



Beneficiamento do óleo residual de fritura para produção de biocombustível catalisado com lama vermelha

Joyce Paixão do Nascimento¹, Gustavo Henrique Barroso da Silva², Anderson Mathias Pereira³, Leiliane do Socorro Sodré de Souza⁴, Douglas Alberto Rocha de Castro⁵, Sergio Duvoisin Junior⁶, Wenderson Gomes dos Santos⁷

Resumo

A produção de biocombustíveis a partir de óleos residuais de frituras é um processo benéfico, possibilitando destino adequado e atendimento sustentável à demanda energética. Dado isso, o objetivo deste estudo foi produzir um biocombustível ao beneficiar óleo de fritura por craqueamento termocatalítico, e analisar a interação dos catalisadores (lama vermelha – LV) com o processo. As análises físico-químicas (análises de acidez – IA, densidade, índice de refração – IR, turbidez, pH e índice de saponificação – IS) e o craqueamento foram conduzidos em laboratórios da Universidade Federal do Amazonas e da Universidade do Estado do Amazonas. O óleo, proveniente de cozinhas residenciais, foi tratado para retirar os sedimentos presentes. O craqueamento teve adição de 10% de massa dos catalisadores (*in natura*, com HCl 1 e 2 mol/L ativadas a 400 °C), até 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para o óleo tratado, o IA médio foi de 20,93% de ácido oleico, massa específica de 1,169 g/cm³, IR médio de 1,467 n_D⁴⁰, pH de 5,26 e IS de 191,27 mg.KOH/g. O tratamento físico no óleo promoveu melhoria de 81,57% na turbidez. Os craqueamentos termocatalíticos com LV iniciaram em temperaturas mais baixas (até 13,6 °C) e foram 2 minutos mais rápidos que o craqueamento térmico. Obteve-se, com a LV, um maior rendimento de biocombustível líquido (81,24 – 84,91%), razoável quantidade de resíduo (5,97 – 12,01%) e relativamente pouca geração de gases (6,75 – 9,11%). O craqueamento com LV promoveu um processo mais estável, com mais qualidade e com menor geração de gases.

Palavras-Chave: óleo de fritura residual, craqueamento termocatalítico, lama vermelha, biocombustível.

Residual frying oil beneficiation to produce biofuel catalysed with red mud. The production of biofuels from residual frying oils is a beneficial process, enabling an adequate destination and sustainable service to energy demand. Due to this, the aim of this study was to produce a biofuel by benefiting frying oil by thermocatalytic cracking, and to analyze the interaction of catalysts (red mud - RM) with the process. Physical-chemical analyzes (acidity analysis – AI, density, refractive index - RI, turbidity, pH and saponification index - SI) and cracking were conducted in laboratories at the Federal University of Amazonas and the State University of Amazonas. The oil, coming from residential kitchens, was treated to remove the sediment present. The cracking had the addition of 10% on weight of the

¹ Graduanda Engenharia de Alimentos, FCA/UFAM, Manaus, AM, Brasil, joycepaixaon@gmail.com

² Graduando Engenharia de Alimentos, FCA/UFAM, Manaus, AM, Brasil, gustavossilva23@gmail.com

³ Prof Adjunto, Depto Engenharia Agrícola e Solos, FCA/ UFAM, Manaus, AM, Brasil, ampereira.eng@gmail.com

⁴ Profa Adjunto, Depto Engenharia Agrícola e Solos, FCA/ UFAM, Manaus, AM, Brasil, leilianesodre@gmail.com

⁵ Prof Adjunto, CEULM/ULBRA, Manaus, AM, Brasil, douglascastro87@hotmail.com

⁶ Prof Associado, EST/UEA, Manaus, AM, Brasil, duvoisin66@hotmail.com

⁷ Prof Adjunto, Depto de Engenharia Agrícola e Solos, FCA/ UFAM, Manaus, AM, Brasil, wenderson@ufam.edu.br



catalysts (*in natura*, with 1 and 2 mol/L HCl activated at 400 °C), up to 450 °C, with a heating rate of 10 °C/min. For the treated oil, the average AI was 20.93% of oleic acid, specific gravity was 1.169 g/cm³, average RI of 1.467 n_D⁴⁰, pH of 5.26 and SI of 191.27 mg.KOH/g. The physical treatment in the oil improved the turbidity by 81.57%. Thermocatalytic cracking with RM started at lower temperatures (up to 13.6 °C) and was 2 minutes faster than thermal cracking. In general, a higher product yield was obtained (81.24 - 84.91%), a reasonable amount of waste (5.97 - 12.01%) and relatively little gas generation (6.75 - 9.11%) with RM. The cracking with RM promoted a more stable process, with more quality and less gas generation.

Keywords: residual frying oil, thermocatalytic cracking, red mud, biofuel.

1. Introdução

Combustíveis fósseis são largamente utilizados como a principal fonte energética para a humanidade. No entanto, evidencia-se um prognóstico de esgotamento de reservas mundiais em função do acelerado consumo de energia, em especial nos países em desenvolvimento. A exploração exorbitante de matérias-primas vem causando uma crise planetária ambiental, em virtude de tais combustíveis provocarem mudanças climáticas, influenciando diretamente no aquecimento global provocado pelos Gases de Efeito Estufa, sobretudo o dióxido de carbono (CO₂); e ainda acarretando na morte de milhares de pessoas por ano, em decorrência da alteração no ecossistema (SANTOS; SILVA, 2016; LIMA, 2015).

