



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS EM
PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE
SOJA EM REGIME CONTÍNUO**

Juliana Petrocchi Rodrigues

Orientador: Prof. Paulo A. Z. Suarez

Co-Orientador: Prof. Joel Camargo Rubim

Brasília
2007

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS EM
PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE
SOJA EM REGIME CONTÍNUO**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Química, da
Universidade de Brasília, como
requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Química.

JULIANA PETROCCHI RODRIGUES

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Co-orientador: Prof. Joel Camargo Rubim

Brasília

2007

Folha de aprovação

Dedico este trabalho aos
meus pais e ao Caio por
todo o amor.

Agradecimentos

Agradeço a toda a minha família – pai, mãe, irmãos, cunhados e especialmente aos meus sobrinhos – por todo o apoio e amor ao longo desses anos.

Agradeço ao meu amor Caio por me incentivar, apoiar e suportar em todos os momentos.

Agradeço ao professor Paulo Anselmo Ziani Suarez pela orientação, compreensão, ensinamentos, amizade e, sobretudo pela confiança em mim depositada na realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Joel pelos ensinamentos e ajuda e ao professor Carlos Kleber pela minha formação em laboratório.

Agradeço aos membros da banca examinadora – professora Simoni, professor Ronaldo e professor Alexandre – por aceitarem o convite.

Agradeço aos meus amigos que contribuíram diretamente neste trabalho – Flávia, Vianney, Cabelo e Melqui – e aos amigos que sempre me apoiaram e incentivaram – Andréa, Vítor, Andréia, Jean, Gabriella, Xande, Buchecha, César, Wender, Lígia, Rafael, Helena, Leila.

Agradeço especialmente a três amigas – Denise, Otilie e Sayuri – que sempre estiveram junto comigo e ao meu afilhado Arthur que me deu novo ânimo para concluir este trabalho.

Agradeço ao Rodrigo Lavich pela amizade, empolgação e ensinamentos de engenharia.

Agradeço aos alunos de iniciação científica – Miyagi, Gustavo, Rogério, Martha e Ivan – pela ajuda fundamental na conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas de laboratório que tornaram esta jornada mais prazerosa pela companhia.

Agradeço aos funcionários Júnior, Thaís e Inocência e ao Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Agradeço à EMBRAPA e ao CNPq pela bolsa concedida e a todos os órgãos que tornaram a mini-usina uma realidade – FBB, MCT, MDA, MAPA.

Agradeço a Deus por tudo.

Resumo

A pirólise de óleos e gorduras consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc.

A reação de craqueamento pode ser interessante por não necessitar de outras matérias-primas, a não ser óleo ou gordura e um forno para que se realize o aquecimento. Considerando a busca pela auto-suficiência energética de comunidades isoladas, principalmente na Amazônia, semi-árido nordestino e regiões isoladas do Cerrado e, além disso, a capacidade de produção de oleaginosas destas regiões, foi desenvolvida uma planta piloto de craqueamento de óleos e gorduras vegetais ou animais que possa vir a servir para a produção de biocombustíveis.

Este estudo visou otimizar a planta de craqueamento a fim de se obter a temperatura ótima de operação, na qual os produtos obtidos atendam às especificações para diesel de petróleo segundo a ANP. Para tanto, foram estudadas três diferentes temperaturas de craqueamento e os produtos obtidos a cada temperatura foram submetidos a análises físico-químicas de Destilação Automática, Viscosidade, Ponto de Fulgor, Índice de Cetano, Corrosão ao Cobre, Densidade a 20 °C, Resíduo de Carbono e Índice de acidez. Além disso, foram feitas análises químicas para se determinar a composição final do craqueamento. O biocombustível produzido a 405 °C foi o que melhor atendeu às especificações exigidas.

Abstract

Vegetable oil pyrolysis consists on molecules breaking at high temperatures, in the presence or absence of catalysts. Hydrocarbons very similar to those present in petroleum are formed in this reaction, and also some oxygenated compounds like esters, carboxylic acids, aldehydes and others.

Pyrolysis reaction is interesting because it doesn't need any other raw material than oils or fats and an oven for heating. Considering the search for energetic self-sufficiency for isolated communities, mainly in central Amazônia, northeast semi-arid and isolated Brazilian Savannah areas and, the oleaginous production capacity of those regions, a vegetable oil and animal fats pyrolysis pilot plant was developed to improve biofuel production.

This Work purpose is to optimize the pyrolysis plant in order to obtain the best operation temperature, in which the diesel like fuel produced will attend to ANP specifications for petroleum diesel. To accomplish this purpose, three different pyrolysis temperatures were studied as well as their products. Different analysis were carried out, such as automatic distillation, viscosity, flame point, cetan index, copper corrosion, density at 20°C, carbon residue and acidity index. Furthermore, chemical analysis were made to define pyrolysis final composition. Biofuel produced at 405 °C was the best when compared to required specifications.

Índice

Capítulo 1: Introdução geral e objetivos	1
1.1 Introdução.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivos específicos	6
Capítulo 2: Revisão bibliográfica	7
2.1 Histórico.....	8
2.2 Craqueamento térmico	12
Capítulo 3: Materiais e métodos.....	18
3.1 Reação de craqueamento.....	19
3.2 Análises físico-químicas	20
3.2.1 Destilação automática	21
3.2.2 Viscosidade cinemática.....	21
3.2.3 Ponto de fulgor.....	21
3.2.4 Índice de cetano	22
3.2.5 Corrosão ao cobre.....	22
3.2.6 Densidade	23
3.2.7 Resíduo de carbono	23
3.2.8 Índice de acidez	23
3.3 Análises químicas.....	24
3.3.1 Cromatografia gasosa	24
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho	24
Capítulo 4: Resultados e discussão	25
4.1 Craqueamento de óleo de soja a 390 °C	28
4.2 Craqueamento de óleo de soja a 405 °C.....	32
4.3 Craqueamento de óleo de soja a 420 °C.....	36
4.4 Comparação dos resultados nas três diferentes temperaturas.....	40
Conclusão	46

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição de ácidos graxos no óleo de soja.	2
Tabela 2: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 390 °C.....	29
Tabela 3: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C	29
Tabela 4: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C.	31
Tabela 5: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 390 °C.....	32
Tabela 6: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.....	33
Tabela 7: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 405°C	33
Tabela 8: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.	35
Tabela 9: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 405 °C.....	36
Tabela 10: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 420 °C.....	37
Tabela 11: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 420°C	37
Tabela 12: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 420 °C.....	39
Tabela 13: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 420 °C.....	40

Lista de figuras

Figura 1: Transformação de óleo vegetal por craqueamento e por transesterificação.	3
Figura 2: Distribuição da Matriz Energética Brasileira - ano 2006.	9
Figura 3: Ciclo curto do Carbono.	11
Figura 4: Mecanismo da transferência do hidrogênio gama.	13
Figura 5: Mecanismo da beta eliminação.	14
Figura 6: Reação global de craqueamento primário.	15
Figura 7: Desoxigenação de ácidos carboxílicos.	15
Figura 8: Produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos. .	16
Figura 9: Reação de radicais no craqueamento térmico.	16
Figura 10: Ressonância do radical formado no craqueamento de triacilglicerídeo.	17
Figura 11: (a)Foto do reator de craqueamento, (b) detalhe do controlador de temperatura dos pratos.	19
Figura 12: (a) Queimador ligado, (b) controlador de temperatura do sistema. .	20
Figura 13: Sistema de coleta das frações de destilação do produto craqueado.	20
Figura 14: Forno do reator de craqueamento. (a) antes de modificações e (b) depois das modificações.	26
Figura 15: Detalhe do pré-aquecedor de óleos.	27
Figura 16: (a) vasos coletor e de selagem e (b) flaire durante a queima dos gases produzidos no craqueamento.	27
Figura 17: Sistema de coleta dos produtos do craqueamento.	28
Figura 20: Cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C. .	31
Figura 21: Comatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.	35
Figura 22: Cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 420 °C. .	39
Figura 23: Comparação entre os rendimentos nas diferentes temperaturas.	41
Figura 24: Comparação em porcentagem das vazões dos produtos.	42
Figura 25: Massa específica média a 20 °C das amostras a diferentes temperaturas de craqueamento.	43

Figura 26: Índice de acidez das misturas dos produtos dos pratos nas diferentes temperaturas.	44
Figura 27: Espectros normalizados de infra-vermelho dos produtos obtidos nas três diferentes temperaturas.....	45

Capítulo 1: Introdução geral e objetivos

1.1 Introdução

A crise do petróleo, que vem se agravando nas últimas 3 décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental têm levado o mundo a uma busca por fontes alternativas de energia.

O estudo do uso de biomassa como fontes alternativas de energia foi intensificado depois da segunda metade do século XX em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, impulsionadas pela crise do petróleo, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental. Tais fatores vêm incentivando pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para talvez, promover um possível desenvolvimento econômico-social de regiões isoladas no Brasil.¹

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou triacilglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, e outros compostos em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, entre outros.² A Tabela 1 mostra os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja.³

Tabela 1: Composição de ácidos graxos no óleo de soja.

Ácido graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula	%
Palmítico	Hexadecanóico	C16	$C_{16}H_{32}O_2$	10,2
Estearico	Octadecanóico	C18	$C_{18}H_{36}O_2$	3,7
Oleico	Cis-9-octadecenóico	C18:1 (n9)	$C_{18}H_{34}O_2$	22,8
Linoleico	Cis-9,cis-12-octadecadienóico	C18:2 (n9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$	53,7
Linolênico	Cis-9, cis-12, cis-15-octadecetrienóico	C18:3 (n9, 12, 15)	$C_{18}H_{30}O_2$	8,6

As principais rotas para obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais são a transesterificação e o craqueamento térmico e/ou catalítico. A Figura 1 mostra as diferenças entre estes dois tipos de reação.

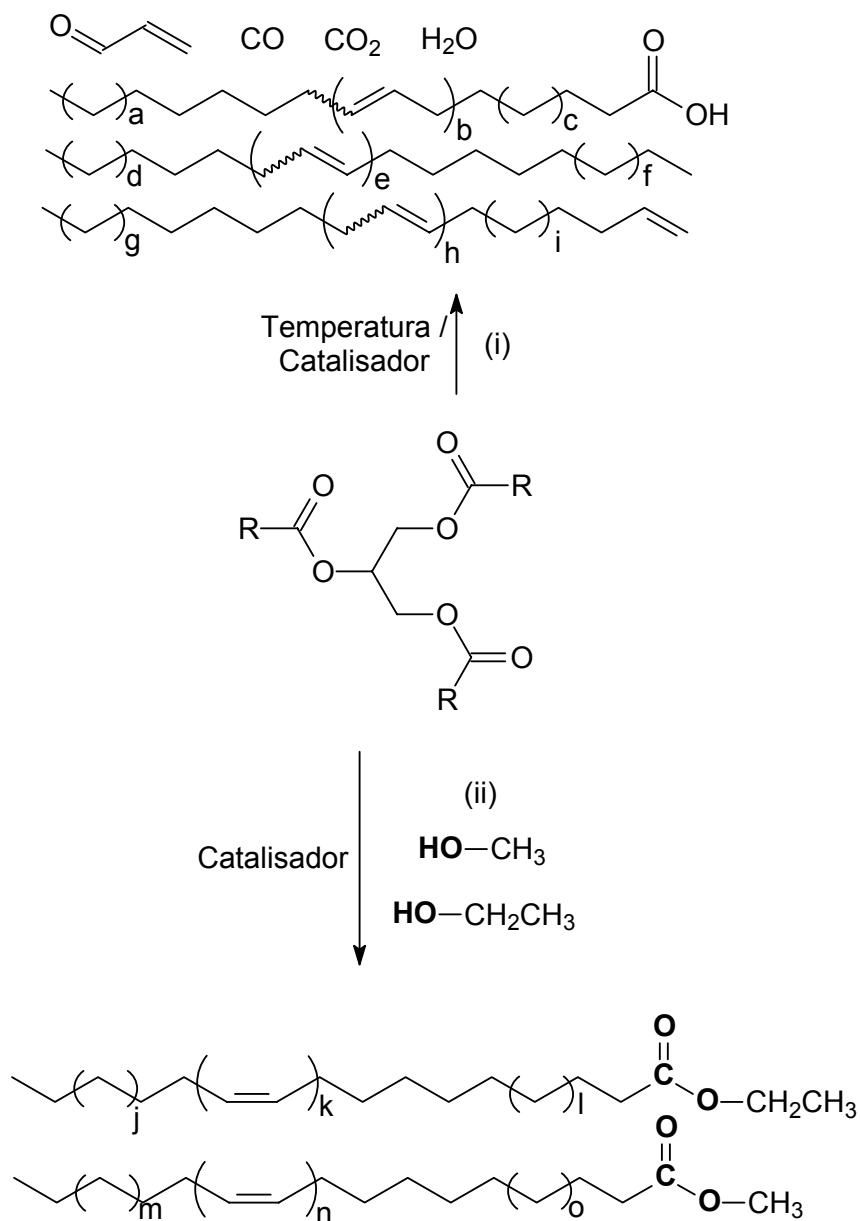


Figura 1: Transformação de óleo vegetal por craqueamento (i) e por transesterificação (ii).

