



## **APLICAÇÃO DE LEITO FIXO COM PELLETS DE $\text{Na}_2\text{CO}_3$ NA OBTENÇÃO BIOCOMBUSTÍVEIS VIA PIRÓLISE DE ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

LEONARDO P. BARROS<sup>1\*</sup>, GUSTAVO M. A. DE ALMEIDA<sup>1</sup>, GABRIEL O. RODRIGUES<sup>1</sup>,  
NÉLIO T. MACHADO<sup>2</sup>, SERGIO D. JUNIOR<sup>1</sup>, DOUGLAS A. R. DE CASTRO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Engenharia Química.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental (FAESA/UFPa)

<sup>3</sup>Centro Universitário Luterano de Manaus – CEULM/ULBRA, Engenharia Química.

\*e-mail: lpb.geq19@uea.edu.br

**RESUMO** - Neste trabalho, o óleo de fritura residual foi submetido ao processo de Craqueamento Térmico e Termocatalítico em Leito Fixo com pellets de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em escala de laboratório para produção de Biocombustível. Os processos foram realizados em um reator de craqueamento (R1) acoplado a um reator de leito fixo (R2) a  $450^\circ\text{C}$  e 1 atm. Os bio-óleos produzidos foram submetidos às análises físico-químicas de refração, densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez. Durante a reação catalítica foi observado a formação de duas frações líquidas (B1 e B2). O rendimento dos produtos Coque, Bio-óleos, Biogás e parafina foram 0,625 %, 48,78 %, 38,59 % e 12,01 % (m/m), respectivamente. A fração B1 apresentou a acidez de valor 15,238 mg de NaOH/g de amostra e a fração B2 apresentou o valor de 57,5 mg de NaOH/g de amostra. O resultado da viscosidade cinemática foi de 2,75  $\text{mm}^2/\text{s}$  para fração B1 e 16,25  $\text{mm}^2/\text{s}$  para fração B2. Os resultados mostraram a eficiência do processo de Craqueamento Termocatalítico, no que diz respeito, ao incremento da produção de biocarvão, bio-óleo e biogás quanto às especificações físico químicas do bio-óleo.

### **INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis, como a biomassa, tem recebido atenção em todos os países, principalmente no Brasil, devido a sua alta diversidade biológica. Nessa perspectiva surge a necessidade de estudos em processos de transformação de recursos naturais para produção de combustíveis alternativos que sejam competitivos, ambientalmente aceitáveis e prontamente disponíveis como os biocombustíveis (Cunha *et al.*, 2009).

Dentre essas energias renováveis, destacam-se os materiais derivados de fontes biológicas, que englobam não só os biocombustíveis líquidos para aplicação no setor de transportes, mas também a biomassa sólida e o biogás. Com a produção de

biocombustíveis a partir de oleaginosas, pode-se incluir neste cenário os resíduos urbanos, mais especificamente o óleo de fritura residual, disponível em grandes proporções e que pode ser transformado em biocombustível de alta qualidade (Castro, 2019; Santos, 2013). Esta abordagem permite também a redução do impacto ambiental causado pela má destinação desse resíduo.

A utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biocombustível, apresenta algumas vantagens: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem preço mais reduzido; e, a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é

descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático. (Christoff, 2006).

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

Neste contexto, esse trabalho objetivou obter biocombustível a partir de óleo residual de fritura, via processo de Craqueamento Térmico e Termocatalítico em leito fixo de pellets  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para avaliar a eficiência do processo analisou-se os produtos reacionais em termos de rendimento e as propriedades físico-químicas dos bio-óleos resultantes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Pré-tratamento e caracterização da matéria prima

O óleo residual de fritura foi coletado em uma indústria de distribuição de alimentos (salgados fritos), o qual foi acondicionado em um recipiente fechado de PVC.

O pré-tratamento foi realizado a partir do processo de filtração a temperatura ambiente ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ) com auxílio de meio filtrante (papel de filtro qualitativo,...) com objetivo de separar os particulados sólidos em suspensão de resíduos de alimentos.

Após o pré-tratamentos foram realizadas as análises físico-químicas do óleo residual: índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de refração a  $25^\circ\text{C}$  (AOCS Cc 7-25), viscosidade cinemática a  $40^\circ\text{C}$  (ASTM 446 e ASTM D 2515) e densidade (ABNT NBR 7148).