Uma alternativa para a substituição de fontes fósseis para a produção de combustíveis é o uso de biomassa, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade e baixo custo. Os biocombustíveis geram uma menor quantidade de CO₂ e o produto da queima é reciclado pelas plantas através da fotossíntese, devido à origem orgânica. Aliado a isto, há o aproveitamento de óleos residuais de frituras como fonte de matéria-prima para a produção de biocombustível. A reutilização é consideravelmente benéfica, pois além de dar um destino

adequado ao resíduo gerado, cujo descarte é uma problemática, ainda possibilita o atendimento à demanda energética de forma sustentável (RODRIGUES, 2007; MAHER; BRESSLER, 2007; SANTOS; SILVA, 2016).

O óleo residual de frituras é geralmente descartado de forma errônea, sendo comumente lançado no ralo da pia, podendo provocar o entupimento das tubulações da rede de esgoto e poluindo solos e lençóis freáticos, devido à insolubilidade dos óleos vegetais. O uso deste resíduo é conveniente, ainda, pela disponibilidade e custo da matéria-prima em relação aos cultivos destinados à geração de biocombustível, como as plantações de milho para a fabricação de etanol; dessa maneira, garante-se uma cota maior de terra à produção de alimentos para consumo e contem-se a utilização de grande quantidade de água envolvida na cadeia produtiva dos biocombustíveis (GAIO et al., 2012; SANTOS; SILVA, 2016).

Para a conversão do óleo vegetal em combustível, os principais métodos tecnológicos utilizados são a transesterificação e o craqueamento (térmico ou termocatalítico). O segundo método apresenta produção mais variada de tipos de combustível (gasolina, querosene e diesel) e menor geração de subprodutos. O craqueamento termocatalítico forma hidrocarbonetos semelhantes aos de

origem fóssil, diferenciando a qualidade do combustível pela matéria-prima e catalisador utilizados (BORGES et al., 2011; DEWANTO et al., 2017).

Comumente, são utilizados catalisadores comerciais, mas outros autores utilizaram rejeito da indústria química, como a lama vermelha, gerada durante o processo de transformação de bauxita em alumínio e que a disposição inadequada gera problemas de contaminação da água, nuvens de poeira e acidentes ambientais (ALMEIDA, 2015). O catalisador é, ainda, utilizado para diminuir a alta acidez do biocombustível, possibilitando formar um produto com menor percentual de ácidos graxos (SANTOS, 2013). Sendo assim, escolheu-se a lama vermelha como fonte de catalisador, no sentido de se aproveitar outro resíduo para geração de um produto útil.

Neste contexto, visou-se estudar o beneficiamento do óleo residual através de processos craqueados diferenciados.

2. Material e Método

As análises foram conduzidas no Laboratório de Termodinâmica Aplicada, no Laboratório de Operações, localizados na Faculdade de Ciências

Agrárias, ambos na Universidade Federal do Amazonas (UFAM), e no Laboratório de Controle de Qualidade, localizado na Faculdade de Tecnologia, na Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

A matéria-prima utilizada foi o óleo de soja residual de frituras, proveniente de cozinhas residenciais. Após a obtenção da matéria-prima, armazenou-se essa em um recipiente de plástico rígido (polietileno de alta densidade) de capacidade total de 5 L, à temperatura ambiente (entre 20 °C e 30 °C), mantendo-se fechado com tampa até posterior realização do tratamento físico.

2.1 Tratamento físico do óleo residual

O óleo foi submetido a um refinamento, o qual constou em filtração do óleo com o auxílio de uma peneira, pesagem, seguida de decantação e posterior secagem em estufa a 110 °C por 16 horas. O tratamento teve o objetivo de retirar os sólidos brutos e sedimentos presentes no óleo, melhorando sua qualidade para uso. Cada etapa do refinamento foi registrada para análise dos resultados.

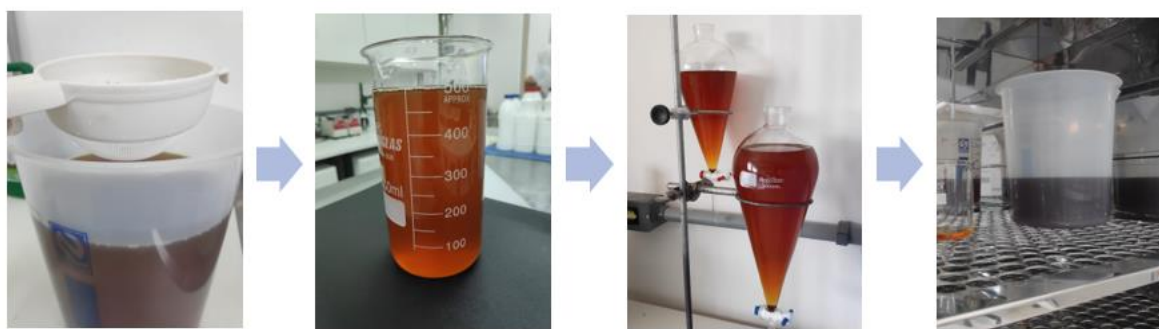


Figura 1 – Fluxograma de tratamento físico da matéria-prima.