Na reação de transesterificação, o óleo vegetal é misturado a metanol ou etanol, e na presença de um catalisador dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Essa mistura é o que hoje se conhece como biodiesel. Como subproduto desta reação forma-se glicerina. A reação de transesterificação é bem estudada e estabelecida principalmente utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos.⁴ Muitos artigos científicos mostram inúmeros estudos sobre a reação de transesterificação com diferentes triacilglicerídeos.^{3,5-6} O uso de catalisadores básicos apresenta o problema de saponificação quando o óleo ou gordura possui alto teor de ácidos graxos livres ou há presença de água no meio reacional,

causando a hidrólise dos triacilglicerídeos. A formação de sabões, além de consumir parte do catalisador, forma emulsões dificultando a separação dos produtos finais (ésteres e glicerina).⁷ Apesar deste problema, a indústria prefere este tipo de catalisador principalmente por apresentar uma atividade 4.000 vezes maior do que quando são utilizados ácidos minerais.⁸

As primeiras patentes para produção de biodiesel apareceram na Europa⁹ e Estados Unidos¹⁰ nas décadas de 1930 e 1940, respectivamente. No Brasil, a primeira patente para produção de biodiesel por transesterificação apareceu em 1980¹¹, com estudos realizados na Universidade Federal do Ceará.

O biodiesel obtido pela transesterificação apresenta propriedades físico-químicas diferentes às do diesel de petróleo. A principal vantagem é a biodegradabilidade e menor toxicidade que o biocombustível apresenta.¹² Porém, as suas diferenças não permitem que o biodiesel seja utilizado diretamente em motores, havendo a necessidade de modificações.

O craqueamento de óleos vegetais, outra reação que modifica as propriedades do óleo vegetal e é também amplamente estudada, consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.¹

1.2 Objetivos

Depois de pesquisas realizadas no laboratório em que testes de craqueamento de óleos vegetais foram feitos em reatores de bancada com óleos de soja, dendê e mamona,¹³ o que resultou em um projeto e construção de unidade piloto de craqueamento de óleos e gorduras para produção de 200 L.dia⁻¹ de biocombustíveis, sendo depositada uma patente em 2002.¹⁴ Desde então, vêm sendo realizados diversos estudos a fim de otimizar o rendimento na produção do biocombustível e determinar a temperatura ideal para que se obtenha combustíveis de boa qualidade.

Considerando a busca pela auto-suficiência energética de certas comunidades isoladas, principalmente na Amazônia, semi-árido nordestino e

regiões isoladas do Cerrado e ainda, a capacidade de produção de oleaginosas destas regiões, o estudo da viabilidade de produção de biocombustíveis de forma auto-suficiente foi iniciado. Também há o fato de que tais regiões se encontram distantes dos centros urbanos e são altamente dependentes de diesel, que por muitas vezes é a única fonte de energia utilizada, já que pode abastecer reatores de energia e também tratores e maquinarias agrícolas imprescindíveis para o desenvolvimento da agricultura local e, por consequência, o desenvolvimento da comunidade, já que essa é a principal fonte de renda dos habitantes. Uma vez que a transesterificação não consegue deixar as comunidades mais distantes dos centros urbanos independentes destes, pois ainda seria preciso comprar álcool e catalisadores para a produção do biocombustível além do passivo ambiental que a disposição final da glicerina produzida pode trazer, a reação de craqueamento se torna mais interessante por não necessitar de outras matérias primas a não ser o óleo ou gordura e um forno para que se realize o aquecimento.

Uma vez que a utilização de combustíveis obtidos por craqueamento de óleos vegetais revelou-se promissora, este estudo objetivou aperfeiçoar o processo de craqueamento em um reator projetado para produzir 200 L de combustível por dia. A idéia é que as próprias oleaginosas que são cultivadas se tornem matéria-prima para o combustível que move estas comunidades isoladas. Após verificar que as reações de craqueamento feitas em laboratório ocorrem acima de 350 °C, e que o rendimento dos produtos com destilação na faixa de temperatura da fração diesel é em torno de 60 %, começou-se o estudo na planta-piloto. Para tanto, três temperaturas diferentes foram testadas: 390 °C, 405 °C e 420 °C, a fim de otimizar o balanço mássico do sistema e atestar a viabilidade da reação de craqueamento na busca pela auto-suficiência energética de comunidades isoladas.

1.2.1 Objetivos específicos

- Otimizar um protótipo de um craqueador térmico de óleos vegetais, acoplado a uma torre de destilação fracionada, que permita a obtenção de um combustível sucedâneo ao diesel de petróleo;
- Descrever o balanço de massa do sistema;
- Determinar a melhor temperatura para obtenção do biocombustível;
- Determinar os parâmetros físico-químicos dos biocombustíveis produzidos;
- Determinar a composição química dos biocombustíveis produzidos.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1 Histórico

O uso de óleos vegetais como combustível tem seu marco inicial no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, que leva seu nome, testou em seus motores óleo de amendoim e petróleo bruto.¹⁵ Contudo, o petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais.³ Durante a década de 1940, na China, uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo foi obtida pelo craqueamento de óleo de tungue e utilizado diretamente em motores diesel.¹⁶

No Brasil, o melhor exemplo da busca por combustíveis renováveis vem do etanol obtido pela fermentação da cana-de-açúcar. Em resposta à crise do petróleo, o Governo Federal criou na década de 1980 o programa denominado Pró-Álcool que implementou e regulamentou o uso de etanol hidratado como combustível em motores com adaptações e uma mistura de etanol anidro na gasolina proveniente do petróleo. Antes deste programa, a gasolina fóssil era utilizada pura diretamente nos motores. Hoje essas misturas contêm entre 20 e 25 % de álcool na gasolina. Em 1975, o Governo Federal também criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, o Pró-Óleo. Este plano objetivava gerar um excedente significativo de óleos vegetais para tornar seu custo compatível ao dos óleos minerais. Era prevista a regulamentação da mistura de 30 % de óleos vegetais ou derivados ao diesel de petróleo com perspectivas de substituição integral em longo prazo.¹⁷

Nos últimos anos, o Governo Federal, o Congresso Nacional e a imprensa travaram uma discussão sobre o uso de óleos vegetais como fonte de energia devido ao grande potencial do Brasil como produtor de matéria-prima. O governo tem criado comissões para desenvolver estratégias a fim de implementar o Pró-Biodiesel, com alguns projetos de lei em andamento e

o ato regulatório para misturas de biodiesel em diesel fóssil já editado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.¹⁸

Considerando a matriz energética brasileira, representada na Figura 2,¹⁷ percebe-se que o Brasil possui um grande potencial para a produção de energia derivada de biomassa. Atualmente, isso se deve à produção de álcool a partir da cana-de-açúcar. Com o advento do biodiesel, a tendência é que haja um aumento na participação da biomassa na produção de energia para o país. Porém, o país ainda apresenta uma forte dependência do petróleo, o que não é desejável em termos econômicos e sustentáveis por se tratar de uma fonte de energia esgotável.

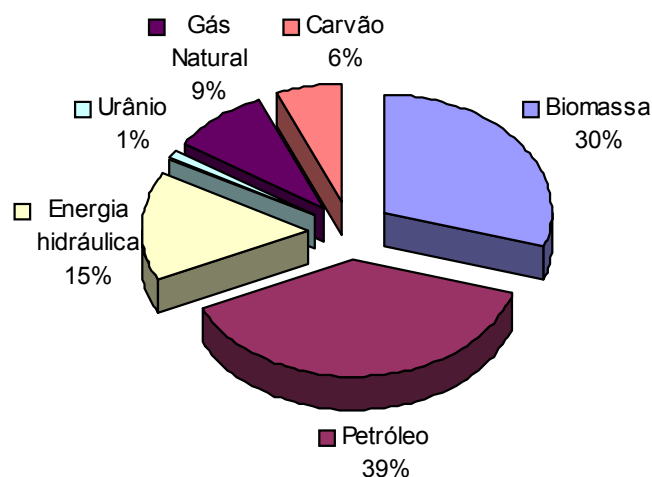


Figura 2: Distribuição da Matriz Energética Brasileira - ano 2006.

O uso de combustíveis derivados de biomassa traz importantes benefícios sociais, tais como a geração de emprego e de renda que pode ser proporcionada pela implementação de um programa de produção de biodiesel em comunidades agrícolas. Considerando o grande potencial que o Brasil tem para produção de óleos vegetais devido ao território extenso e ainda não completamente explorado, regiões como o semi-árido nordestino e a Amazônia central podem apresentar alternativas de culturas agrícolas a fim de suprir o excesso de demanda causado pela produção de biodiesel. Essa produção nestas áreas poderia suprir energeticamente comunidades com dificuldades de obtenção de combustíveis, tornando-as auto-suficientes. Por exemplo, a plantação de mamona (*Ricinus communis*)

possui excelente adaptação no semi-árido nordestino, podendo ser uma alternativa para o desenvolvimento das regiões mais pobres do país. Por outro lado, o reflorestamento de áreas degradadas da Amazônia pode ser feito com plantações de dendê (*Elaeis sp.*) e, possivelmente, pode ser uma boa opção para a ocupação sustentável e o desenvolvimento econômico e social da região.¹⁷

O uso de combustíveis derivados do petróleo tem um grande impacto na qualidade do meio ambiente, enquanto que o uso de biocombustíveis permite que um ciclo curto do carbono seja estabelecido, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. O efeito da maior concentração de CO₂ na atmosfera é um agravamento do aquecimento global, que com o acúmulo de gás carbônico na atmosfera é intensificado, provocando um aumento na temperatura média do planeta. A Figura 3 apresenta esquemas da produção de dióxido de carbono por veículos automotivos, utilizando combustíveis fósseis e derivados de biomassa. Pode-se perceber que o uso de derivados de petróleo aumenta a concentração de CO₂ na atmosfera, enquanto o uso de biomassa permite uma reabsorção do CO₂ liberado.

Fotosíntese

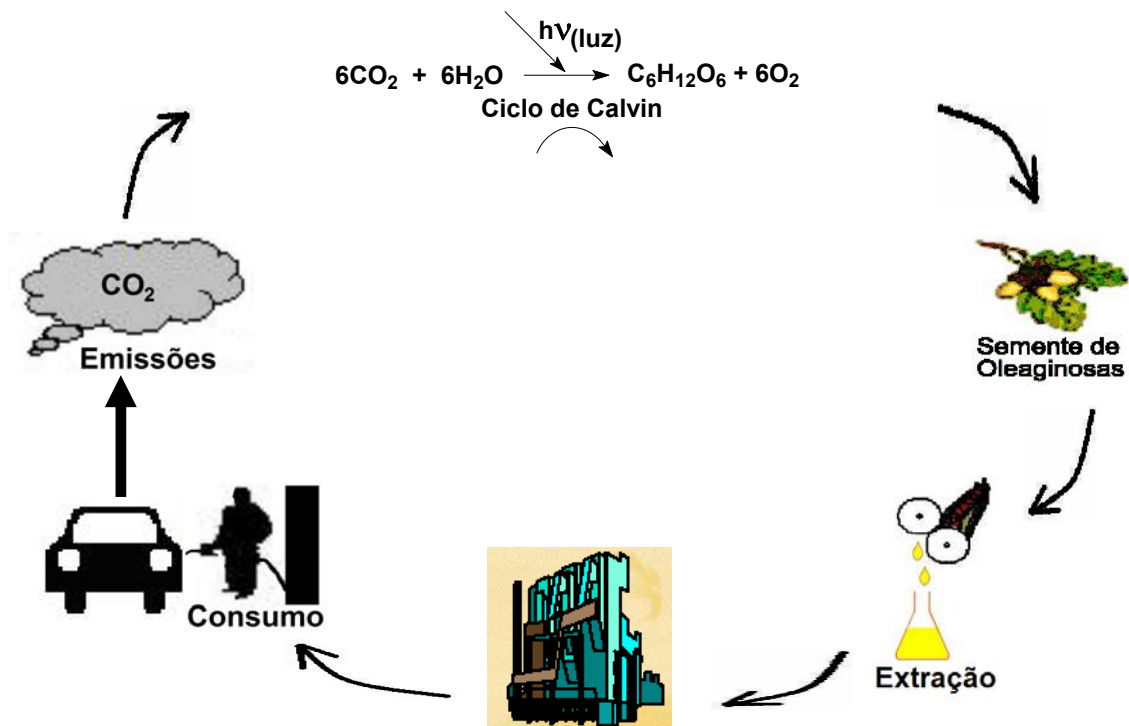


Figura 3: Ciclo curto do Carbono

Dentro deste contexto, surgiu em 04 de dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo a garantia da viabilidade econômica do biocombustível e visa à inclusão social e ao desenvolvimento regional. A principal ação legal a partir do PNPB foi a criação de uma Lei ¹⁹ que torna facultativo o acréscimo de 2% (B2) de biodiesel no diesel fóssil até 2008 e depois desta data será obrigatório tal acréscimo. Entre 2008 e 2013 haverá um aumento desta mistura para 5% (B5), tornando-se obrigatório posteriormente a esta data. Segundo esta Lei, biodiesel é todo “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” Portanto, todo combustível produzido a partir de óleos e gorduras, por qualquer tipo de reação, poderia ser chamado biodiesel segundo a Lei Federal. Porém, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ainda não regulamentou o uso de biocombustíveis produzidos por craqueamento de óleos e gorduras. O biodiesel é definido pela ANP como sendo “combustível composto de alquilésteres de ácidos

graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”²⁰, sendo, portanto apenas regulamentado o biodiesel obtido pela transesterificação de óleos e gorduras.

