



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA,  
INOVAÇÃO E TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA – CITA**

**PRODUÇÃO DE DIESEL VEGETAL A PARTIR DO  
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES DE MANTEIGA  
DE MURMURU E DE SEBO BOVINO EM UNIDADE PILOTO  
NO ESTADO DO ACRE**

**RAYAN CRISTHIAN VIANA FREITAS**

RIO BRANCO, AC

Setembro/2017

**RAYAN CRISTHIAN VIANA FREITAS**

**PRODUÇÃO DE DIESEL VEGETAL A PARTIR DO  
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES DE MANTEIGA  
DE MURMURU E DE SEBO BOVINO EM UNIDADE PILOTO  
NO ESTADO DO ACRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, da Universidade Federal do Acre, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências e Inovação Tecnológica**.

**Orientador: PROF. DR. CARLOS EDUARDO GARÇÃO DE CARVALHO**

RIO BRANCO, AC

Setembro/2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAC

---

- F866p Freitas, Rayan Cristhian Viana, 1993 -  
Produção de diesel a partir do craqueamento térmico de sabões de manteiga de murmuru e de sebo bovino em unidade piloto no estado do Acre / Rayan Cristhian Viana Freitas. – 2017.  
81 f.: il.; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Acre, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Inovação Tecnológica para a Amazônia. Rio Branco, 2017.  
Incluem referências bibliográficas.  
Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Garção de Carvalho.
1. Biocombustíveis. 2. Diesel vegetal – Murmuru. 3. Diesel vegetal – Sebo bovino. 4. Craqueamento. I. Título.

CDD: 509

---

Bibliotecária: Alanna Santos Figueiredo – CRB - 11/ 1003.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E TECNOLOGIA**  
**PARA A AMAZÔNIA – CITA**

**PRODUÇÃO DE DIESEL VEGETAL A PARTIR DO CRAQUEAMENTO**  
**TÉRMICO DE SABÕES DE MANTEIGA DE MURMURU E DE SEBO**  
**BOVINO EM UNIDADE PILOTO NO ESTADO DO ACRE**

**RAYAN CRISTHIAN VIANA FREITAS**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 14/07/2017

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Garção de Carvalho  
Universidade Federal do Acre  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Jorge Luis López Aguilar  
Universidade Federal do Acre

---

Prof. Dr. Délcio Dias Marques  
Universidade Federal do Acre

## ***DEDICATÓRIA***

Dedico esse trabalho a todos os estudantes, que assim como eu se dedicam todos os dias em busca de um futuro melhor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar a força necessária para levantar todos os dias e começar uma nova jornada de conhecimentos.

Agradeço a minha mãe, Ana Maria, por me instruir desde meu nascimento até os dias atuais. Por ter me dado educação, e me ensinado a sempre escolher o que é certo, apesar de muitas vezes eu ter optado pelo errado, mesmo assim, ela nunca desistiu de mim e nem dos meus irmãos mais velhos João, Ricardo e Diego, aos 9quais também venho a agradecer, pois os mesmos, fizeram parte do meu desenvolvimento, tanto físico quanto mental, onde muitas vezes se puseram a minha frente para me proteger.

Agradeço a meu pai, Raimundo Nonato, onde mesmo não tendo participado dos momentos mais importantes durante meu crescimento, sempre desejou o melhor para mim.

Agradeço aos meus irmãos por parte de pai, Luana, Weberson, Wellington, Kaylan, Sulamita e meu finado irmão Wendel que me aconselharam em umas das piores fases da minha vida, assim como minha cunhada Andréia.

Agradeço também aos meus amigos de longas datas, Márcio, Josenilson, Alexandre, Lineker, Tatiane, Josina, Willian, Diana e Adriana, amigos do colegial e universidade, que por muitas vezes me fizeram rir nos momentos que eu mais precisei, que apesar das inúmeras vezes que brigamos como crianças, sempre nos reconciliamos como adultos, pois sei a importância que representaram e representam em minha vida.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Garção, pois o mesmo tinha motivos para não me aceitar como seu orientado, porém, ele acreditou na minha palavra e no meu esforço assim como a coordenadora da DITER Ma. Nadma, ao consultor Me. Alcides e os técnicos Pepe e Israel.

E por fim, agradeço à Universidade Federal do Acre, junto ao seu corpo técnico e docente, à FUNTAC pelo suporte e ambiente de trabalho e à CAPES, pelo auxílio financeiro.