2.2 Caracterização físico-química da matéria-prima

Realizou-se a análise de acidez titulável total para determinar ácidos

graxos livres, de acordo com o método Ca 5a-40, descrito pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2004). Calculou-se, considerando as exigências da



legislação (ANVISA, 1999), a quantidade de ácidos graxos livres como porcentagem (%) de oleico presente na amostra tratada a partir da equação I.

$$\text{Ácidos graxos livres como \% de oleico} = \frac{\text{Base} \times N \times 28,2}{\text{Ma}} \quad (\text{Equação I})$$

Em que:

Base = diferença de volume (mL) entre a base padronizada gasta na titulação e a base padronizada gasta para titular o branco;

N = normalidade da base padronizada;

Ma = massa (g) da amostra.

Os ácidos graxos livres frequentemente são expressos em termos de índice de acidez em vez de porcentagem de ácidos graxos livres. Por isso, multiplica-se a porcentagem de ácidos graxos livres por 1,99 para obter o índice de acidez da amostra.

A análise de viscosidade cinemática da matéria-prima consistiu em aquecer a amostra em banho a 40 °C e determinar a viscosidade com o equipamento viscosímetro. Após a triplicata, utiliza-se a equação II para cálculo:

$$v = K(T - e) \quad (\text{Equação II})$$

Em que:

v = viscosidade cinemática (mm²/s);

K = constante característica do viscosímetro;

T = tempo (s) de escoamento da amostra;

e = correção da energia cinética para o valor de T

A análise de densidade foi adaptada do método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2012), utilizando-se um picnômetro de 5 mL. Calculou-se o valor a partir da equação III:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação III})$$

em que:

ρ = massa específica (g/cm³);

m = massa da amostra (g);

V = volume ocupado pela amostra (cm³).

O índice de refração foi analisado, em temperatura ambiente, através do uso de um refratômetro de bancada. Analisou-se, ainda, a turbidez entre o óleo submetido apenas à filtração e o óleo tratado para verificar se houve diferença após o tratamento físico. As análises de pH e índice de saponificação também foram realizadas.

O pH foi determinado através da imersão de um pHmetro nas amostras de matéria-prima anterior e posterior ao tratamento, em temperatura ambiente (25 °C). O índice de saponificação foi realizado segundo o método Cd 3-25, descrito pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2004), usando 5 gramas de amostra. Calculou-se o índice de saponificação na amostra tratada a partir da equação IV.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - S) \times (N)}{W} \times 56 \quad (\text{Equação IV})$$

Em que:

B = Volume (mL) de HCl 0,5N gasto para titular o branco;

S = Volume (mL) de HCl 0,5N gasto para titular a amostra;

N = Normalidade da solução de HCl;

W = Massa da amostra em gramas.

Os dados obtidos foram plotados e os cálculos equacionados no programa Microsoft Excel.

2.3 Catalisador

Foram sintetizadas, a partir da lama vermelha *in natura*, os catalisadores de lama vermelha com ácido clorídrico (HCl) 1 e 2 mol/L ativados a 400 °C. A lama vermelha foi obtida *in natura* e passou pelas seguintes etapas de sintetização, segundo a metodologia de Gomes *et al.*

(2018): secagem em estufa com circulação de ar a 100 °C por 24 horas, cominuição por 30 minutos, ativação química a 1 e 2 mol/L com HCl na proporção mássica 2:3 LV:S (lama vermelha, solvente) a 60 rpm. Após 24 horas desde o término da ativação química, os catalisadores foram submetidos novamente à secagem a 100 °C por 24 horas e, em seguida, ativados termicamente em uma mufla por 2 horas.

2.4 Processo de craqueamento termocatalítico

O procedimento experimental foi realizado em escala de bancada conforme descrito em Santos (2013). Os testes em escala de bancada foram realizados em reator de vidro borossilicato

de geometria cilíndrica com capacidade volumétrica de 125 mL. O reator foi aquecido por um forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrico.

O aquecimento e taxa de aquecimento foram controlados através de um controlador e indicador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP201-000) ligado a um termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2) que se encontra entre o reator e o forno. Na parte superior do reator, uma saída lateral encaixada a um condensador que, por sua vez, ligou-se a um balão volumétrico, onde o PCL (produto craqueado líquido) foi coletado quando possível. A figura 2 demonstra a metodologia utilizada para o craqueamento:

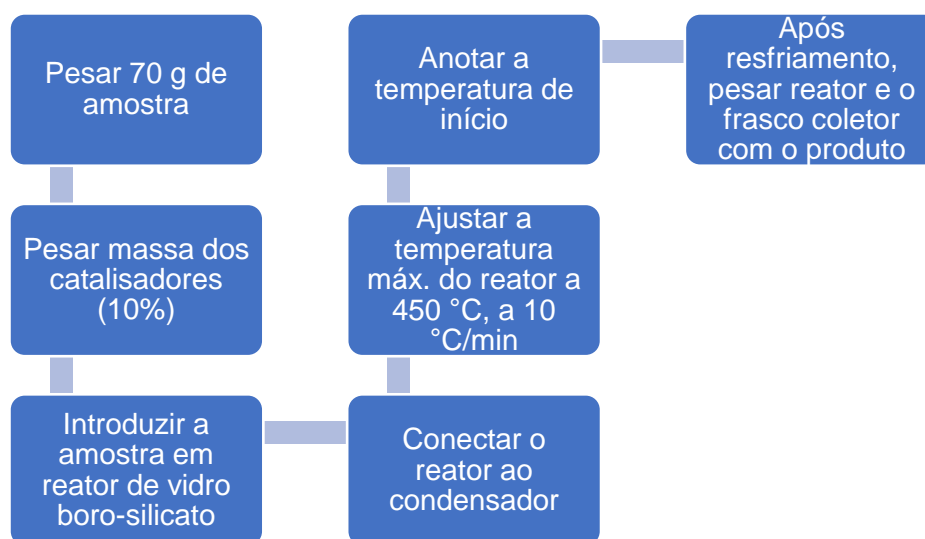


Figura 2 – Diagrama do craqueamento em escala de bancada. Fonte: adaptado de SANTOS, 2013.

Pesou-se 70 g de amostra para cada processo de craqueamento, em balança com precisão de 0,001 g, assim como a massa de 10% dos catalisadores. Em seguida, os materiais foram introduzidos no reator de vidro borossilicato. Conectou-se o reator ao condensador, sendo o conjunto inserido no forno cilíndrico (sistema de aquecimento). Em seguida, ajustou-se a temperatura

máxima do reator para 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Após, iniciou-se o experimento, anotando-se a temperatura de início do craqueamento e coletando-se o PCL, sendo os gases enviados para um sistema de exaustão. Posteriormente à realização dos processos e do resfriamento do sistema, para fins de balanço de massa, o reator de vidro e o frasco coletor com o produto líquido foram novamente

pesados. As amostras foram armazenadas em frascos.

A temperatura é um importante parâmetro a ser medido, pois influencia nas propriedades do índice de acidez e saponificação, reduzindo-os e aumentando a qualidade do produto (SANTOS *et al.*, 2015a).

3. Resultados e Discussão

3.1 Produção do catalisador

A ativação química da lama vermelha com ácido clorídrico (HCl) causou um endurecimento da massa após 14 minutos da adição (ver na Figura 3) e agitação do ácido no composto, em ambas as concentrações molares. Esse fenômeno ocorreu devido à liberação de calor da reação, por ser de caráter exotérmico na presença de ácido (SOUZA, 2016), e uma vez que a massa é cristalizada através de uma reação termoquímica (DUTRA; FONSECA; GETROUW, 1994).

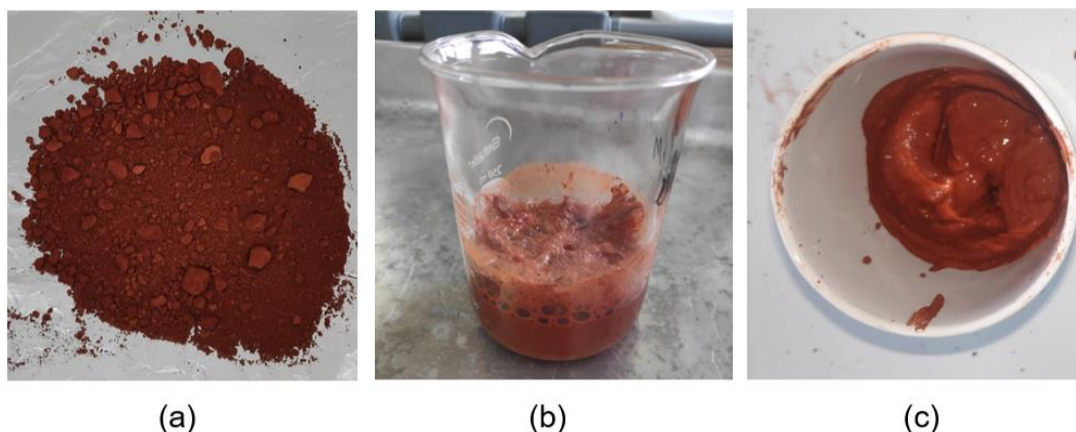


Figura 3 – Lama vermelha in natura (a), durante a ativação química com HCl (b) e após a ativação química (c).

3.2 Tratamento da matéria-prima

A eficácia do tratamento da matéria-prima na sua qualidade foi testada através das análises de turbidez e pH, comparando-se o óleo antes e após o tratamento. A Tabela 1 mostra os valores encontrados nessas análises.

Tabela 1 – Resultados das análises de turbidez e pH.

DESCRIÇÃO	UNIDADE	VALOR MÉDIO	
		ÓLEO NÃO TRATADO	ÓLEO TRATADO
Turbidez	NTU	21,70±0,30	0,04±0,01
pH	-	4,27	5,26

A análise de turbidez do óleo não tratado em comparação ao óleo tratado mostrou valores médios de 21,70±0,300 NTU e 0,04±0,01 NTU, respectivamente. A grande diferença entre os valores comprova a eficácia de 81,57% do tratamento aplicado ao tornar o óleo mais límpido e livre de resíduos sólidos suspensos. O valor encontrado para o óleo não tratado se assemelha ao analisado por Rodrigues *et al.* (2018) para óleo de soja residual de fritura muito utilizado, de 23,25 NTU.

