controle, estabelecendo-se desta forma os parâmetros operacionais, tais como: taxa de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), as temperaturas de operação dos reatores (*set-point*) do reator R-1 (leito agitado) e do reator R-2 (leito fixo), assim como a velocidade de agitação mecânica (600 rpm). Após o início do experimento, foram anotados a cada 10 min os parâmetros operacionais. Posto isso, cada experimento foi planejado para produção de 4 (quatro) amostras no vaso de coleta, com a finalidade de estudar o comportamento reacional do produto craqueado.

Ademais, os produtos não condensáveis foram queimados na saída da linha da tubulação dos gases. Em relação à massa do resíduo pesado (coque), foi coletada e pesada, completando, assim, o balanço de massa para o cálculo do rendimento do processo. O bio-óleo foi submetido inicialmente ao pré-tratamento por meio da operação de decantação, com o objetivo de visar à remoção da água resultante da reação de craqueamento. Em seguida, o bio-óleo foi caracterizado.

2.3 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA DESTILAÇÃO FRACIONADA

Os biocombustíveis foram obtidos por meio de destilação fracionada do bio-óleo seguindo um aparato experimental semelhante aos descritos na literatura [24-25]. O aparato experimental de destilação, visualizado na Figura 4, possui uma manta de aquecimento elétrico de 480 W (Fisaton, modelo 202E, classe 300), controlada termostaticamente, um fundo redondo de 500 ml e frasco de dois gargalos com juntas externas. A junta lateral é usada para inserir um termopar longo e fino de um termômetro

digital, a junta central é conectada a uma coluna de destilação (Vigreux) de 30 cm. A junta externa superior central conectada à junta interna inferior de um condensador de borossilicato de vidro Liebig é conectada à junta externa superior do funil separador de vidro de 250 ml. Um termopar conectado à junta externa superior 24/40 da coluna de destilação torna possível medir a temperatura do vapor no topo das colunas de destilação de vidro de borossilicato (Vigreux).

Um banho de criostato fornece água fria a 15°C para o condensador de borossilicato de vidro Liebig. O frasco de vidro borossilicato de fundo redondo de 500 ml e a coluna de destilação são isolados com lã de vidro e folha de alumínio para evitar perdas de calor. Os experimentos foram realizados, segundo Thomas *et al.* [26], com faixas de temperaturas de 40-175°C para a gasolina verde; de 175-235°C para o querosene verde e acima de 235°C para o diesel verde. As frações de destilação são submetidas ao pré-tratamento de decantação para separação das fases aquosa e orgânica e, por conseguinte, a fração orgânica é submetida às análises físico-químicas e composicionais.

Figura 4: Coluna de destilação em vidro borossilicato Vigreux de 500 ml, manta de aquecimento elétrico, banho de criostato, condensador de Liebig e funil separador.



2.4 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DE DESTILAÇÃO

As frações de destilação foram caracterizados físico-quimicamente quanto ao índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), densidade (ASTM D4052) a 25°C, viscosidade cinemática (ASTM D445/D446) a 40°C e índice de refração (AOCS Cc 7-25), de acordo com a literatura [25].

2.5 BALANÇO DE MATÉRIA DA DESTILAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE GORDURA RESIDUAL

A aplicação do princípio de conservação de matéria na forma de um balanço de massa, estado estacionário, no sistema de destilação, operando em modo batelada, sistema termodinâmico fechado, produz as seguintes equações.

$$\sum_i M_{i,Entrada} - \sum_j M_{j,Saida} = 0$$

(1)

$$M_{Destilador} = M_{Alimentação}$$

(2)

$$M_{Destilador} = M_{H_2O} + M_{Destilado} + M_{Refinado}$$

(3)

$$M_{Destilado} = M_{Gasolina} + M_{Querosene} + M_{Diesel}$$

(4)

Onde $M_{i,In}$ é a massa da i-ésima corrente que entra no destilador, $M_{j,Saída}$ é a massa da j-ésima corrente que sai do destilador, $M_{Alimentação} = M_{Bio-óleo}$ é a massa de bio-óleo, $M_{Gasolina}$ é a massa de gasolina, $M_{Querosene}$ é a massa de querosene, M_{Diesel} é a massa de diesel, M_{H_2O} é a massa de água. O desempenho do processo avaliado pelo cálculo dos rendimentos das frações semelhantes a gasolina, querosene, diesel, e de água, definidos pelas Eqs. (5), (6), (7), e (8), respectivamente.