Nas duas últimas décadas houve um avanço considerável nas pesquisas relativas ao Biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais. Além dos vários testes de motores que foram realizados, algumas plantas piloto começaram a ser construídas em diferentes cidades. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização, quando foi instalada a primeira indústria de ésteres etílicos de óleo de soja no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês.²¹ Atualmente, estão sendo implementadas indústrias em diversos estados brasileiros, como as unidades de grande porte já instaladas nos estados do Piauí e do Ceará.²²

2.2 Craqueamento térmico

Como já mencionado, o craqueamento de óleos vegetais já era feito na China durante a década de 1940 com óleo de Tungue. Desde então, muitos estudos vêm sendo realizados com fontes vegetais e animais diferentes, tais como soja,²³ babaçu,²⁴ canola,²⁵ dendê,²³ gordura suína,²⁶ entre outros.

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra das cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados. Tal fato se dá porque a energia cinética das moléculas que compõem o sistema tende a aumentar com o aumento da temperatura. Quando essa energia cinética é maior que a energia potencial que mantém as ligações dos átomos, ocorre a ruptura de tais. Existem trabalhos na literatura que determinam a dependência da formação dos produtos do craqueamento com a temperatura e taxa de aquecimento que o sistema é submetido.^{3, 27, 28}

O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triacilglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento.

Estudos mostram que a reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas.^{25, 29, 30} Na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário.

Para explicar o craqueamento primário são propostos na literatura dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta.^{16, 23, 29, 30, 31}

Pelo mecanismo de transferência do hidrogênio gama, um alceno terminal é eliminado por cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo. O subproduto da reação é uma molécula de triacetin. Na literatura verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final, porém o triacetin não está dentre os produtos, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações.^{16, 13, 29} A Figura 4³¹ mostra o mecanismo da transferência do hidrogênio gama.

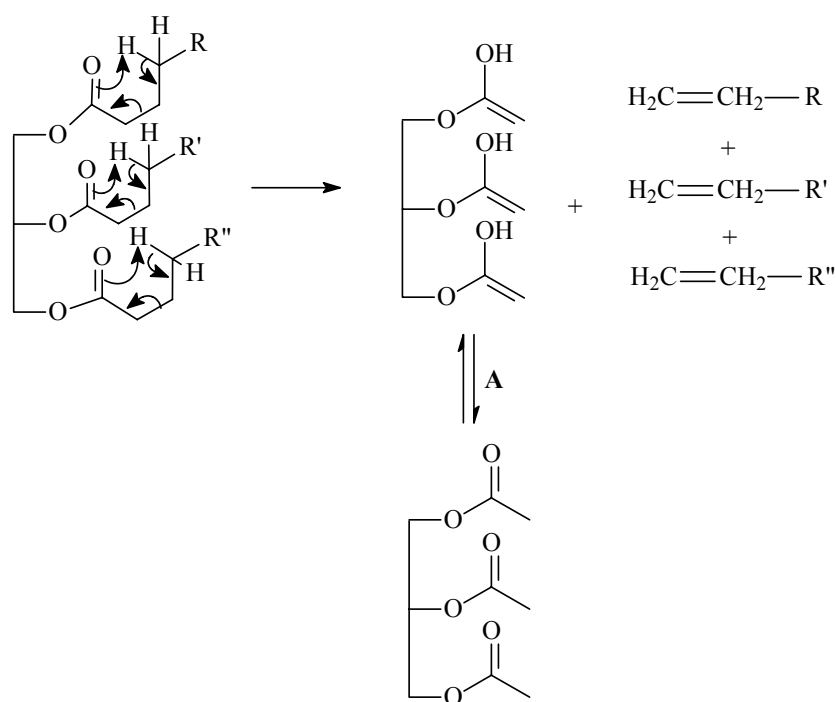


Figura 4: Mecanismo da transferência do hidrogênio gama (A) Equilíbrio ceto-enólico.

No outro mecanismo proposto, o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Então, uma estrutura intermediária estável de seis membros é formada. Duas eliminações beta seqüenciais e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triacilglicerídeo e, ainda, uma molécula de acroleína.³¹ A Figura 5³¹ mostra o mecanismo da beta eliminação.

Trabalhos relatados na literatura mostram, por análises cromatográficas, a presença de produtos formados pelas duas rotas indicando que ambas podem acontecer durante o processo de craqueamento.^{13, 16, 32} A Figura 6³¹ mostra a reação global do craqueamento primário.

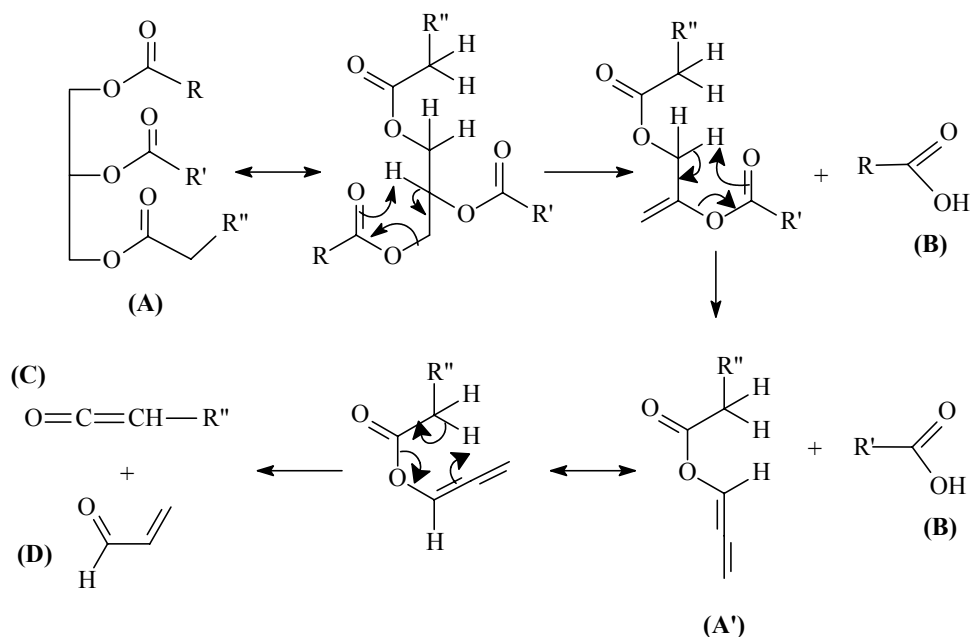


Figura 5: Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.

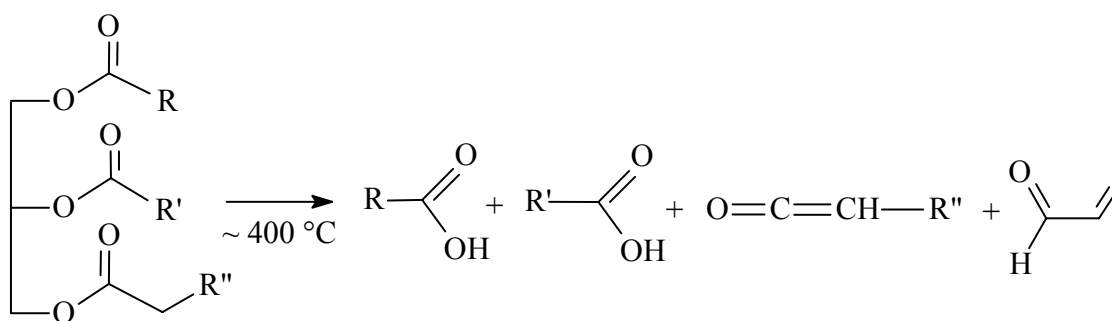


Figura 6: Reação global de craqueamento primário.

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação. A Figura 7³¹ mostra as duas rotas de desoxigenação.

Os dois mecanismos formam produtos diferentes, como pode ser visto: a descarboxilação fornece alcanos e dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono.³³ Verificou-se por cromatografia gasosa que os dois processos ocorrem simultaneamente devido aos produtos identificados ao final da reação.²⁹ Índícios mostram que os mecanismos se dão via radicais, pois estes são facilmente formados em altas temperaturas.²³

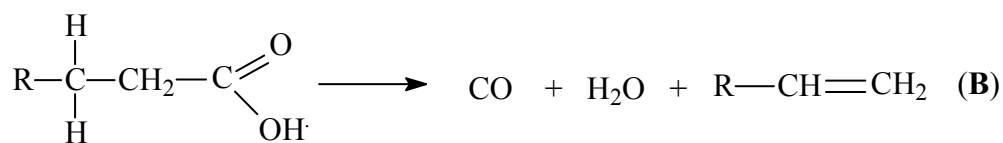
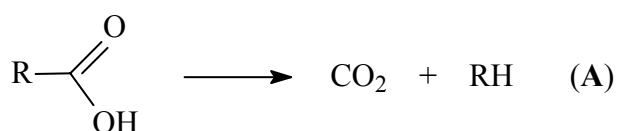


Figura 7: Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.

Existem evidências também de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido a ciclizações seguidas de desidrogenações.^{24, 25, 34} A Figura 8³ mostra algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento.

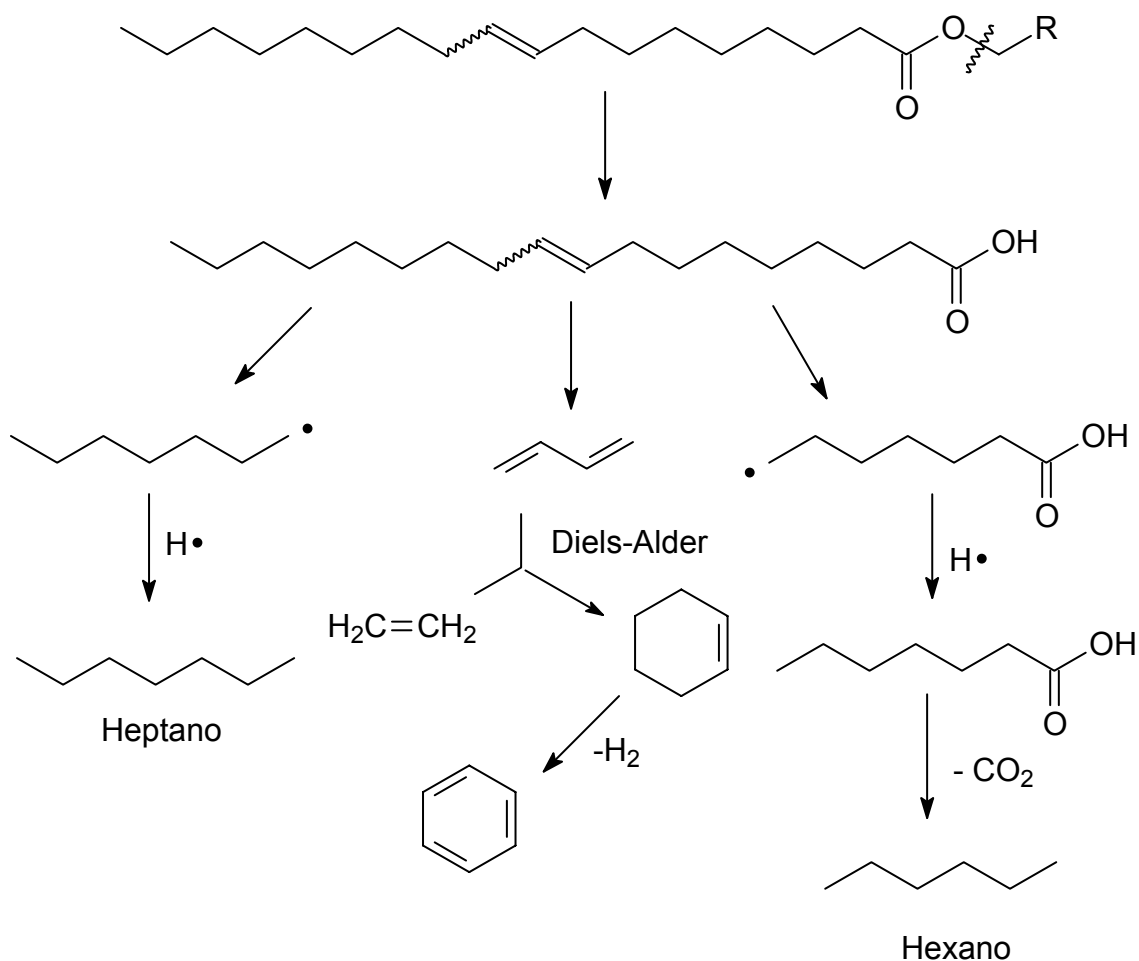


Figura 8: Produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos.