*“Os sacrifícios que fazemos hoje com  
certeza farão parte das nossas  
vitórias de amanhã.”*

- Autor Desconhecido

## RESUMO

Grande parte do desenvolvimento tecnológico da sociedade deve-se à utilização dos combustíveis fósseis. Porém, seu uso excessivo causa grandes danos ambientais. Nas últimas décadas, a procura por fontes alternativas de energia vem crescendo significativamente. Os biocombustíveis são combustíveis derivados de biomassa, produzidos a partir de material vegetal ou animal. Uma das maneiras de se produzir esses combustíveis renováveis é pelo craqueamento térmico, processo que consiste na quebra de longas moléculas orgânicas em temperaturas acima de 350 °C. Este processo, pode ser realizado até mesmo utilizando insumos residuais, como manteiga de murmuru e sebo bovino. Esses resíduos vegetal ou/e animal apresentam baixo valor econômico e nem sempre são descartados de maneira correta na natureza. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a produção de diesel vegetal do sabão da manteiga de murmuru e de sebo bovino, por meio do processo de craqueamento térmico, em unidade piloto, realizando caracterizações físico-químicas destas matérias-primas e respectivos produtos, para avaliar a qualidade de produção e rendimento dos craqueados em comparação com outros estudos. Inicialmente, foram realizadas análises físico-químicas das matérias-primas residuais, para posterior produção de sabão. Em seguida, os materiais saponificados passaram por secagem natural e foram submetidos ao processo de craqueamento térmico, sendo que a fração principal (diesel vegetal) foi recolhida e analisada. A acidez da manteiga de murmuru obteve a menção de 3,56 mg KOH/g, sendo considerado aceitável, já o sebo bovino, alcançou o valor de 16,21 mg KOH/g, considerada alta, entretanto, o diesel vegetal produzido no craqueamento do sabão de murmuru e do sebo, apresentaram baixo valor de acidez, 1,72 e 0,96 mg KOH/g respectivamente. O rendimento do processo do diesel vegetal foi de 49% para o murmuru e 42% para o sebo, sendo os que obtiveram maior porcentagem em comparações aos demais subprodutos do processo (água, coque e gases). As análises espectroscópicas do IV dos craqueados, apresentaram perfil qualitativo semelhante à do diesel comum. Em relação a gasolina, a diferença está associada ao grupamento oxídrico presentes na substância. No CG/MS, os cromatogramas das amostras de MM, SB e diesel apresentaram picos bem distribuídos ao longo do eixo das abscissas, que indica o tempo de retenção, diferentemente do cromatograma da amostra de gasolina, por possuir uma faixa de hidrocarbonetos menos densos do que aqueles que compõem as demais amostras. Estes resultados abrem margem para demais estudos ao que tange à utilização de diferentes matérias-primas com novas metodologias que visem a redução do custo de produção, todavia, vale ressaltar que foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível, agregando assim, valor a um material de baixo custo e encorajando a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para a obtenção de combustíveis renováveis, em especial no estado do Acre, por sua diversidade peculiar.

**Palavras-chave:** Craqueamento. Manteiga de murmuru. Sebo bovino.

## ABSTRACT

Much of the technological development of the society is due to the use of fossil fuels. However, his excessive use causes major environmental damage. In recent decades, the search for alternative sources of energy is growing significantly. Biofuels are fuels derived from biomass produced from plant or animal material. One of the ways to produce these renewable fuels is by thermal cracking, it is a process that consists in breaking long organic molecules at temperatures above 350 °C. This process can be performed even by using residual inputs such as murmuru butter and beef tallow. These wastes vegetable or/and animal present low economic value and are not always disposed of in proper way in nature. On the above, the objective of this work was to investigate the production of vegetable diesel from murmuru's butter soap and beef tallow, through of the thermal cracking process in pilot unit, conducting physical and chemical characterization of these feedstock and related products, to assess the quality of production and income of craqueados compared to other studies. Initially, physical-chemical analysis of waste feedstock, for subsequent production of soap. Then, the saponified materials have gone through natural drying and were subjected to thermal cracking process, being the main fraction (vegetable diesel) was collected and analyzed. The acidity of murmuru butter obtained the mention of 3,56 mg KOH/g, being considered acceptable, in other hand, the beef tallow, it reached the value of 16,21 mg KOH/g, which is considered high, however, the vegetable diesel produced in the murmuru's soap cracking and from tallow, presented low value of acidity, 1,72 and 0,96 mg KOH/g respectively. The performance of the vegetable diesel process was 49% to the murmuru and 42% for tallow, being those who obtained highest percentage in comparison to the other byproducts of the process (water, coke and gas). The IV's spectroscopic analysis of cracked, they presented qualitative profile similar to that of common diesel. It compared to gasoline, the difference is associated with the oxydril grouping present in substance. In the GC/MS, the chromatograms of samples of MM, SB and diesel showed peaks well distributed along the axis of abscissas, which indicates the retention time, unlike the chromatogram of the sample of gas, by having a range of hydrocarbons less dense than those that make up the remaining samples. These results open up room for other studies to the terms of use of different feedstock with new methodologies aimed at lowering the cost of production, however, it is worth mentioning that it was possible to demonstrate that the use of waste derived from vegetable oils and fats for the production of biofuels is possible, adding so, value to a low-cost material and encouraging the use of alternative and sustainable sources for obtaining renewable fuels, in particular in the Acre State, for his diversity.