Os valores de pH encontrados para o óleo pós-tratamento e óleo sem tratamento foram, ordenadamente, de 4,27 e 5,26, a 25±0,21 °C; afirmando o caráter ácido. O tratamento físico do óleo permitiu uma diminuição do nível de acidez. Esses resultados estão entre os

relatados por Nascimento, Nóbrega e Souza (2018) para óleo residual de fritura (4,45) e óleo de soja virgem (6,24).

3.3 Caracterização físico-química da matéria-prima

As análises físico-químicas do óleo residual permitiram obter informações com relação à qualidade do óleo que foi utilizado na produção do biocombustível. Observa-se, na Tabela 2 abaixo, a caracterização do óleo residual tratado.

Tabela 2 – Resultados da caracterização físico-química da matéria-prima tratada.

DESCRIÇÃO	UNIDA DE	VALOR MÉDIO	LIMITES*
Teor de AGL (ác. oleico)	%	20,934±0,475	2,0
Massa específica	g/cm ³	1,169±0,001	0,916 – 0,922
Índice de refração	n _D ⁴⁰	1,467±0,000	1,466 – 1,470
Índice de Saponificação	mg.K OH/g	191±0,530	189 – 195

*Para óleo de soja limpo, segundo a ANVISA (1999).

O índice de acidez médio encontrado para o óleo de soja residual tratado foi igual a 20,93% (desvio padrão de ±0,475) de ácido oleico, valor muito superior aos relatados na literatura, os quais variam de 0,52% a 4,5412% (Oliveira e Carvalho, 2015; Ventura *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015b). A ANVISA (1999) estabelece valor máximo de 2,0% de ácido oleico para óleo de soja degomado, parâmetro a ser comparado por conta desse tipo de óleo ser utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel (FAUSTINO, 2015). Esse resultado sugere, portanto, que este óleo está em elevado nível de degradação, e para a produção de biodiesel, faz-se necessário um tratamento adequado prévio à síntese para diminuição da elevada acidez e não comprometimento da qualidade do produto formado (ROSSI *et*

al., 2018). No processo de craqueamento, no entanto, essa redução da acidez pode ser facilitada com o uso de catalisador.

Segundo a ANVISA (1999), a massa específica para o óleo de soja limpo é de 0,916 a 0,922 g/cm³. A massa específica do óleo residual de fritura, 1,169 g/cm³, se distingue dos parâmetros para óleo refinado, o que pode ser explicado pelo alto teor de impurezas presentes nos óleos residuais de fritura em comparação aos óleos refinados (GRANGEIRO *et al.*, 2017). O valor encontrado distingue, porém, dos encontrados por Uzun *et al.* (2012) e Sanli *et al.* (2015), de 0,963 e 0,922 g/cm³, nesta ordem. Durante o processo de fritura, a temperatura, a frequência de uso, os alimentos e o condicionamento do óleo influenciam diretamente no teor de impurezas, aumentando o valor de massa específica, pois há dilatação ocasionada pela separação dos átomos e moléculas, além da umidade absorvida (ALMEIDA *et al.*, 2011).

O índice de refração é a relação existente entre a velocidade da luz no ar e no meio e tende a aumentar com a quantidade de insaturações dos ácidos graxos constituintes do meio, afetado por tratamentos térmicos (ALMEIDA *et al.*, 2011). O valor médio encontrado para o óleo tratado foi de 1,467 n_D⁴⁰, condizendo com os valores estipulados pela ANVISA (1999) para óleo de soja limpo, de 1,466 a 1,470 n_D⁴⁰.

O índice de saponificação mede a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1 grama do óleo (ALMEIDA *et al.*, 2011). O óleo residual apresentou valor de índice de saponificação de 191±0,53 mg.KOH/g. A ANVISA (1999) estabelece valores apenas para o óleo de soja limpo, devendo estar entre 189 a 195 mg.KOH/g. Grangeiro *et al.* (2017) encontrou um índice de 194,7 mg KOH/g para óleo de fritura, indicando que o óleo estava em

condições satisfatórias quanto a este parâmetro.

3.4 Craqueamento

Conforme descrito na metodologia, foram realizados quatro experimentos de craqueamento em escala de bancada a uma temperatura de 450 °C (ver

esquema do experimento sem catalisador vs. com catalisador na Figura 4), sendo um sem catalisador (térmico) e três com adição de 10% de lama vermelha (*in natura*, 1 e 2 mol/L ativadas a 400 °C – termocatalíticas) em relação à massa de óleo residual.