Como vemos na Figura 8, além de compostos cíclicos são formados também compostos radiculares, que favorecem a reação entre duas ou mais moléculas, formando produtos de maior peso molecular. A Figura 9³⁵ mostra as possíveis polimerizações que podem ocorrer durante o craqueamento.

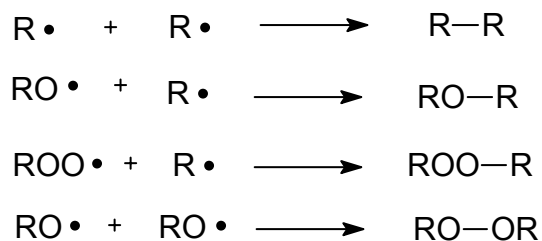


Figura 9: Reação de radicais no craqueamento térmico.

As reações radiculares ocorrem principalmente nos ácidos graxos insaturados, devido à estabilização que as insaturações conferem aos radicais formados, como mostra a Figura 10³⁵. A formação dos radicais

ocorre pela retirada de um hidrogênio ligado ao carbono alfa à dupla ligação. A reatividade dos hidrogênios, que facilita a retirada destes se dá na seguinte ordem: alílico >> terciário > secundário > primário.³⁶

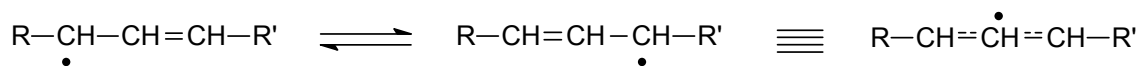


Figura 10: Ressonância do radical formado no craqueamento de triacilglicerídeo.

Recentemente, foi mostrado que apenas com destilação dos produtos obtidos pelo craqueamento térmico, sem uso de catalisadores, o biocombustível obtido satisfaz os parâmetros exigidos para o diesel de petróleo, mostrando que o produto craqueado pode ser utilizado diretamente nos motores, sem a necessidade de modificações.¹² Porém, a ausência de catalisador permite a presença de compostos oxigenados no produto, aumentando ligeiramente a acidez deste. Estudos vêm sendo desenvolvidos para minimizar esse tipo de problema.

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Reação de craqueamento

As reações de craqueamento foram todas feitas utilizando-se óleo de soja refinado disponível comercialmente. O reator de craqueamento foi construído em aço inox, conforme a patente [14], e todas as reações foram acompanhadas durante, pelo menos, um período de quatro horas.

O equipamento desenvolvido consiste em um reator de craqueamento de óleos vegetais acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos obtidos contendo nove pratos de destilação, mostrados na Figura 11. A destilação se dá através das diferentes faixas de ebulição dos produtos que condensam nos pratos. As temperaturas de cada prato bem como a do interior do reator, são constantemente monitoradas por termopares e o óleo é adicionado no reator através de um funil de adição com duas válvulas (Figura 11).



Figura 11: (a)Foto do reator de craqueamento, (b) detalhe do controlador de temperatura dos pratos.

O sistema é aquecido por um queimador do tipo industrial com um medidor de vazão acoplado para que se possa medir a quantidade de gás gasta pelo sistema reacional (Figura 12a). O gás utilizado para queima é o

GLP. No queimador, há um termostato que controla a temperatura da reação ligando e desligando o mesmo para que esta se mantenha constante na temperatura programada (Figura 12b).

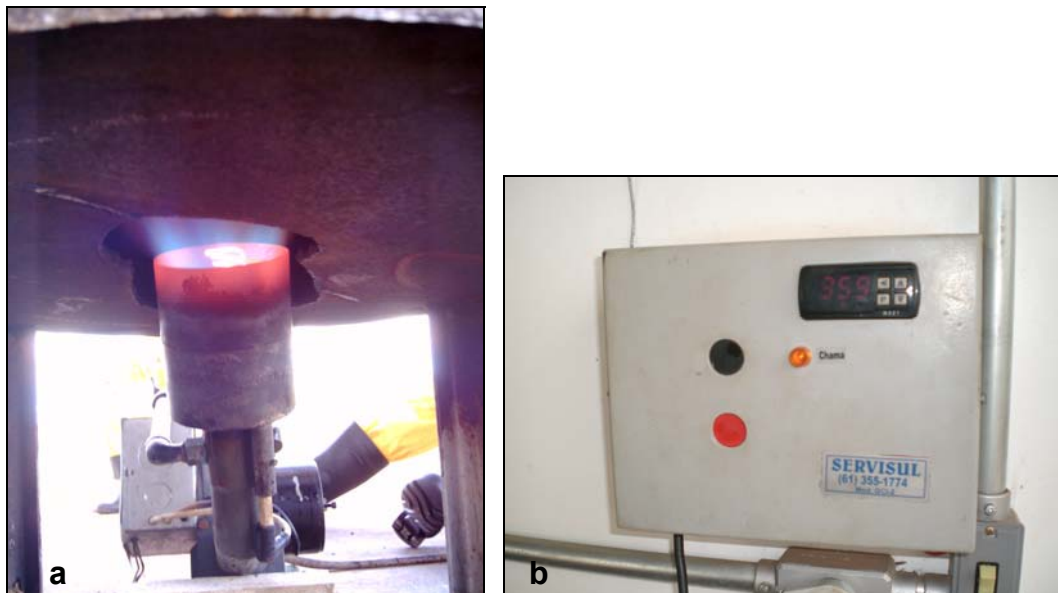


Figura 12: (a) Queimador ligado, (b) controlador de temperatura do sistema.

Quando as temperaturas dos pratos de destilação não variam mais, mantendo-se constantes, o sistema atinge o equilíbrio e as frações começam a ser coletadas conforme mostrado na Figura 13.



Figura 13: Sistema de coleta das frações de destilação do produto craqueado.

3.2 Análises físico-químicas

Após a coleta, os produtos são analisados de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para óleo diesel automotivo.³⁷ As análises feitas foram: Destilação Automática (ASTM D

86), Viscosidade (ASTM D 445), Ponto de Fulgor (ASTM D 93), Índice de Cetano (ASTM D 4737), Corrosão ao Cobre (ASTM D 130), Densidade a 20°C (NBR 7148) e Resíduo de Carbono (ASTM D 189). Foi também calculado a Índice de acidez dos combustíveis segundo norma para determinação de ácidos graxos livres (AOCS Cd 3d63). Cada uma das análises será detalhada a seguir.

3.2.1 Destilação automática

A destilação de cada amostra foi feita em destilador automático Herzog modelo HDA 627. 100 mL referentes a cada tipo de reação foram submetidos à destilação, segundo a norma ASTM D86. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em microcomputador os resultados obtidos para cada ponto estabelecido pela norma.

3.2.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade de cada amostra foi determinada por meio de viscosímetro de ubbelohde certificado em banho térmico para determinação de viscosidade Herzog modelo HVB-438 de acordo com a norma ASTM D445. O tempo de escoamento do craqueado pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela equação 1.

$$\eta = t.C \quad (1)$$

Onde t= tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos, C= constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras.

3.2.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor dos combustíveis foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, conforme método ASTM D93, que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada. O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado à taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares

simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a labareda e se registre o ponto de fulgor.

3.2.4 Índice de cetano

O cálculo do índice de cetano é efetuado tendo à disposição as temperaturas da destilação em 10 %, 50 % e 90 % de volume de líquido destilado e dispondo também da densidade da amostra na temperatura especificada pela norma ASTM D613. O índice de cetano é dado pela equação 2.

$$CCI = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad (2)$$

onde:

CCI = Índice de cetano calculado por equação variável,

D = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D 1298,

DN = D - 0,85,

B = $[e^{(-3.5)(DN)}] - 1$,

T₁₀ = Temperatura a 10 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{10N} = T₁₀ - 215,

T₅₀ = Temperatura a 50 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{50N} = T₅₀ - 260,

T₉₀ = Temperatura a 90 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{90N} = T₉₀ - 310.

3.2.5 Corrosão ao cobre

Uma lâmina de cobre é polida conforme determina o método ASTM D130 e mergulhada em 30 mL de amostra, em um tubo que em seguida é submetido a banho-maria a 50 °C ± 1 °C, por 3 h ± 5 min. Após esse tempo, a lâmina é retirada e interpretada com a comparação da placa de referência de corrosão.

3.2.6 Densidade

As amostras foram acondicionadas em banhos térmicos mantidos a 15 °C e 20 °C segundo a norma ASTM D4052 para que se determinassem suas densidades nessas temperaturas. Foi utilizado densímetro eletrônico Anton Paar modelo DMA 35N para determinar cada uma das densidades em cada uma das temperaturas. Tal procedimento foi feito em triplicata para cada amostra e registrados os valores.

3.2.7 Resíduo de carbono

O método ASTM D189 consiste na pesagem de 10 g do óleo a ser analisado em um cadinho de porcelana previamente pesado. O óleo assim pesado é aquecido a altas temperaturas com o auxílio de um bico de Bunsen apropriado até que se perceba fumaça saindo dos cadinhos (aproximadamente 10 minutos). Em seguida desloca-se a chama do bico para as laterais dos cadinhos para haver ignição dos vapores. Uma vez os vapores em combustão, desliga-se o aquecimento do bico e espera-se a extinção natural da chama dos vapores. Quando toda a queima é cessada, liga-se novamente o bico até que o suporte se torne incandescente, mantendo-se essa situação por exatos 7 minutos. Quando não houver mais fumaça nos cadinhos, desliga-se o bico e é esperado o resfriamento do sistema, depois o cadinho de porcelana é colocado em um dessecador, espera-se o resfriamento completo da porcelana e então mede-se a massa de resíduos calculando-se a porcentagem em relação à massa inicial de óleo.

3.2.8 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante solução metanólica de hidróxido de potássio, conforme o método AOCS Cd3d63. Cada amostra foi analisada tomando-se 3 alíquotas de 1 g de cada uma e diluindo com 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno e isopropanol, segundo o método AOCS. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1 % em isopropanol fez-se a titulação sob

agitação até observar-se o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento era anotado e aplicado na Equação 3, que determina o índice de acidez.

$$IA=V.C.56,1/m \quad (3)$$

Onde V= volume de titulante gasto, C= concentração do titulante e m= massa de óleo utilizada.

3.3 Análises químicas

A composição química foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS) e por infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR).

3.3.1 Cromatografia gasosa

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

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros FT-IR das amostras foram obtidos em triplicata em um interferômetro Equinox 55 da Bruker, utilizando uma célula de ATR horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que cobre as regiões de 650- 4000 cm⁻¹, equipado com um detector DTGS. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm⁻¹ e acumulados 32 interferogramas.

Capítulo 4: Resultados e discussão

Inicialmente foi construído um reator, conforme ilustrado na Figura 14a. Neste reator, cuja câmara de combustão era constituída por um forno em alvenaria, o óleo era alimentado no reator à temperatura ambiente. Os produtos de craqueamento deixavam o reator na fase vapor, passando por uma torre de destilação de pratos, onde eram condensadas as frações mais pesadas, constituídas essencialmente pela fração diesel. Já as frações mais leves deixavam o topo da torre destilação e eram emitidas diretamente na atmosfera.



Figura 14: Forno do reator de craqueamento. (a) antes de modificações e (b) depois das modificações.

Depois de várias reações teste feitas e de problemas no sistema serem detectados, foram feitas melhorias para que se reduzissem as perdas de calor, como mostrado na Figura 14b. As principais modificações serão descritas a seguir.

- Um pré-aquecedor de óleo foi acoplado ao sistema de forma que parte dos gases de combustão do aquecimento do reator seja direcionado a este reservatório e aqueça previamente o óleo. Desta forma, a adição de mais óleo no sistema reacional não causa uma diminuição de temperatura mais significativa no interior do reator (Figura 15). A temperatura do óleo no interior do pré-aquecedor chega aos 100 °C.



Figura 15: Detalhe do pré-aquecedor de óleos.

- Foi também acoplado um vaso coletor para os produtos mais leves que não são condensados nos pratos da torre e ainda, um vaso de selagem que contém água na qual os gases formados durante a reação são borbulhados (Figura 16a) e então queimados, em um *flare* para serem despejados na atmosfera apenas CO_2 e água. O *flare* durante a queima dos gases produzidos no sistema reacional é mostrado na Figura 16b. Vale ressaltar aqui que num projeto futuro, os produtos gasosos formados durante a reação podem ser utilizados no próprio sistema de aquecimento, fornecendo gases para queima.