### Processo de Craqueamento Térmico

O processo de Craqueamento Térmico foi desenvolvido em um aparato experimental (Figura 1) constituído de um reator de aço inox com volume de 260,0 mL (R1), em modo semi-contínuo, introduzido em um forno cilíndrico

encamisado (resistência elétrica 1500 W) com controlador digital de temperatura e taxa de aquecimento, além de um sistema de resfriamento acoplado a um condensador Liebig, o qual utiliza água a temperatura ambiente como fluido de resfriamento.

(Figura 1)

Após a montagem do equipamento, o procedimento experimental foi realizado em até  $450^\circ\text{C}$  e 1 atm, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Com uma massa em torno de 150,0 g de matéria prima.



Figura 1: Aparato Craqueamento Térmico e Reator (R1)

### Síntese do Catalisador

O carbonato de sódio foi peletizado através de uma mistura de 20,0 g de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para 4,0 g de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), aglutinante, adicionando 13,0 mL de água destilada. Após a mistura ser homogeneizada, a mesma foi introduzida em um molde de poliacetal (Figura 2), para formar os pellets cilíndricos com 5 mm de diâmetro, os quais foram submetidos ao processo de secagem em estufa de recirculação de ar a  $100^\circ\text{C}$  por 2,0 horas para síntese o Catalisador.

Após a síntese foram realizadas as análises morfológicas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a análise Difractometria de Raio-X (DRX).

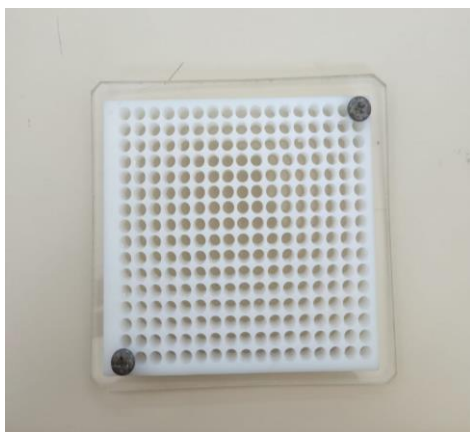


Figura 2: Molde de poliacetal

### Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia das superfícies dos pellets foi utilizado o microscópio digital JEOL, modelo JSM-7100F do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) equipado com um detector de elétrons secundários (LED - lower electron detector) e analisador de energia dispersiva que fornece as imagens micrográficas. O preparo das amostras foi realizado a partir do processo de metalização com recobrimento de platina (Pt). Com isso, foram capturadas imagens com magnitudes de 200x e 500x com tensão de aceleração de 15 kv.

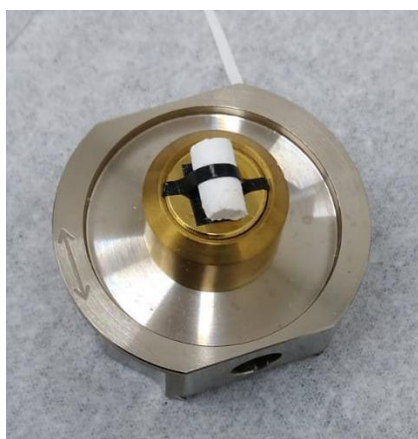


Figura 3: Amostra para análise de MEV

### Difratometria de Raio-X (DRX)

Os pellets de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram caracterizados estruturalmente por DRX pelo método do pó em um difratômetro da Bruker, modelo D2Phaser operando com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha = 1,5606 \text{ \AA}$ ) no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais

(LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) - Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI). A varredura foi realizada no intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $100^\circ$  C, com velocidade de varredura, corrente e voltagem de  $0,02^\circ \text{ C/ min}$ , 10mA e 30 kV, respectivamente.

### **Processo de Craqueamento Termocatalítico**

O processo de Craqueamento Termocatalítico foi desenvolvido em um aparato experimental (Figura 4) constituído de um reator de leito fixo com volume 100,0 mL (R2) acoplado ao reator primário de Craqueamento (R1). Para minimizar a perda de carga dos gases gerados na reação primária o R2 foi introduzido em um forno cilíndrico encamisado (resistência elétrica 1500 W) com controlador analógico de temperatura e taxa de aquecimento. O sistema de resfriamento foi empregado conforme descrito no processo de Craqueamento Térmico.

Após a montagem do equipamento, o procedimento experimental foi realizado em até  $450^\circ \text{ C}$  e 1 atm, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ C/ min}$ . Com uma massa em torno de 150,0 g de matéria prima e 30,0 g de catalisador.