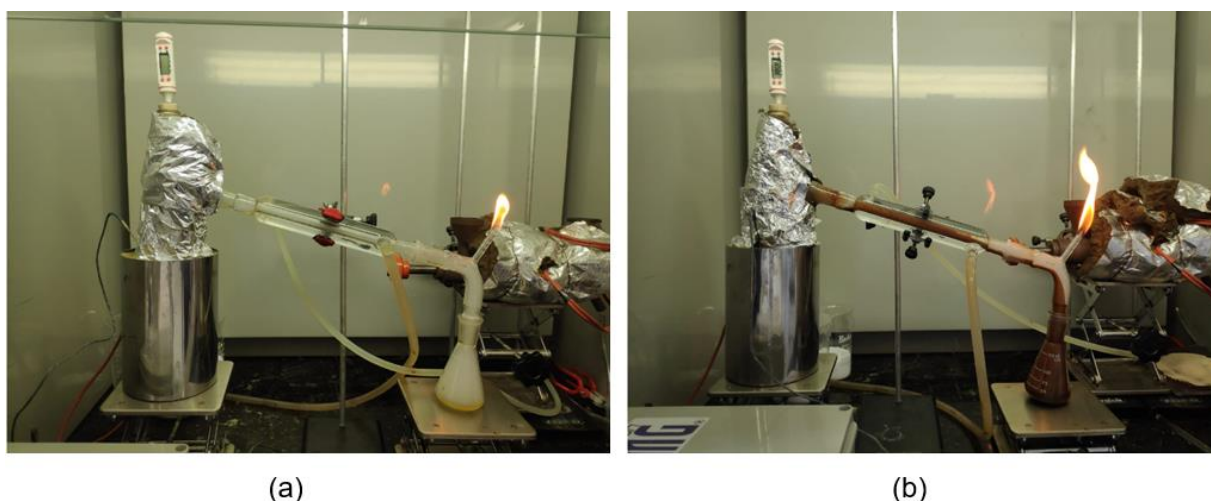


Figura 4 – Esquema do experimento de craqueamento em escala de bancada com queima do gás gerado: sem catalisador (a) vs. com catalisador (b).

Tabela 3 – Parâmetros referentes aos gases gerados nos experimentos de craqueamento.

Parâmetros	Sem catalisador	LV <i>in natura</i>	LV 400 °C 1M	LV 400 °C 2M
Temperatura inicial de geração de gases (°C)	328	176	297	269,3
Tempo inicial de geração de gases (min)	31	11	28	26
Temperatura no topo do reator (°C)	87,9	59,1	78	66,9

Conforme a Tabela 3, fazendo-se referência à Figura 4, as temperaturas de início da produção dos gases diferem entre uma reação de craqueamento sem catalisador e uma reação com catalisador em 31 a 152 °C (de 9,45 a 46,34% de diferença ao utilizar somente óleo). No que concerne ao tempo de processo, o craqueamento térmico (sem catalisador) leva de 3 a 20 minutos a mais que os experimentos termocatalíticos

com LV para gerar os gases, sendo que com os catalisadores ativados (LV 400 °C 1 e 2 mol/L) têm uma diferença de apenas 2 minutos correlata. E a temperatura no topo do reator de vidro borossilicato é maior durante o craqueamento térmico, relativamente às temperaturas das reações com LV. As desproporções são justificadas a partir da mistura de compostos presentes no catalisador junto aos compostos do óleo.

Uma análise da composição química da lama vermelha, verificada através dos estudos de Viegas *et al.* (2020) por fluorescências de raios X, relata o elevado teor de óxido de ferro (Fe_2O_3 ou hematita) e óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a outros compostos contendo oxigênio. Segundo estes estudos, o aquecimento da mistura (óleo e catalisador) provoca uma reação de redução do óxido de ferro e compostos similares, gerando gases inflamáveis (CO e CO_2). Isso ocorre

devido ao óleo ser fonte de carbono, atuando como reagente no processo de redução dos compostos da lama vermelha, fazendo com que a chama seja mais forte com a presença do catalisador no processo do que somente com óleo, conforme é visto nas Figuras 4a e 4b. Quanto aos parâmetros operacionais e os rendimentos obtidos dos experimentos realizados, observa-se os resultados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos de craqueamento.

Parâmetros	Sem catalisador	LV <i>in natura</i>	LV 400 °C 1M	LV 400 °C 2M
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	364,5	362,1	352	350,9
Tempo inicial de craqueamento (min)*	35	35	35	35
Tempo total de processo (min)**	56	54	54	54
Rendimento PCL (%)***	81,12	84,91	82,77	81,24
Geração de resíduo em pó e líquido (coque) (%)	9,64	5,97	9,09	12,01
Geração de gases (%)	9,24	9,11	8,14	6,75

*Contado a partir do momento em que se inicia a produção do PCL.

**Contado com 10 minutos após atingir a temperatura de 450 °C.

***Rendimento obtido em base úmida (produto contendo a fase orgânica e aquosa).

Os rendimentos, apresentados na Tabela 4 em percentagem (%), foram calculados a fim de demonstrar o balanço mássico do sistema, desprezando perdas do processo. Os resultados mostram que, apesar do tempo inicial de craqueamento se estabelecer em 35 minutos para todos os experimentos realizados, ao adicionar catalisador junto ao óleo de fritura, houve um decréscimo na temperatura inicial de craqueamento (de até 13,6 °C) e de 2 minutos no tempo total de processo (de 56 para 54 minutos). Além disso, obteve-

se um maior rendimento de PCL em geral, ao tempo que gerou uma menor quantidade de gases.

Ao analisar a relação entre os experimentos, verifica-se que com LV 2 M ativada a 400 °C é requerida a menor temperatura para o início do craqueamento termocatalítico (350,9 °C) e gerada a menor abundância de gases gerados à atmosfera. Com LV *in natura* se obteve o melhor rendimento de PCL (84,91%) e, também, a menor percentagem de quantidade de resíduo em pó e líquido gerada do processo

(5,97%), o que confirma que a adição de lama vermelha influencia significativamente no resultado do processo experimental.