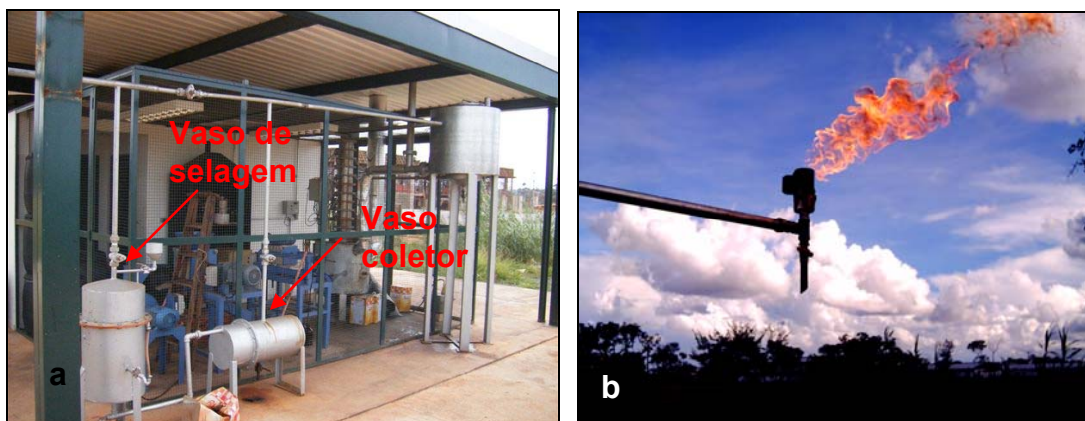


Figura 16: (a) vasos coletor e de selagem e (b) flare durante a queima dos gases produzidos no craqueamento.

- Além disso, buscou-se aperfeiçoar o sistema de coleta dos produtos para que esta não seja mais realizada perto da chama que aquece o reator, evitando que os gases inflamáveis entrem em contato com o calor e possam, eventualmente, causar um acidente (Figura 17).



Figura 17: Sistema de coleta dos produtos do craqueamento.

Após a melhoria no sistema, três temperaturas de craqueamento foram estudadas a fim de comparar o melhor resultado de rendimento com a qualidade do combustível produzido. As temperaturas nas quais foram feitas as reações de craqueamento: 390 °C, 405 °C e 420 °C. O óleo escolhido para as reações foi o óleo de soja por ser disponível comercialmente a custos mais baixos que outras matérias primas. Vale ressaltar que o Brasil possui uma expressiva produção de soja, superior a 58 milhões de toneladas no último ano³⁸, o que leva esta a ser uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis.

As reações foram realizadas sempre durante um período de pelo menos quatro horas e os dados reacionais e combustíveis foram coletados após o processo entrar em regime estacionário. Para cada uma das três temperaturas diferentes, foram feitos balanços mássicos do sistema de acordo com a produção obtida durante as reações, sendo também analisados os biocombustíveis produzidos em cada prato e depois de uma mistura proporcional à produção. O produto obtido foi denominado “bio-óleo” para que não se façam confusões com os produtos obtidos pelo processo de transesterificação que já é globalmente conhecido como biodiesel. A seguir serão discutidos os resultados obtidos para cada uma das temperaturas de operação.

4.1 Craqueamento de óleo de soja a 390 °C

A reação conduzida com a temperatura de craqueamento estabelecida em 390 °C foi a mais longa das três realizadas, talvez pelo fato de o sistema atingir o equilíbrio mais devagar devido ao craqueamento das moléculas ser mais lento. A reação atingiu o equilíbrio depois de aproximadamente uma hora e meia que o queimador do reator foi ligado. A proporção de combustíveis produzidos por cada prato está apresentada na Tabela 2. Podemos perceber que o prato 1 participou em quase metade da produção total de combustível, mostrando que o produto final, quando misturamos a produção dos pratos, é pesado. Podemos perceber isso nas análises que foram feitas nos produtos obtidos nesta temperatura. Os resultados das análises são mostrados na Tabela 3.

Tabela 2: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 390 °C

Prato de destilação	Rendimento (%)	Temperatura de equilíbrio (°C)
1	46,3	267
2	15	220
3	16,2	197
4	6,3	135
5	8,7	113
6	5	112
7	Não produziu	97
8	2,5	96
9	Não produziu	82

Tabela 3: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C

Amostra	Viscosidade 40 °C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20 °C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)
		50%	85%					
Prato 1	43,60	Amostra pesada		>120	1a	925,1	70,15	1,5
Prato 2	24,25	Amostra pesada		64	1a	911,7	108,48	0,61
Prato 3	14,96	Amostra pesada		75	1a	903,3	109,20	0,56
Prato 4	10,28	Amostra pesada		82	1a	889,5	114,62	0,80
Prato 5	6,74	311,9	328,7	56	1a	875,7	101,58	0,53
Prato 6	6,21	304,7	329,0	61	1a	869,6	91,62	0,35
Prato 7	Não houve produção							
Prato 8	4,57	285,2	319,0	51	1a	858,6	80,02	0,65
Prato 9	Não houve produção							
Mistura	25,16	Amostra pesada		93	1a	909,2	89,84	0,97
Especificação	2,0-5,0	245,0-310,0	370,0 (máx)	38 (mín)	1	820-880	-	0,25

De acordo com a Tabela 3, podemos observar que não foi realizada a destilação automática dos pratos 1 a 4 e da mistura. O equipamento apontou que as amostras estavam muito pesadas e não puderam ser destiladas. O índice de cetano não pôde ser calculado para nenhuma das amostras, pois em sua fórmula levam-se em conta os resultados de destilação e ainda de densidade a 15 °C. Mesmo nos pratos que tiveram resultados na destilação automática, não foi possível medir a densidade nesta temperatura, pois os produtos se solidificaram a temperaturas maiores que 15 °C. Com exceção da corrosão ao cobre, os outros testes não apresentaram resultados positivos em relação às especificações exigidas pela ANP para diesel de petróleo. O ponto de fulgor do prato 1 apresentou uma temperatura maior que 120 °C, o que evidencia a ausência de produtos leves nesta fração. Estes resultados nos levam a concluir que nos produtos obtidos predominam moléculas de alto peso molecular. Isso talvez se deva ao fato de o craqueamento não ser muito efetivo na temperatura de 390 °C. A temperatura é baixa o suficiente para não promover um craqueamento secundário nas moléculas.

Isso pode ser comprovado pelos picos obtidos na cromatografia gasosa, na qual o cromatograma é mostrado na Figura 18. Os picos com maior intensidade identificados são além de muitos compostos oxigenados de alto peso molecular detectados entre 24,130 e 95,441 minutos. Além de compostos oxigenados, foram identificados diversos hidrocarbonetos saturados, olefinas e aromáticos pesados com tempos de retenção acima de 60 minutos. Muitos picos são formados na cromatografia e nem todos podem ser identificados e por isso não há como fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa. A Tabela 4 mostra os picos identificados no cromatograma.

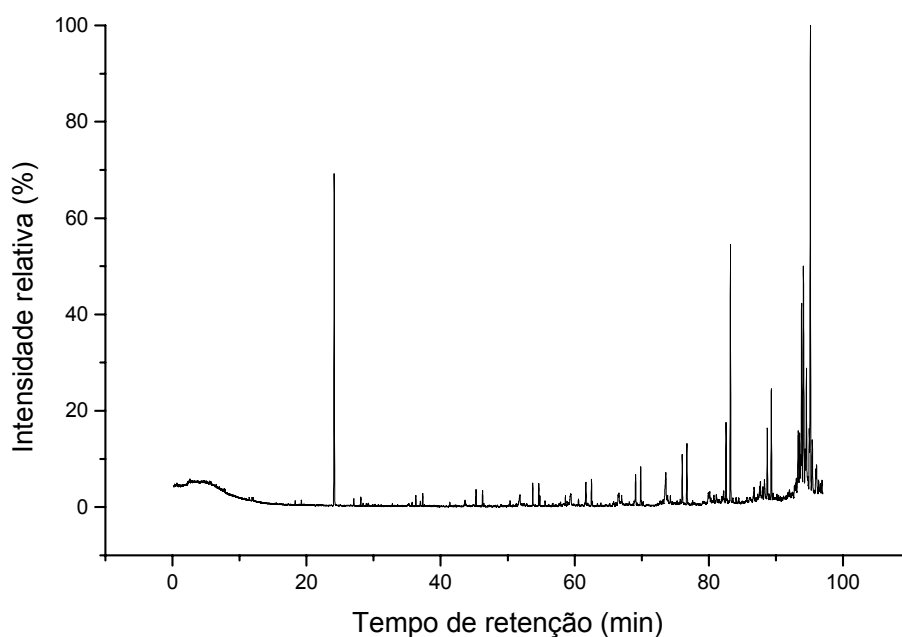


Figura 18: Cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C.

Tabela 4: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 390 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula
24,130	metilbenzeno	C ₇ H ₈
28,108	3-metilbutanol	C ₅ H ₁₀ O
36,308	4-octen-3-ona	C ₈ H ₁₄ O
46,257	decano	C ₁₀ H ₂₂
51,833	Ácido heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂
53,741	1-undeceno	C ₁₁ H ₂₂
54,648	deceno	C ₁₀ H ₂₂
62,489	2-propil-oxietano	C ₆ H ₁₂ O
69,078	1-tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
69,836	2,6,10-trimetiltetradecano	C ₁₇ H ₃₆
73,600	Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
76,033	1-tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
76,722	2,6,10-trimetiltetradecano	C ₁₇ H ₃₆
82,566	Cis-3-hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂
83,230	hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
88,723	1-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈
89,315	nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O
93,330	9-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O
93,541	9-eicosino	C ₂₀ H ₃₈
93,840	Heptadecen-8-ene	C ₁₇ H ₃₄
94,099	Heptadecen-8-ene	C ₁₇ H ₃₄
94,563	3-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀
94,981	(1-metilnonadecil)benzeno	C ₂₆ H ₄₆
95,149	eicosano	C ₂₀ H ₄₂
95,441	Nopil acetato	C ₁₃ H ₂₀ O ₂

A Tabela 5 mostra os resultados de rendimentos das diferentes frações do processo a 390 °C. Pode-se observar que a grande maioria dos produtos da reação são líquidos, com rendimento de aproximadamente 96%. Esses produtos, além das frações coletados nos pratos, são os produtos mais leves condensados nos vasos coletores e de selagem.

Tabela 5: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 390 °C

Rendimentos das frações		
Óleo vegetal processado (kg/d)	199	100%
Hidrocarbonetos líquidos produzidos (kg/d)	190,5	95,7%
Hidrocarbonetos gasosos produzidos (kg/d)	8	4%
Água líquida produzida (kg/d)	0,5	0,3%

Como se pode observar na Tabela 5, a formação de água no processo a essa temperatura é mínima, sendo praticamente desprezível. Os rendimentos foram calculados com base na produção diária (24 horas) em regime estável. Os resíduos não foram considerados, pois espera-se que em regime contínuo a produção destes seja minimizada.

4.2 Craqueamento de óleo de soja a 405 °C

A reação a 405 °C demorou aproximadamente uma hora para atingir o equilíbrio após o reator ser ligado. A produção de combustíveis nesta temperatura foi mais proporcional, prevalecendo ainda os produtos mais pesados (até o prato 3), como mostrado na Tabela 6. Como observamos na Tabela, não houve produção no prato 9, uma vez que a temperatura de equilíbrio neste prato foi baixa (70 °C), o que provavelmente não favoreceu a condensação em volume suficiente de produtos mais leves a ponto de atingir o nível de coleta, pois a produção é pequena nessa faixa de ebulição.

Tabela 6: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.

Prato de destilação	Rendimento (%)	Temperatura de equilíbrio (°C)
1	17,8	312
2	27,3	258
3	20,7	234
4	9,2	178
5	10,4	158
6	5,2	154
7	1,9	127
8	7,5	93
9	Não produziu	70

Os resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos na reação de craqueamento de óleo de soja a 405 °C foram mais promissores do que os da reação a 390 °C, já mostrados. Como vemos na Tabela 7, Apesar de alguns resultados das análises dos combustíveis produzidos nos pratos não satisfazerem a especificação para diesel, as análises da mistura proporcional das amostras estão praticamente todas dentro dos parâmetros exigidos pela Agência Nacional do Petróleo para Diesel Interior. Com exceção da viscosidade, as demais propriedades analisadas estão dentro do especificado.