$$Y_{Gasolina} [\%] = \frac{M_{Gasolina}}{M_{Bio-óleo}} \times 100$$

(5)

$$Y_{Querosene} [\%] = \frac{M_{Querosene}}{M_{Bio-óleo}} \times 100$$

(6)

$$Y_{Diesel} [\%] = \frac{M_{Diesel}}{M_{Bio-óleo}} \times 100$$

(7)

$$Y_{H_2O} [\%] = \frac{M_{H_2O}}{M_{Bio-óleo}} \times 100$$

(8)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 BALANÇOS DE MASSA E RENDIMENTOS (DESTILADOS E REFINADOS) DA DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO ORIUNDO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL

A partir do craqueamento catalítico em escala semipiloto da gordura residual a 450°C e 1,0 atm, obteve-se o bio-óleo, sendo o mesmo submetido a destilação fracionada, conforme os resultados descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Balanços de massa e rendimentos (destilados e refinados) da destilação fracionada do bio-óleo obtido por craqueamento catalítico em escala semipiloto do Óleo de Gordura Residual a 450°C e 1,0 atm.

BIO-OLEO	EXPERIMENTOS	Destilado [g]				Rendimento [wt. %]					
		GÁS	REFINADO	H ₂ O	G	Q	D	H ₂ O	G	Q	D
120 [g]	EXP 01	5,05	35	0,36	12,58	26,54	40,47	0,3	10,48	22,11	33,72
	EXP 02	6,18	25	3,12	13,8	27,9	44	2,6	11,5	23,25	36,66
	EXP 03	6,86	18,84	1,78	15,83	29,08	47,61	1,48	13,19	24,23	39,67
	EXP 04	7,51	8,9	0,13	24,7	29,8	48,96	0,10	20,58	24,83	40,8

H₂O = Água, G = Gasolina, Q = Querosene, D = Diesel.

Ao analisar os resultados dos rendimentos da destilação do bio-óleo, percebe-se que a soma dos rendimentos para os experimentos I, II, III e IV, referentes aos bio-óleos coletados ao longo do craqueamento termo-catalítico, aumentam. Nesse sentido, obteve-se frações de gasolina verde, de bioquerosene e do diesel verde, conforme ilustrado na Figura 4, com valores médios de 13,94, 23,40 e 37,71% (peso), respectivamente, assim como rendimento total médio de 75,05% (peso). Ademais, os valores estão de acordo com

os resultados relatados na literatura [24-34], bem como o rendimento médio total deste trabalho é superior aos encontrados nas literaturas [24,27,31-32,34].

Outrossim, percebe-se que os resultados das frações do diesel verde se mostraram com maiores rendimentos em comparação com as demais frações. Dessa forma, relata-se a formação de biocombustíveis produzidos com valores de ponto de ebulição elevados, que é corroborado pelos autores [24-34], os quais, também, obtiveram a fração do diesel verde com o maior quantitativo, como Almeida [27], que produziu diesel verde pesado com rendimento igual a 30,43% (peso). Entretanto, Castro [29] demonstrou o maior rendimento na faixa do bioquerosene (acima de 20 % em massa), valor próximo do bioquerosene do presente trabalho.

Além disso, é notório o aumento gradativo na formação do gás e a diminuição da massa de produto residual no refinado ao longo do tempo de coleta, como visualizado na Tabela 1. Isso se deve provavelmente devido ao aumento da concentração de hidrocarbonetos leves, uma vez que de uma forma geral, as frações destiladas apresentaram aumento percentual ao longo do tempo de coleta, como a gasolina, cujo rendimento variou entre 10,48 a 20,58% (peso), para dados os experimentos I e IV, respectivamente.

Por fim, cumpre destacar que todos os pontos experimentais tiveram a formação da água, comportamento observado, também, por Zhang et. al. [35], que relataram a presença da fase aquosa nas frações de bioquerosene e diesel verde.