Figura 4: Aparato de Craqueamento Termocatalítico e Reator (R2)

### **Caracterização físico-química do bio-óleo**

Após os processos de Craqueamento foram realizadas as análises físico-químicas do bio óleo quanto ao índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de refração a  $25^\circ \text{ C}$  (AOCS Cc 7-25), viscosidade cinemática a  $40^\circ \text{ C}$  (ASTM 446 e ASTM D 2515), densidade (ABNT NBR 7148).



## RESULTADO E DISCUSSÃO

### Síntese do Catalisador

O processo de síntese do catalisador foi bastante eficaz, gerando pellets de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com resistência mecânica considerável. A Figura 5 apresenta a imagem de um lote de pellets sintetizados.

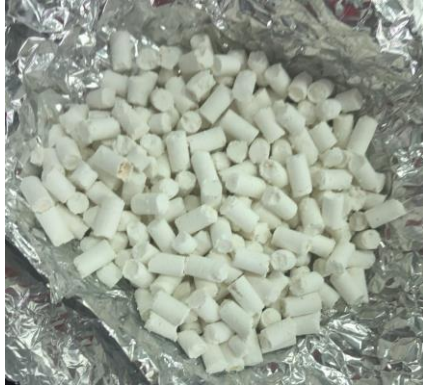


Figura 5: pellets sintetizados

### Caracterização do catalisador

Após os catalisadores serem pelletizados foram submetidos às análises de MEV, (Figura 6), e de DRX gerando o difratograma (Figura 7).

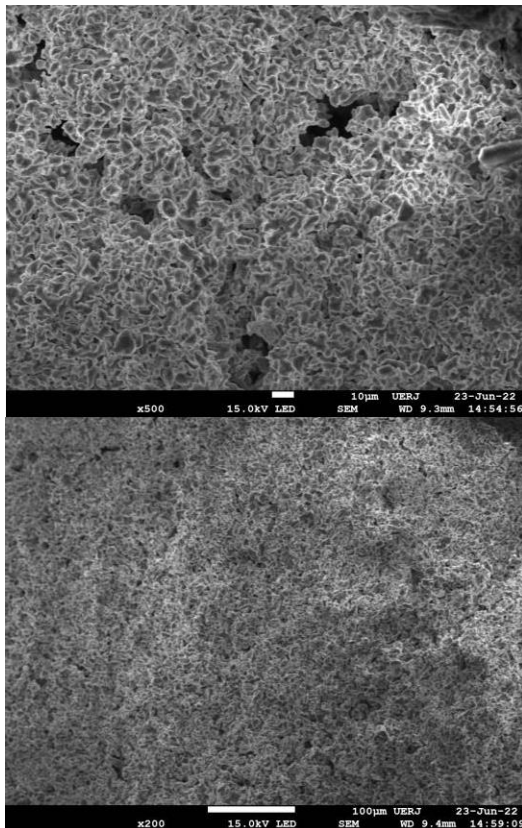


Figura 6: Micrografias de 200x e 500x no MEV

A partir da análise das micrografias da superfície do catalisador, percebe-se a presença de poros distribuídos na estrutura morfológica, além disso observa-se uma estrutura agregada e homogênea com formas irregulares, como pode ser observado na Figura 6.

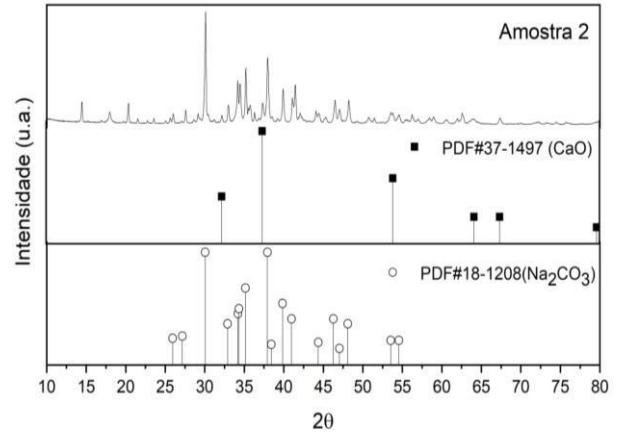


Figura 7: Gráfico do DRX

O difratograma para o catalisador  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está representado na Figura 7 no qual observa-se os três picos de maior intensidade em  $2\theta$ : 32,3; 32,5 e 37,9° referentes a fase mineralógica do Carbonato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Como pode ser observado, o carbonato de sódio hidratado apresenta picos de base estreita e de alta intensidade. Outro fator observado é a presença de alguns picos de difração referente ao Bicarbonato de sódio Hidratado ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) estão presentes, porém com picos de baixa intensidade observado em  $2\theta$ : 29,01 e 33,85°.