Tabela 7: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 405°C

Amostra	Viscosidade 40°C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20°C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)
		50%	85%					
Prato 1	17,7	Amostra pesada		90	1a	893	58,69	0,6
Prato 2	9,79	325,1	327,9	73	1a	n.d.*	63,37	0,37
Prato 3	7,55	313,3	345,5	63	1a	n.d.**	78,14	0,31
Prato 4	5,56	285,6	330,6	64	1a	866,3	97,90	0,26
Prato 5	4,74	259,6	324,9	66	1a	866,9	111,36	0,30
Prato 6	7,18	257,2	330,9	50	1a	880,3	118,37	0,48
Prato 7	n.d.	Volume insuficiente		50	n.d.	896,5	105,24	n.d.
Prato 8	3,49	Amostra leve		33,5	1a	864,4	134,38	0,37
Prato 9	Não houve produção							
Mistura	8,06	318,8	345,0	68,5	1b	877,8	81,63	0,55
Especificação	2,0-5,0	245,0-310,0	370,0 (máx)	38(mín)	1	820-880	-	0,25

*Densidade do prato 2 a 21,6 °C é 877,1 Kg/m³

**Densidade do prato 3 a 23,3 °C é 870,3 Kg/m³

Como a produção do prato 7 foi muito baixa, não foi possível realizar os testes de destilação automática, corrosão ao cobre e resíduo de carbono pois não havia volume suficiente para estes testes. A viscosidade da mistura não ficou dentro do especificado pela ANP, porém a densidade foi especificada dentro da faixa permitida para diesel fóssil. Ambas as propriedades exercem significativa influência na circulação e injeção do combustível em motores de injeção por combustão³⁹. Talvez seja possível diminuir a porcentagem de frações mais pesadas na mistura, retornando parte destas para o reator, a fim de se conseguir uma viscosidade ótima para que não haja a necessidade de modificações no motor diesel para que o combustível produzido seja utilizado.

As densidades a 20 °C dos pratos dois e três não puderam ser medidas, pois as amostras destes pratos se solidificaram a uma temperatura mais elevada. O índice de cetano só foi calculado para os pratos 5 e 6, tendo como resultados 40,24 e 34,65 respectivamente. O índice de cetano da mistura é 44,34 que é muito próximo ao especificado pela ANP para diesel de petróleo que é de 45. O índice não foi calculado para as outras amostras, pois estas se solidificaram a temperaturas superiores a 15 °C e os pratos um, sete e oito não foram destilados automaticamente. Como já dito anteriormente, esse cálculo depende de tais variáveis.

Por cromatografia gasosa, mostrada na Figura 19, verifica-se que a distribuição dos produtos é mais heterogênea, pois os picos não se acumulam durante a corrida cromatográfica. A identificação dos picos mostra que há predominância de hidrocarbonetos saturados e olefinas como produtos. Há também a presença de compostos oxigenados. Os produtos foram bem distribuídos entre 27,5 e 96,9 min. Como já dito, não há possibilidades de se fazer a análise quantitativa dos produtos, pois nem todos os picos do cromatograma puderam ser identificados. A Tabela 8 mostra os principais picos identificados no cromatograma.

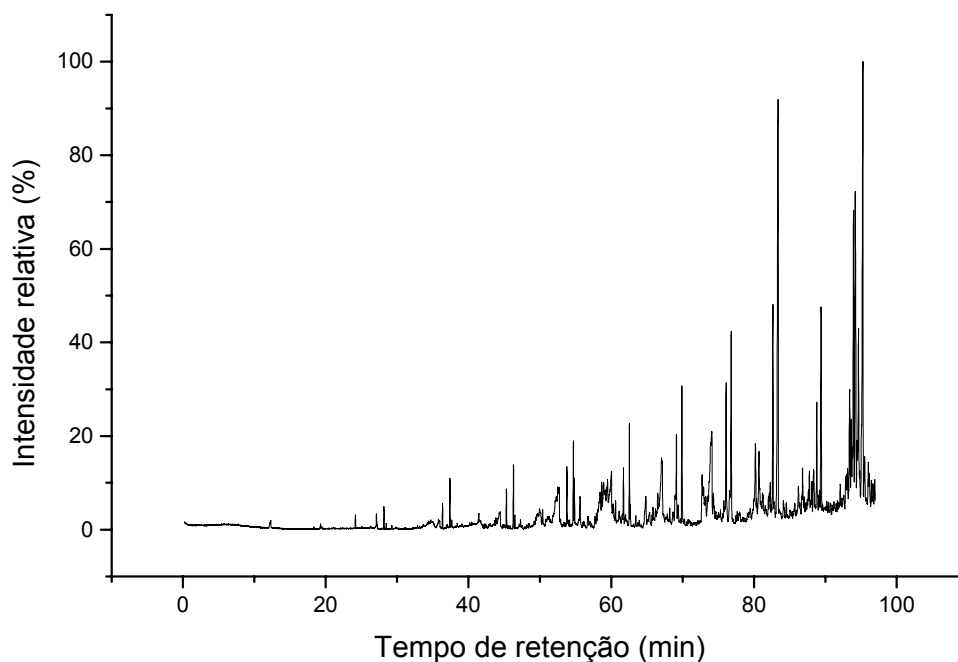


Figura19: Comatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.

Tabela 8: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 405 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula
12,300	ciclobutanol	C ₄ H ₈ O
28,156	pentanal	C ₅ H ₁₀ O
37,397	nonanal	C ₉ H ₁₈ O
45,325	1-deceno	C ₁₀ H ₂₀
46,303	(Etenoniloxi)-isooctano	C ₁₀ H ₂₀ O
52,503	Ácido heptanóico	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
53,787	1-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O
54,702	decano	C ₁₀ H ₂₂
54,835	2-undeceno	C ₁₁ H ₂₂
55,633	nonenal	C ₉ H ₁₆ O
58,430	2-(2-butoxi-etoxi)-etanol	C ₈ H ₁₈ O ₃
58,666	2-ciclopenteno-1-ácido undecanóico	C ₁₆ H ₂₈ O ₂
58,932	2-butoxi-etanol	C ₆ H ₁₄ O ₂
60,025	Ácido octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂
60,261	decanal	C ₁₀ H ₂₀ O
60,651	nonanal	C ₉ H ₁₈ O
61,705	1-dodeceno	C ₁₂ H ₂₄
62,546	Eteniloxi-isooctano	C ₁₀ H ₂₀ O
64,849	2-decenal	C ₁₀ H ₁₈ O
67,057	Ácido nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂
68,976	3-decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O
69,125	1-dodeceno	C ₁₂ H ₂₄
69,901	dodecano	C ₁₂ H ₂₆
72,717	2-tridecenal	C ₁₃ H ₂₄ O

73,233	Ácido 9-octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
74,077	Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
76,093	1-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O
76,799	dodecano	C ₁₂ H ₂₆
80,185	Ácido octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
80,685	1-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈
82,631	8-heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄
83,372	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
84,515	1-undecino	C ₁₆ H ₃₀
86,789	tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O
88,112	9-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O
88,784	1-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈
89,387	tricontano	C ₃₀ H ₆₂
92,970	1,12-dodecanodiol	C ₁₂ H ₂₆ O ₂
93,607	9-eicosino	C ₂₀ H ₃₈
93,917	8-heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄
94,658	1-nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈
95,295	1,1'-oxibis-decano	C ₂₀ H ₄₂ O
96,156	9-eicosino	C ₂₀ H ₃₈
96,466	octadecenol	C ₁₈ H ₃₆ O
96,931	9-octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O

No cálculo de rendimentos, observa-se que o rendimento da reação em produtos líquidos é menor que o da reação a 390 °C. O rendimento calculado foi de 74 % em líquidos e de 21 % em produtos gasosos, sendo que 5% de água foi produzido, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 405 °C

Rendimentos das frações		
Óleo vegetal processado (kg/d)	215	100%
Hidrocarbonetos líquidos produzidos (kg/d)	159	74%
Hidrocarbonetos gasosos produzidos (kg/d)	45	21%
Água líquida produzida (kg/d)	10	5%

4.3 Craqueamento de óleo de soja a 420 °C

A reação de craqueamento a 420 °C foi a que atingiu o equilíbrio mais rapidamente, aproximadamente uma hora para que as temperaturas dos pratos não variassem mais. A proporção de produção nos pratos é apresentada na Tabela 10. Podemos observar que a produção, como na temperatura de 405 °C, é maior nos pratos com produtos de alto peso

molecular. Porém, como veremos na Tabela 11, a qualidade dos produtos não atende às normas exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Tabela 10: Proporção de produtos obtidos no craqueamento a 420 °C.

Prato de destilação	Rendimento (%)	Temperatura de equilíbrio (°C)
1	19,4	360
2	22,5	318
3	20,2	288
4	7,7	268
5	7,0	232
6	7,0	182
7	3,9	197
8	10,8	160
9	1,5	153

Tabela 11: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos no craqueamento a 420°C

	Viscosidade 40°C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20°C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)
		50%	85%					
Prato 1	29,32	Amostra pesada		85	1a	910,4	37,83	1,04
Prato 2	20,14	Amostra pesada		95	1a	905,0	70,44	0,74
Prato 3	14,44	Amostra pesada		77	1a	896,0	84,12	0,56
Prato 4	10,96	Amostra pesada		73	1a	883,5	85,57	0,64
Prato 5	7,50	Amostra pesada		66	1a	866,6	73,02	0,81
Prato 6	5,44	295,5	333,3	61	1a	855,4	61,07	0,54
Prato 7	4,77	282,0	324,4	53	1a	851,7	64,97	1,08
Prato 8	3,5	270,6	298,5	55	1a	844,8	35,65	0,40
Prato 9	8,47	Volume insuficiente		n.d.	1a	878,6	104,13	0,74
Mistura	12,54	Amostra pesada		74	1a	886,5	67,36	0,60
Especificação	2,0-5,0	245,0-310,0	370,0 (máx)	38(mín)	1	820-880	-	0,25

Analisando-se a Tabela 11, pode-se perceber que na maioria dos pratos foram obtidos produtos pesados, como indicado nas destilações automáticas. A viscosidade também é elevada nos pratos mais baixos, ou seja, pratos mais próximos do reator e que condensam produtos com altas faixas de ebulição à temperatura de 420 °C. A maior produção nesses pratos explica a não especificação da mistura. O índice de cetano só pôde ser calculado para os produtos obtidos dos pratos seis, sete e oito. Os

resultados foram, respectivamente, 54,8; 52,0 e 50,4. Os cálculos para os produtos dos outros pratos não puderam ser realizados pelos mesmos problemas já relatados. A viscosidade do produto do prato um ficou muito alta, próxima à do óleo de soja que também é aproximadamente 29 cp a 38 °C. A densidade do óleo de soja está entre 910 e 970 Kg/m³, o que se compararmos com a densidade do prato um, estão muito próximas.

A análise cromatográfica da mistura dos produtos obtidos nessa temperatura indica que existem muitos picos com tempos de retenção que indicam a presença de hidrocarbonetos com cadeias mais longas que as do óleo de soja, que contém cadeias de 16 e/ou 18 carbonos ligados aos oxigênios do triglicerol. Por exemplo, com um tempo de retenção de 76,762 min aparece um pico identificado como sendo de eicosano(C₂₀H₄₂), com retenção de 93,082 min o pico que aparece é identificado como sendo do 1-eicosanol (C₂₀H₄₂O) e ainda, em 93,609 minutos foi identificado o 9-eicosino(C₂₀H₃₈). Pelo cromatograma obtido, percebe-se que a grande maioria dos picos está concentrada nos tempos de retenção entre 70 e 96 minutos. Esse resultado pode ser uma evidência de que estão ocorrendo reações radicalares entre duas ou mais moléculas craqueadas, formando produtos de massa molecular mais elevada. Tal fato, não seria difícil de acontecer, pois, muitos radicais se formam em altas temperaturas e favorecem a formação de produtos com cadeias mais longas, como já dito anteriormente, principalmente se levado em consideração que o óleo de soja possui cadeias altamente insaturadas. Como o óleo de soja contém ácido linolênico, com 3 ligações duplas, é fácil que se formem radicais a altas temperaturas já que estes podem ser estabilizados pelas insaturações. A Figura 20 mostra o cromatograma obtido para os produtos do craqueamento do óleo de soja a 420 °C e a Tabela 12 mostra os principais picos identificados.