Figura 4: Frações de destilação [gasolina (amarelo), querosene e diesel (verde escuro)] obtidos por destilação fracionada.



3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO VIA CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DA GORDURA RESIDUAL

A caracterização físico-química das frações destiladas dos experimentos I, II, III e IV na faixa de temperatura da gasolina verde (45-175 °C), querosene verde (235 a 305 °C) e diesel verde (>305 °C) de bio-óleo produzido via craqueamento térmico-catalítico da gordura residual a 450° e 1,0 atm., com 7,5 %(m/m) de catalisador de pellets de lama vermelha, estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização físico-química das frações de destilação (Gasolina: 40-175°C, Querosene Verde: 175-235°C e Diesel: 235-305°C) do bio-óleo obtido por craqueamento catalítico do Óleo de Gordura Residual a 450°C e 1,0 atm.

Propriedades Físico-químicas	450°C	I	II	III	IV	[27]	[27]	[28]
						(450°C, 10% Na ₂ CO ₃)	(wt.) (450°C, 10% (wt.) LV)	(450°C, 10% (wt.)
ρ [g/cm ³]	PLO	0,8709	0,8409	0,8441	0,8567	0,823	0,871	0,7987
	G	0,79	0,7669	0,77	0,77	0,826	ND	0,7440
	Q	0,825	0,814	0,813	0,81	0,747	ND	0,8243
	D	0,83	0,828	0,82	0,825	0,898	0,837	0,8278
I.A[mgKOH/g]	PLO	135,27	124,41	72,18	8,83	8,180	84,890	78,1625
	G	128,9	87,02	47,04	3,85	3,886	ND	103,9583
	Q	171,1	123	65,7	6,76	8,118	ND	100,0716
	D	109,5	69,55	32,93	2,32	10,06	101,546	78,5835
I. R[-]	PLO	1,445	1,451	1,458	1,442	1,459	1,46	ND
	G	1,423	1,414	1,429	1,432	1,493	ND	1,4107
	Q	1,436	1,433	1,439	1,454	1,422	ND	1,4287
	D	1,442	1,44	1,449	1,453	1,455	1,445	1,4412

□ [mm ² /s]	PLO	5,3	8,39	8,45	4,46	ND	14,083	11,8355
	G	1,18	0,95	0,87	0,75	ND	ND	0,7795
	Q	2,44	2,29	2,11	1,69	ND	ND	2,0166
	D	5	3,6	2,82	2,65	ND	4,953	3,1514

ρ = Densidade, I.A = Índice de Acidez, I.R = Índice de Refração, ν = Viscosidade, PLO = Produto Líquido Orgânico, ANP: Resolução N^o 65 (Especificação do Diesel S10), ND = Não Determinado.

3.2.1 Densidade da fração destilada

Ao analisar o resultado físico-químico da densidade, mostrado na Tabela 2, percebe-se valores médios da densidade das frações de gasolina, querosene e diesel verdes de 0,7742, 0,8155 e 0,8257 g/mL, respectivamente, ou seja, a densidade das frações aumenta com o aumento da temperatura da destilação, provavelmente devido o aumento na cadeia de carbono dos hidrocarbonetos. Ademais, nota-se a redução gradual entre os experimentos para todas as frações. Isso se deve pelo fato do experimento IV, por exemplo, ser oriundo de bio-óleo com componentes mais leves, ratificando o que foi descrito no item 3.1.

Em relação à literatura, observa-se a conformidade com os valores de densidade relatados na literatura por Almeida [27] e Oliveira [28] para o diesel verde, comparado ao presente trabalho, assim como para a gasolina e querosene verdes relatados na literatura por Oliveira [28], comparado ao presente trabalho. Os resultados de densidade do diesel estão consoantes à norma da ANP 65.

3.2.2 Índice de acidez da fração destilada

Analisando-se os valores do índice de acidez ao longo do craqueamento catalítico para as frações destiladas, verifica-se que o índice de acidez das frações destiladas é menor do que o do bio-óleo e que o Exp. IV, além de apresentar os melhores resultados (2,34 a 4,35 mgKOH/g), possui valores próximos entre as frações destiladas. Ademais, cabe salientar que as frações destiladas sofreram a desoxigenação durante o processo de destilação, comparados com seus respectivos PLOs, uma vez que os valores dos índices de acidez foram menores. Observa-se ainda que o bio-óleo do experimento I possui maior concentração de compostos oxigenados.