### Processo de Craqueamento Térmico

A Tabela 1 mostra o rendimento dos processos de Craqueamento Térmico para o coque, bio-óleos, gases e parafina.

Tabela 1: Rendimentos do Craqueamento Térmico.

Produtos	Rendimento %
Coque	13,92
Bio-óleo	79,46
Gás + perdas	6,62

### Processo de Craqueamento Termocatalítico

A Tabela 2 mostra o rendimento dos processos de Pirólise para o coque, bio-óleos, gases e parafina. A Figura 8 apresenta o aspecto dos produtos obtidos no processo de Pirólise do óleo residual de cozinha.

Tabela 2: Rendimentos do Craqueamento Termocatalítico.

Produtos	Rendimento %
Coque	0,62
Fração B1	32,80
Fração B2	15,98
Parafina	12,01
Gás	38,59

Conforme os dados da Tabela 1, observa-se um rendimento satisfatório em relação aos produtos dos bio-óleos (coque, fração B1, fração B2, gás e parafina) verificando um rendimento total de 61,41 %. Dessa forma, é evidente que o processo de Pirólise resulta em uma quantidade significativa de biocombustível.



Figura 8: Produtos obtidos no processo de Pirólise do bio-óleo

### Caracterização Físico-Química

Segundo Raton (2012), o índice de acidez está relacionado com a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo e indica diretamente a quantidade de ácidos graxos não convertidos, ou seja, podemos representar a formação de oxigenados presentes na composição do óleo, que interfere na produção de biocombustíveis ricos em hidrocarbonetos. A viscosidade é a resistência do líquido em relação ao escoamento Yu et al. (2007). A densidade e a viscosidade do bio-óleo são associadas com a estrutura molecular das suas

cadeias carbônicas, isto é, o aumento da sua cadeia carbônica e do seu grau de saturação acarreta o aumento das suas características físico-químicas e diminui caso há o aumento no número de insaturações. Com isso, a Tabela 3 mostra as características físico-químicas dos bio-óleos obtidos.

Tabela 3: Rendimentos do Craqueamento Termocatalítico.

Parâmetro	Térmico	B1	B2
índice de refração	1,464	1,4685	1,4680
densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,063	0,837	0,883
viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	22,633	2,75	16,5
índice de acidez (mg NaOH/g)	122,143	15,238	57,5

A partir dos resultados obtidos na Tabela 3 verificou-se que os produtos obtidos no Craqueamento Termocatalítico obtiveram resultados mais satisfatórios quanto à viscosidade e ao índice de acidez quando comparamos com craqueamento térmico e os resultados obtidos na literatura (SANTOS, 2013; ARAÚJO, 2019). Além disso, observa-se a consonância das características físico-químicas dos bio-óleos obtidos em relação às normas da ANP.

### CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os processos de Craqueamento Termocatalítico em Leito Fixo do óleo residual de fritura revelaram a eficácia do catalisador sintetizado, em relação à qualidade dos bio-óleos gerados. Foi constatado principalmente uma redução significativa do índice de acidez e da viscosidade cinemática a 40 °C. Além disso, foi observado a formação de produtos distintos em relação ao Craqueamento Térmico (formação de parafina e duas frações de bio-óleos) e também um aumento de rendimento da fase gasosa. Portanto o processo de Craqueamento Termocatalítico utilizando pellets de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com aplicação do Leito Fixo influencia

positivamente na qualidade dos bio-óleos produzidos favorecendo sua aplicação como biocombustível.

Applied Biochemistry and Biotechnology 136–140, 957-970.

## REFERÊNCIAS

- CASTRO, D. A. R. (2019), Processo de Produção de Bio-óleo e Bioadsorventes via Pirólise das Sementes de Açaf (*Euterpe Oleracea Mart.*) Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Pará. Belém.
- CUNHA, M. E. D.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. (2009), Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. Fuel Processing Technology, v 90: 570-575.
- CHRISTOFF, P. (2006), Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral Paraense. Dissertação de Mestrado, Instituto de Engenharia do Paraná – IEP.
- RATTON, A. R. (2012) Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.
- ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; OTHMAN, R. H. (2005), Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas, SP: Editora da Unicamp.
- SANTOS, W. G. (2013) Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém.
- YU, F.; DENG, S.; CHEN, P.; LIU, Y.; WAN, Y.; OLSON, A.; KITTELSON, D.; RUAN, R. (2007), Physical and Chemical Properties of Bio-Oils From Microwave Pyrolysis of Corn Stover.