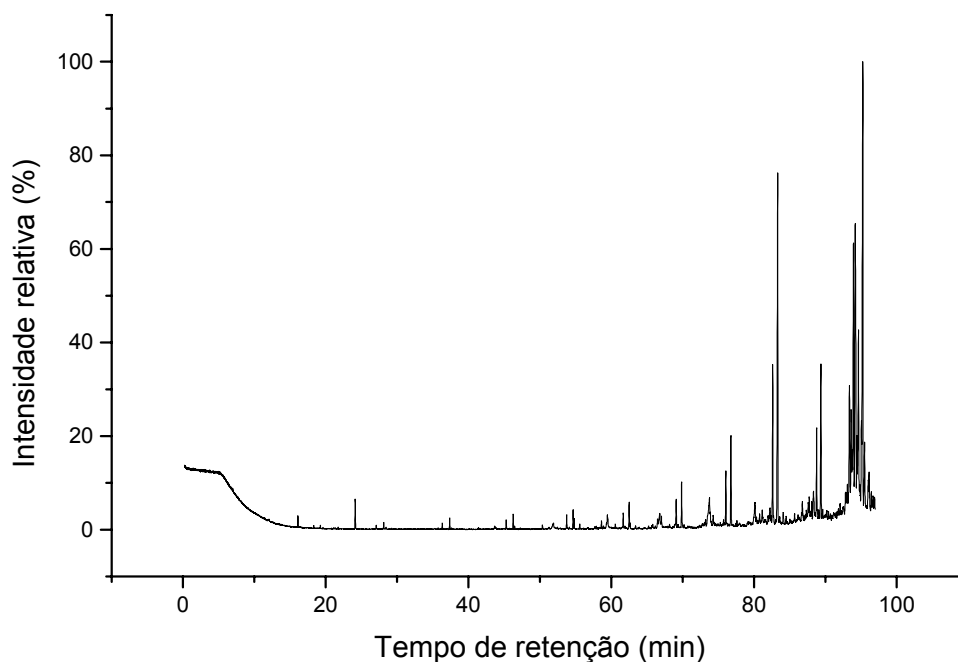


Figura 20: Cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 420 °C.

Tabela 12: Principais picos identificados no cromatograma dos produtos obtidos no craqueamento a 420 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula
54,661	2-butil-1-octanol	$C_{12}H_{26}O$
59,467	Ácido octanóico	$C_8H_{16}O_2$
61,678	4-octen-3-ona	$C_8H_{14}O$
62,509	dodecano	$C_{12}H_{26}$
66,805	Ácido nonanóico	$C_9H_{18}O_2$
69,097	1-tetradeceno	$C_{14}H_{28}$
69,864	dodecano	$C_{12}H_{26}$
73,760	Ácido decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$
76,051	3-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$
76,762	eicosano	$C_{20}H_{42}$
80,127	Ácido 9-octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$
82,619	3-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$
83,323	pentadecano	$C_{15}H_{32}$
86,763	1,12-dodecanodiol	$C_{12}H_{26}O_2$
87,731	9-octadecino	$C_{18}H_{34}$
88,331	8-heptadeceno	$C_{17}H_{34}$
88,771	3-octadeceno	$C_{18}H_{36}$
92,952	3-octadecen-1-ol	$C_{18}H_{36}O$
93,082	1-eicosanol	$C_{20}H_{42}O$
93,353	9-octadecen-1-ol	$C_{18}H_{36}O$
93,609	9-eicosino	$C_{20}H_{38}$
93,929	8-heptadeceno	$C_{17}H_{34}$
94,433	5-eicoseno	$C_{20}H_{40}$

94,657	3-eicoseno	C ₂₀ H ₄₀
95,065	(1-metilnonadecil)benzeno	C ₂₆ H ₄₆
95,264	octadecano	C ₁₈ H ₃₈
95,512	Nopil acetato	C ₁₃ H ₂₀ O ₂
96,032	9-octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O
96,128	3-dodecino	C ₁₂ H ₂₂
96,448	9-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O

Os cálculos de rendimento para a reação a 420 °C estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13: Rendimentos das diferentes frações do craqueamento de óleo de soja a 420 °C

Rendimentos das frações		
Óleo vegetal processado (kg/d)	288	100%
Hidrocarbonetos líquidos produzidos (kg/d)	209	73%
Hidrocarbonetos gasosos produzidos (kg/d)	76	26%
Água líquida produzida (kg/d)	3	1%

Como observamos na Tabela 10, o rendimento em produtos líquidos se aproxima muito dos calculados para a temperatura de 405 °C, porém a vazão de produtos gasosos aumentou em detrimento da diminuição da fração aquosa.

4.4 Comparação dos resultados nas três diferentes temperaturas

Comparando os resultados apresentados anteriormente, infere-se que, apesar de o craqueamento térmico de óleo de soja apresentar melhor rendimento com a temperatura de 390 °C, na reação com temperatura intermediária, de 405 °C, o biocombustível produzido apresenta melhor qualidade.

A Figura 21 mostra um gráfico com uma comparação dos rendimentos das diferentes frações (hidrocarbonetos líquidos, hidrocarbonetos gasosos e água líquida) para as três temperaturas.

Como vemos, há um aumento significativo da formação de produtos gasosos com o aumento da temperatura. Apesar de o rendimento da reação a 390 °C ser superior, a obtenção de produtos líquidos não tem aumento significativo quando se leva em consideração a produção diária. Há uma diferença de apenas 20 Kg de produtos por dia de produção, sendo maior a

quantidade obtida quando a reação se processa a 420 °C. A produção de água é mínima nas três temperaturas de referência. A Figura 22 mostra um gráfico com a referida vazão dos produtos em porcentagem de produção. Como já dito, ficou evidente que a vazão de gás aumenta com a temperatura e, ao contrário, a vazão de líquidos diminui com o aumento da temperatura.

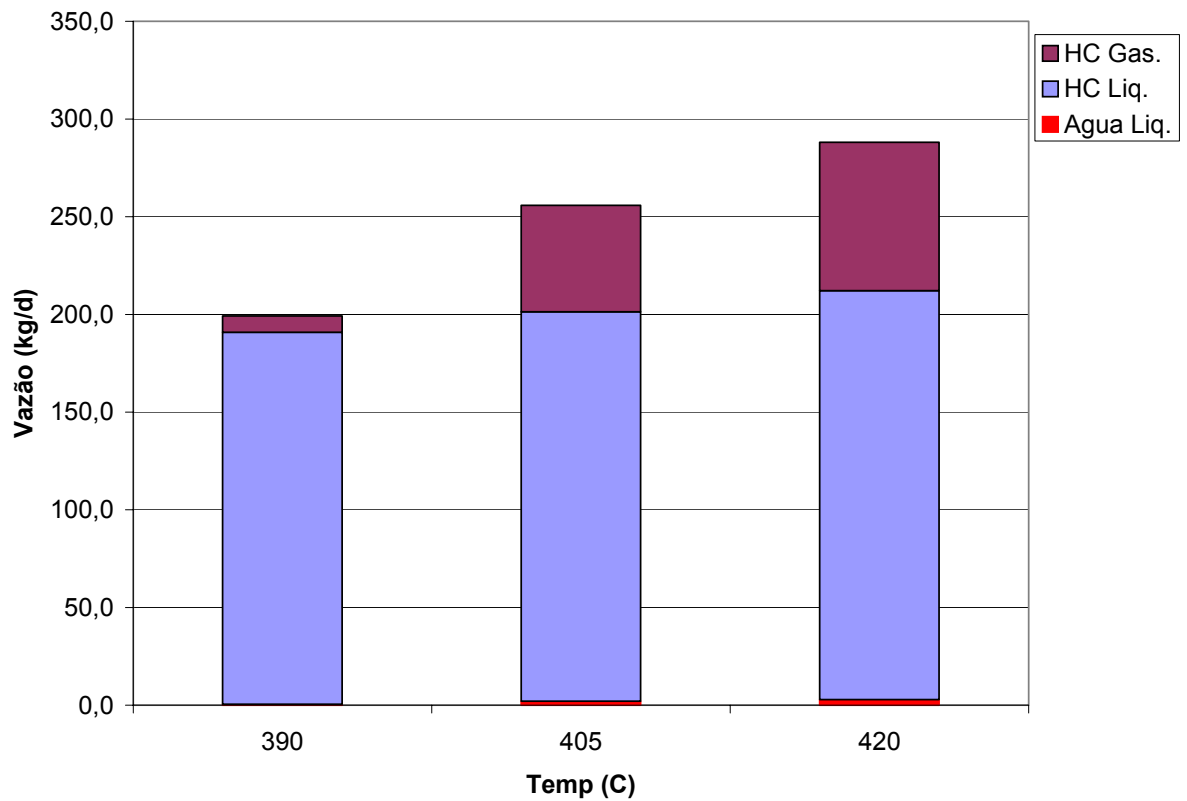


Figura 21: Comparação entre os rendimentos nas diferentes temperaturas.

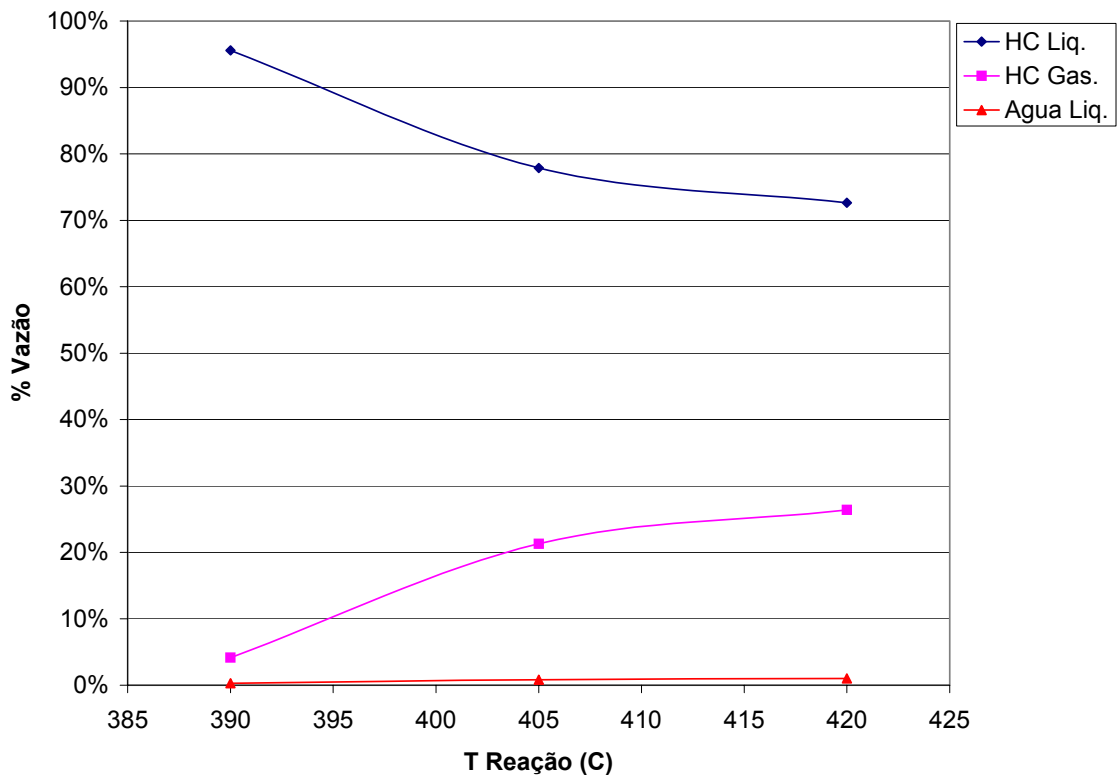


Figura 22: Comparação em porcentagem das vazões dos produtos.

O gráfico de Figura 23 apresenta o valor da densidade média, em Kg/m^3 , dos produtos obtidos para cada temperatura. Observa-se que a densidade do biocombustível produzido é menor na temperatura de 405 °C. Isso pode ser explicado pelo fato de essa ser a temperatura ótima para craquear as moléculas de óleo de soja de maneira mais eficaz de forma que estas fiquem com pesos moleculares próximos ao do diesel de petróleo. Na reação à temperatura de 390 °C, não há um craqueamento efetivo das moléculas ocorrendo a formação de grande quantidade de parafinas de cadeias carbônicas longas e além disso, compostos oxigenados. Já na reação processada a temperatura de 420 °C, os produtos mais pesados podem ser explicados pela polimerização que ocorre em elevadas temperaturas nas moléculas craqueadas, já que estas podem formar radicais aumentando o peso molecular das frações que podem ser destiladas à temperaturas maiores.