Ao comparar os resultados obtidos para os índices de acidez das frações destiladas com valores descritos/relatados na literatura, conforme descrito na Tabela 2, o presente trabalho possui valores médios entre as frações de gasolina, querosene, e diesel de 66,8, 92,64 e 54,58 mgKOH/g, respectivamente, abaixo daqueles relatados por Almeida [27] e Oliveira [28], cujas frações são oriundas de bio-óleo de gordura residual e lama vermelha

como catalisador, bem como valores menores comparando o Exp. IV com os trabalhos de Almeida [27] - experimento com carbonato de sódio como catalisador; com as frações do biocombustível de sementes de açaí de Castro [29] (10,65, 41,31 e 32,57 mgKOH/g, para gasolina, querosene e diesel verdes, respectivamente); com as destilações do sebo bovino de Pereira [31] (13,11, 25,45 e 33,52 mgKOH/g, para gasolina, querosene e diesel verdes, respectivamente); e com o óleo de palma de Lhamas [34] (13,68, 33,1 e 26,13 mgKOH/g, para gasolina, querosene e diesel verdes, respectivamente).

3.2.3 Índice de refração da fração destilada

Em relação ao índice de refração das frações destiladas, verifica-se que seu valor aumenta com a temperatura de ebulição das frações, estando o mesmo associado ao tamanho da cadeia de carbono dos hidrocarbonetos. Dessa forma, a fração da gasolina verde possui índices menores para os experimentos I, II, III, e IV, com média de 1.425 contra 1,440 e 1,446 para as frações de querosene e diesel verdes, respectivamente. Outrossim, os resultados estão similares aos apresentados na literatura [24-34].

3.2.4 Viscosidade da fração destilada

Em relação ao parâmetro viscosidade, pode-se observar que os resultados descritos na Tabela 2 apresentam alterações significativas quando varia a faixa de temperatura de corte, resultando em um aumento gradativo à medida que a faixa de temperatura de corte aumenta, assim como ocorreu na densidade. Dessa forma, os valores correspondentes aos diesel verde são maiores que as frações de hidrocarbonetos menores. Além disso, cumpre destacar que o Exp. IV possui os valores mais baixos, variando de 0.75, 1.69 e 2,65 mm²/s, para gasolina, querosene e diesel verdes, respectivamente.

Os resultados da faixa de corte do diesel estão consoantes à norma ANP 65, conforme a Tabela 2, bem como estão próximos aos valores de viscosidade descritos por Almeida [27] e Oliveira [28].

4 CONCLUSÃO

A destilação de bio-óleo de gordura residual produziu frações semelhantes as da gasolina, querosene e diesel verdes), com rendimentos médios de 13,94, 23,40 e 37,71% (peso), respectivamente, bem como rendimento global médio de 75,05% (peso), os quais estão de acordo com aqueles descritos na literatura [24-34], ao mesmo tempo em que, o

rendimento médio global obtido neste trabalho é superior aos encontrados nas literaturas [24, 27, 31-32,34].

De modo geral, o Exp. IV, devido ser a amostra de bio-óleo coletada do último ponto reacional do craqueamento termo-catalítico da gordura residual, possui os maiores rendimentos e melhores propriedades físico-químicas. Dessa forma, o índice de acidez, por exemplo, variou para esse experimento de 2,34 a 4,35 mgKOH/g para frações destiladas, valores bem abaixo daqueles encontrados na literatura, o que ratifica a ausência de compostos oxigenados e, por conseguinte, a presença de altas concentrações de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS

- [1] MOTA, Claudio J. A.; MONTEIRO, Robson S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 36, n. 10, p.1483-1490, ago. 2013.
- [2] DEMIRBAS, A. "Introduction to Biofuels". *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, chapter 2, p. 39. Turkey, 2007.
- [3] FERNANDES, R. K. M. et al. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental. In: *Encontro Nacional De Engenharia De Produção*, 28., 2008, Rio de Janeiro.
- [4] RAMYA, G. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 170–178, 8 August. 2012.
- [5] KATIKANENI, S. P. R; ADJAYE, R. J. D.; O. IDEM; BAKHSHI, N. Performance studies of various cracking catalysts in the conversion of canola oil to fuels and chemicals in a fluidized-bed reactor. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1998, Vol. 75, Issue 3, 381–391.
- [6] LIMA et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.
- [7] COSTA NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, ano 4, p. 531-537, 2000.
- [8] CVENGROS, J.; CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, n. 2, p. 173-181, 2004.
- [9] SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo-química. *Química Nova*, Vol. 30, Nº 3, 2007, 667-676
- [10] SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.
- [11] OTTO, R.B. Gasolina derivada de óleos vegetais. *Boletim do Instituto de Óleos*, n. 3, p. 91-99, 1945.
- [12] MELLDE, R.W.; MAASING, I.M.; JOHANSSON, T.B. Advanced automobile engines for fuel economy... *Annu. Rev. Energy*. n. 14, p. 425, 1989.
- [13] JUNQUEIRA, W.B.C. *Desempenho de caixa de gordura empregada no tratamento preliminar dos efluentes de restaurante universitário*. 2014. 219 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e em Sistemas Agrícolas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

- [14] MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.
- [15] GUSMÃO, J. et al. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel Catal. Today. v. 5, n. 4, p. 533-534, 1989.
- [16] ONG, Y. K. e BHATIA, S., 2009 The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy* n.35 p 111 – 119, 2009.
- [17] PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 338–347, 2009.
- [18] SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: interciência, 2008.
- [19] FOUST, Alan S., WENZEL, Leonard A., CLUMP, Curtis W., MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce; Princípios das Operações Unitárias. Tradução por Horácio Macedo –Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [20] GEANKOPLIS, C. J.; Transport Process Principles (Includes Unit Operations). Fourth Edition. 2002.
- [21] LIMA et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.
- [22] FERREIRA, C. F. *Estudo sistemático do processo para obtenção e desacidificação das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionada*. 2016. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.
- [23] LINDEMANN, C.; SCHMIDT, V. W. *Destilação*. 2010. 41 f. Disciplina de Operações Unitárias, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul. 2010.
- [24] Ferreira C. C; Costa E. C; de Castro D. A. R; Pereira M. S; Mâncio A. A; Santos M. C; Lhamas D. E. L; da Mota S. A. P; Leão A. C; Duvoisin S. Jr; Araújo M. E; Borges L. E. P; Machado N. T. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017; 127:468-489
- [25] da Mota S. A. P; Mâncio A. A; Lhamas D. E. L; de Abreu D. H; da Silva M. S; dos Santos W. G; de Castro D. A. R; de Oliveira R. M; Araújo M. E; Borges L. E. P; Machado N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014; 110:1-11
- [26] THOMAS et al. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- [27] ALMEIDA, H. S. *Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha*

ativada termicamente. 2015. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

[28] OLIVEIRA, R. M. *Produção de biocombustíveis via craqueamento termo-catalítico de gordura residual com lama vermelha ativada quimicamente como catalisador*. 2019. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

[29] CASTRO, D. A. R. *Estudo do Processo de pirólise de sementes de açaí (euterpe oleracea mart.) Para produção de biocombustíveis*. 2019. 291 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

[30] DOS SANTOS, W. G. *Estudo do processo de produção de biocombustíveis via pirólise de resíduos de pneus*. 2019. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

[31] PEREIRA, A. M. *Estudo do processo de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino para produção de biocombustível*. 2017. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

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

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

[34] LHAMAS, A. M. *Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (Elaeis guineenses) e do óleo de buriti (mauritia flexuosa l.) para produção de biocombustível*. 2013. 218 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

[35] Xue-Song Zhang; Guang-Xi Yang; Hong Jiang; Wu-Jun Liu; Hong-Sheng Ding. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Scientific Reports*. 2013; 3:1-7. Article Number 1120

[36] **Resolução ANP N° 65 DE 10/12/2014.**
<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=278439>