Quanto à fração de gases gerados, pode-se inferir que o uso de catalisadores tratados diminui a geração de gases, e, quanto maior a concentração do ácido na ativação térmica da lama vermelha, menor a geração de gases gerados, favorecendo também a produção de coque (resíduo em pó e líquido). Em consequência desse tratamento do catalisador, há uma menor liberação de gases à atmosfera, depreendendo um processo mais sustentável no que diz respeito à poluição ambiental, além do objetivo do próprio biocombustível produzido.

Operando a 440 °C, Santos (2015c) realizou 8 experimentos em diferentes concentrações de 5 e 10% de catalisador Na_2CO_3 , CaCO_3 e alumina, em condições similares de processo, com borra de neutralização ou óleo de palma como matéria-prima. A temperatura inicial de craqueamento, em quase todos esses experimentos com borra (com exceção de um) e todos os de óleo de palma, foi superior aos desta metodologia com LV. Além disso, o tempo total do processo com LV foi inferior e o rendimento de PCL com LV *in natura* obteve um resultado mais satisfatório comparado a todos os estudados por Santos (2015c).

Ainda comparando aos estudos feitos por Santos (2015c), em questões de resíduos gerados, o craqueamento com LV gerou uma quantidade consideravelmente menor em relação à borra com Na_2CO_3 e CaCO_3 (14,89 a 39,87%). Quanto aos gases, constatou-se valores superiores (14,01% a 26,77%) aos gerados pelo craqueamento termocatalítico com lama vermelha, evidenciando, nessas condições, ser um catalisador mais sustentável e rentável na produção de biocombustível.

A Figura 5 mostra o gráfico das curvas de tempo de reação (em minutos) e temperatura de aquecimento da amostra dentro do reator, com e sem catalisador, em °C.

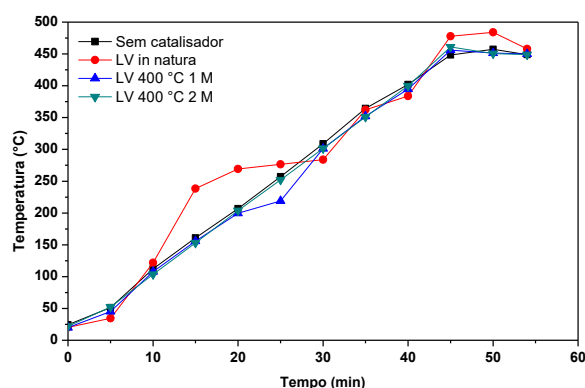


Figura 5 – Gráfico de tempo (min) e temperatura (°C) dos 4 experimentos de craqueamento.

Nota-se, a partir do gráfico, a semelhança na curvatura dos processos de craqueamento em geral, inferindo uma transformação fora do padrão na faixa entre 100° C e 275 °C, entre 10 a 25 minutos da reação com LV *in natura*. Esse rápido aquecimento ocorreu devido a uma transição na forma cristalina do catalisador através de reações endotérmicas, correspondente à perda de moléculas de água adsorvidas na amostra (a partir de 100 °C) e decomposição do composto gibbsita (a partir de 200 °C), com a formação de uma alumina de transição ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou criptocristalina, de acordo com os estudos de MERCURY *et al.* (2010) e ANTUNES, CONCEIÇÃO e NAVARRO (2011).

No entanto, a nível de análise gráfica, não houve essa transformação na lama vermelha ativada, o que provavelmente afetou a composição do catalisador durante o processo, levando a uma menor liberação de gases à atmosfera ao comparar a LV ativada com a *in natura* - com relação direta à molaridade do HCl (ver Tabela 3). Dessa



forma, percebe-se a diferença na estabilidade do processo e qualidade dos produtos formados a partir do craqueamento com LV ativada.

4. Conclusão

As análises de acidez, densidade, índice de refração, turbidez, pH e índice de saponificação demonstraram que o tratamento físico aplicado ao óleo reduziu as impurezas e se mostrou eficaz na melhora da qualidade da matéria-prima de origem residual. Apesar da matéria-prima estar em elevado nível de degradação, isso não afetou na qualidade do processo.

O craqueamento termocatalítico com lama vermelha (LV) em diferentes ativações físico-químicas demonstrou ser eficiente na conversão do tal lixo (óleo residual de fritura) em biocombustível, com resultados satisfatórios em comparação a outros processos com Na_2CO_3 ou CaCO_3 encontrados na literatura como catalisadores, além de promover um processo mais estável, com mais qualidade e com menor geração de gases.