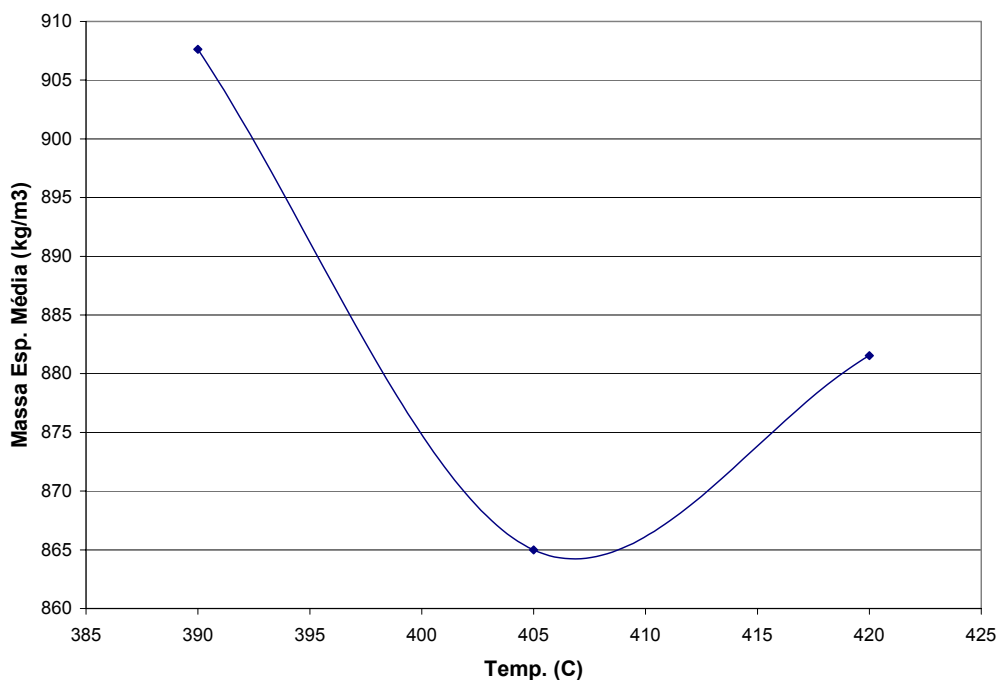


Figura 23: Massa específica média a 20 °C das amostras a diferentes temperaturas de craqueamento.

No Gráfico mostrado na Figura 24, observa-se que o índice de acidez das misturas proporcional dos produtos obtidos nos pratos decresce com o aumento temperatura. Como esse índice é uma medida do teor de ácidos livres na amostra, isso pode ser explicado porque o craqueamento em temperaturas mais altas é mais severo, provocando uma quebra dos produtos oxigenados e fazendo com que o craqueamento secundário das moléculas se efetue. Quanto menor o teor de oxigênio nos produtos, menor será a acidez livre da amostra. Pelos cromatogramas, confirmou-se que na menor temperatura os compostos oxigenados estão mais presentes se comparados às outras temperatura.

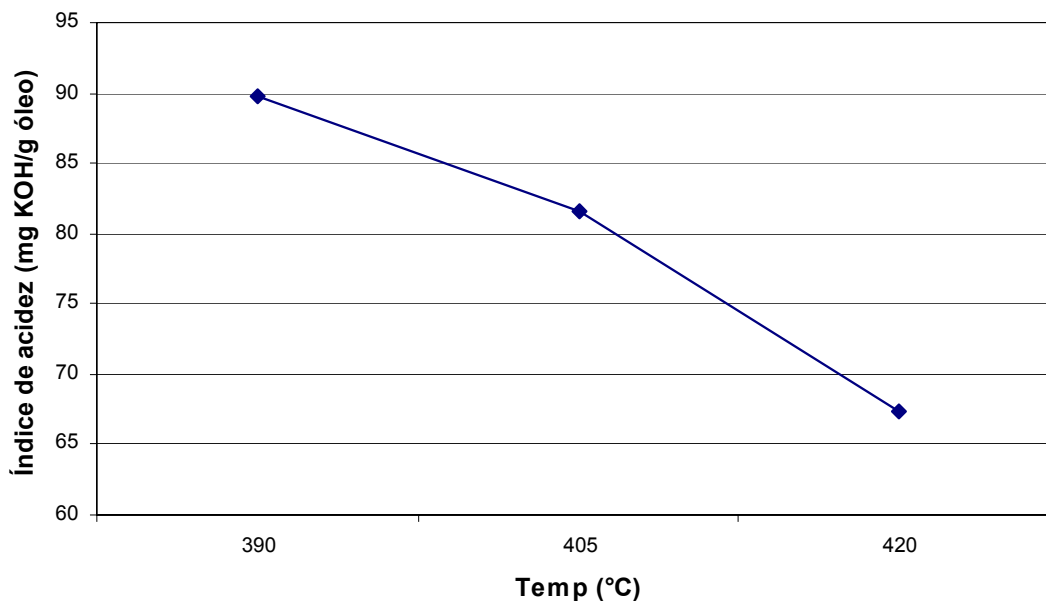


Figura 24: Índice de acidez das misturas dos produtos dos pratos nas diferentes temperaturas.

As análises de infravermelho (FT-IR) confirmam o maior índice de acidez nos produtos provenientes do craqueamento a 390 °C, como pode ser visto na Figura 25.

Os espectros de FT-IR normalizados com referência à banda C-H em 2850 cm^{-1} , mostrados na Figura 17, indicam que a acidez do produto diminuiu com o aumento da temperatura, o que pode ser observado pelo abaixamento da linha base na região compreendida entre 3.300 e 2.500 cm^{-1} no espectro do produto obtido com a 390 °C quando comparado ao espectro do produto obtido pelas outras temperaturas de craqueamento. A absorção nesta região é típica da dimerização de ácidos carboxílicos via ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila.

Percebe-se também uma diminuição da intensidade da banda em torno de 1711 cm^{-1} (referente ao estiramento C=O) em relação à banda em 2850 cm^{-1} (referente ao estiramento C-H), indicando também uma redução da quantidade de ácidos carboxílicos no produto obtido no craqueamento a temperaturas maiores.

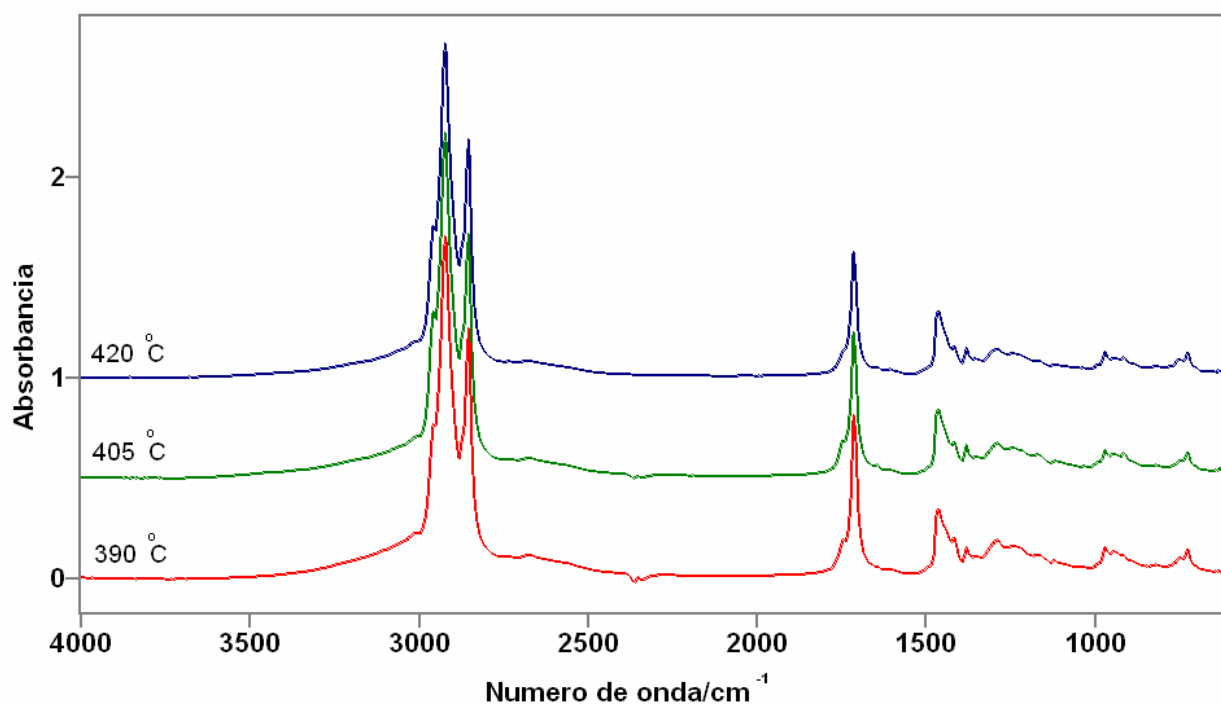


Figura 25: Espectros normalizados de infra-vermelho dos produtos obtidos nas três diferentes temperaturas.

Apesar de possuir muitos picos e nem todos poderem ser identificados, os cromatogramas obtidos dão uma idéia da distribuição dos produtos nas diferentes temperaturas. Em 390 °C, há a predominância de compostos oxigenados o que explica o maior índice de acidez, em 405 °C os produtos estão mais bem distribuídos no que diz respeito ao tamanho das moléculas formadas no craqueamento e a 420 °C os produtos com altos tempos de retenção predominam e são caracterizados como produtos das reações entre moléculas radicalares formadas durante o craqueamento. Portanto, o aumento da temperatura favorece o craqueamento secundário das moléculas e também a reação, via radicais, entre os produtos craqueados. Tal fato se dá principalmente porque o óleo de soja contém muitos ácidos insaturados que formam radicais estabilizados pelas insaturações durante o aquecimento.

Conclusão

Foi otimizada uma usina para produção em regime contínuo de aproximadamente 200 L.dia⁻¹ de biocombustível.

O biocombustível produzido a partir de óleo de soja a 390 °C não apresentou boa qualidade porque a esta temperatura não foi fornecido energia suficiente para promover o craqueamento secundário das moléculas, resultando em muitos compostos oxigenados. Tal fato acarretou um aumento na densidade e viscosidade, além de um alto índice de acidez nas amostras.

Para o craqueamento de óleo de soja à temperatura de 420°C, muitos compostos pesados foram identificados, havendo possivelmente produtos de elevada massa molecular resultantes de reações radiculares entre duas ou mais moléculas craqueadas no interior do reator. Como a temperatura é mais alta, as moléculas mais pesadas são destiladas e se acumulam nos pratos mais baixos do reator.

Quando o craqueamento do óleo de soja se fez a 405 °C, a formação dos compostos foi mais heterogênea, resultando em produtos com características mais próximas às do diesel de petróleo. Misturando as diversas frações, consegue-se atingir propriedades físico-químicas próximas às do diesel de petróleo, indicando que o combustível produzido através de craqueamento térmico pode ser uma alternativa viável em substituição a este combustível fóssil em motores do ciclo diesel.

Embora algumas propriedades do biocombustível produzido a esta temperatura ainda estejam fora das especificações da ANP, ao pensarmos em auto-suficiência de comunidades isoladas como principal objetivo do trabalho, tal diferença não é significativa e o produto obtido poderá ser utilizado em geradores de energia e máquinas agrícolas sem danos aos motores. Pode-se ainda pensar em misturas com diesel fóssil para que a viscosidade diminua e o produto atenda às especificações, além da possibilidade de a produção do prato 1 ser devolvida ao reator e então ser recraqueada para que moléculas menores sejam produzidas e atendam a tais exigências.

Referências Bibliográficas

1. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 667.
2. Moretto, Eliane. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, **1998**.
3. Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
4. Suarez, P. A. Z.; Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 29.
5. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313
6. Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 62.
7. Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768.
8. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *6*, 1638.
9. Chavanne, G.; *BE 422,877*, **1937** (CA 1938, 32, 4313).
10. Keim, G. I.; *US 2,383-601*; **1945** (CA 1946, 40, 4671).
11. Parente, E. J. de S. PI BR 8007957.
12. Muniyappa, P. R. ; Brammer, S. C. ; Nouredini, H. *Bioresour. Technol.* **1996**, *56*, 19.
13. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
14. Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.; Mundim, K.C.. Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis. PI BR 0204019-0, **2002**.
15. Shay, E.G. *Biomass Bioenergy* **1993**, *4*, 227.
16. Chang, C. C.; Wan, S. W. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
17. Pousa, G. P. A. G.; Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F. **2007**, *aceito para publicação*.

-
18. Ato ANP N° 255; 15 setembro, 2003
 19. Lei N° 11097; 13 janeiro, 2005
 20. Resolução ANP N° 42; 24 novembro, 2004
 21. Suarez, P. A. Z. em Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, **2005**.
 22. Vigliano, R. *Brasil Energia* **2003**, 274, 54.
 23. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1781.
 24. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A. *J. Agr. Food Chem.* **1983**, 31, 1268.
 25. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1996**, 10, 1150.
 26. Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 1735.
 27. Sensaz, S.; Kaynar, I. *Ind. Crops and Products* **2006**, 23, 99.
 28. Uzun, B. B.; Putun, A. E.; Putun, E. *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 569.
 29. Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A. *Energy and Fuels* **1995**, 9, 1090.
 30. Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, 40, 456.
 31. Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006.
 32. Nawar, W. W. *J. Agric. Food Chem.* **1969**, 17, 18.
 33. Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R. *Catalysis Today* **1989**, 5, 533.
 34. Putun, A. E.; Apaydin, E.; Putun, E. *Energy* **2002**, 27, 703.
 35. Meneghetti, S. M. P.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1996.
 36. Erhan, S. Z. *Industrial Uses of Vegetable Oils*. AOCS: Illinois, **2005**.
 37. Resolução ANP N° 15; 17 julho, 2006

-
38. http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=472&id_pagina=1, acessado em 15/05/2007.
39. Parente, E. J. de S. Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio: Fortaleza-CE, **2003**.