Para uma comprovação exata e recomendação do uso eficiente e sustentável do biocombustível produzido em motores são necessárias maiores análises do produto craqueado líquido (PCL) e dos catalisadores.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES e à UFAM pelo fomento da pesquisa através de bolsa durante o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

O presente estudo foi realizado graças ao apoio científico e financeiro da comunidade acadêmica da UFAM e da UEA, em especial dos laboratórios: Termodinâmica Aplicada, Operações, e Controle de Qualidade.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

- ALMEIDA, H. S. 2015. **Produção de biocombustível via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém.
- ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; MELLO, J. R. 2011. **Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples.** In: XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Belo Horizonte.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1999. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.
- ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. da; NAVARRO, G. R. B. 2011. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações.** In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo.
- AOAC. 2012. **Official methods of analysis of AOAC International.** AOAC International.
- AOCS. 2004. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** Champaign: American Oil Society.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, M. C.; BRITO, A. 2011. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 310-315.
- DEWANTO, M. A. R.; JANUARTRIKA, A. A.; DEWAJANI, H.; BUDIMAN, A. 2017. Catalytic and



thermal cracking processes of waste cooking oil for bio-gasoline synthesis. **AIP Conference Proceedings**, v. 1823, n. 1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4978172>>. Acesso em: 27 Set. de 2019.

DUTRA, Achilles Junqueira Bourdot; FONSECA, Marcus Vinícius de Araújo; GETROUW, Monique Audrey. 1994. **Processo de tratamento de lama vermelha com recuperação do ferro e alumínio na forma de hidróxidos e processo de produção de material vitro-cerâmico, a partir do resíduo do tratamento da lama vermelha**. Depositante: Fundação Universitária José Bonifácio. Depósito: 30 mai. 1996. Concessão: 31 mai. 1994. Disponível em: <https://www.escavador.com/patentes/532035/processo-tratamento-lama-vermelha-com-recuperacao-ferro-aluminio-forma>. Acesso em: 08 fev. 2020.

FAUSTINO, C. V. 2015. **Caracterização físico-química do óleo residual de fritura tratado com terra clarificante para utilização na produção de biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 31 p.

GAIO, L. M. *et al.* 2012. **Conscientização e execução de projeto ambiental a partir do projeto extensão Biogama no Gama**. In: Seminário de Extensão Universitária da Região Centro-Oeste. Goiânia-GO.

GRANGEIRO, R. V. T.; PINHEIRO, R. L. S.; SOUSA, I. H.; MELO, J. C.; PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C. 2017. **Arrudea**, v. 3, p. 41-50.

LIMA, E. D. 2015. **Craqueamento termocatalítico do óleo de soja utilizando a vermiculite ácida**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia. 42 p.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. 2007. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresour. Technol.**, v. 98, n. 12, p. 2351-2368.

MERCURY, J. M. R. *et al.* 2010. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. **Matéria (Rio J.)**, v. 15, n. 3.

NASCIMENTO, M. R.; NÓBREGA, V. O.; SOUZA, A. O. 2018. Purificação e caracterização de óleos residuais de frituras domésticas visando

reaproveitamento. In: Congresso Nacional da Diversidade do Semiárido. **Anais CONADIS**, v. 1, ISSN 2526-186X.

OLIVEIRA, G. N.; CARVALHO, R. M. M. 2015. Geração de biodiesel a partir de óleo de soja residual. **Revista Científica Univiçosa**, v. 7, n. 1, Viçosa – MG, p. 367-373.

RODRIGUES, G. F. S.; COSTA, J. C.; BRITO, W. S.; RAPOSO, G. M. M.; OLIVEIRA, A. K. C. 2018. Reaproveitamento do óleo residual de fritura: o potencial do reuso em Natal/RN para produção de biodiesel. In: Congresso Nacional da Diversidade do Semiárido. **Anais CONADIS**, v. 1, ISSN 2526-186X.

RODRIGUES, J. P. 2007. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. 2018. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**, v. 4, n. 1.

SANLI, H. *et al.* 2015. Effects of waste frying oil based methyl and ethyl ester biodiesel fuels on the performance, combustion and emission characteristics of a DI diesel engine. **Fuel**, v. 159, p. 179-187.

SANTOS, I. J. O.; MEDEIROS, M. S.; MELO, J. C. S.; OLIVEIRA, K. P.; COSTA, C. H. C. 2015b. **Caracterização físico-química do óleo residual de fritura para a obtenção do sabão líquido**. In: 55º Congresso Brasileiro de Química. ISBN 978-85-85905-15-6.

SANTOS, M. C. *et al.* 2015a. Biocombustível produzido via craqueamento termocatalítico em escala de bancada. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7554 – 7561.

SANTOS, M. C. *et al.* 2015c. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém.

SANTOS, M. X.; SILVA, J. G. F. 2016. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. 33, n. 1,



p. 299-306. Disponível em:
<<https://periodicos.furg.br/remea/article/view/5111/3611>>. Acesso em: 19 ago. 2019.

SANTOS, W. G. 2013. **Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

SOUZA, G. P. 2016. **Estudo da obtenção de catalisadores à base de lama vermelha para utilização no craqueamento térmico catalítico de biomassas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá. 76 p.

UZUN, B. B.; KILIC, M.; OZBAY, N.; PUTUN, A. E.; PUTUN, E. 2012. Biodiesel production from waste frying oils: optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, p. 347-351.

VENTURA, W. S. N. *et al.* 2014. **Obtenção e teste de aceitação de sabão líquido ecológico utilizando o extrato do eucalipto (*Eucalypto globulus*) e óleo de frituras**. In: 54º Congresso Brasileiro de Química. ISBN 978-85-85905-10-1.

VIEGAS, B. M. *et al.* 2020. A influência da temperatura nas transformações de fases dos minerais presentes na lama vermelha: redução da hematita à magnetita. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1, e-12594.