**Keywords:** Cracking. Murmuru butter. Beef tallow.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Formação de triacilglicerol a partir da glicerina e dos ácidos graxos. Fonte: (CHRISTOFF, 2007).....	19
<b>Figura 2.</b> Estruturas de alguns ácidos graxos. Fonte: (SANTOS, 2007).....	20
<b>Figura 3.</b> Fruto do murmuru. Fonte: (BEZERR triacilglicerol A, 2012).....	23
<b>Figura 4.</b> Fluxograma de etapas da extração da manteiga de murmuru. ....	25
<b>Figura 5.</b> Sebo bovino.....	27
<b>Figura 6.</b> Representação genérica da reação de craqueamento térmico. ....	29
<b>Figura 7.</b> Craqueamento termo catalítico de triacilgliceróis. ....	30
<b>Figura 8.</b> Esquema reacional de saponificação. Fonte: (SANTOS et al., 2014a.) ....	33
<b>Figura 9.</b> Esquema reacional do craqueamento de sabão. Fonte: (SANTOS et al., 2014a.) .....	33
<b>Figura 10.</b> Fluxograma de etapas da pesquisa realizada. ....	35
<b>Figura 11.</b> Reator de processo encamisado de 50L. ....	38
<b>Figura 12.</b> Teste de bancada de saponificação.. ..	39
<b>Figura 13.</b> Unidade de craqueamento termo catalítico. ....	40
<b>Figura 14.</b> Espectrofotômetro de infravermelho.....	41
<b>Figura 15.</b> Cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas – CG/EM. .	42
<b>Figura 16.</b> Remoção da fase aquosa.....	48
<b>Figura 17.</b> Recolhimento da fração oleosa (diesel vegetal).....	48
<b>Figura 18.</b> Espectro IV do craqueado de sabão de MM.....	52
<b>Figura 19.</b> Espectro IV do craqueado de sabão de SB.....	53
<b>Figura 20.</b> Espectro IV do diesel comum. ....	54
<b>Figura 21.</b> Espectro IV da gasolina comum. ....	55
<b>Figura 22.</b> Espectro IV comparativos dos craqueados de sabão de MM, SB, diesel comum e gasolina. ....	56

<b>Figura 23.</b> Cromatograma do craqueado de MM.....	56
<b>Figura 24.</b> Cromatograma do craqueado de sabão de SB. ....	57
<b>Figura 25.</b> Cromatograma do diesel. ....	57
<b>Figura 26.</b> Cromatograma da gasolina .....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas da manteiga de murmuru. ....	26
<b>Tabela 2.</b> Características físico-químicas do sebo bovino. ....	27
<b>Tabela 3.</b> Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oleico – índice de acidez do produto líquido e balanço de massa. ....	34
<b>Tabela 4.</b> Resultados das análises físico-químicas das matérias-primas. ....	43
<b>Tabela 5.</b> Valores ponderais dos produtos e subprodutos das reações de craqueamento. ....	49
<b>Tabela 6.</b> Resultados das análises físico-químicas do diesel vegetal de sabão de MM e SB. ....	50
<b>Tabela 7.</b> Vibrações características dos craqueados. ....	53
<b>Tabela 8.</b> Compostos com presença proposta pela análise por CG-EM. ....	60

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1.</b> Índice de decaimento do teor de umidade do sabão de murmuru. ....	44
<b>Gráfico 2.</b> Índice de decaimento do teor de umidade do sabão de sebo bovino. ....	45
<b>Gráfico 3.</b> Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases em função do craqueamento do sabão da MM. ....	46
<b>Gráfico 4.</b> Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases em função do craqueamento do sabão da SB. ....	47
<b>Gráfico 5.</b> Rendimento do produto e subprodutos do sabão de MM .....	49
<b>Gráfico 6.</b> Rendimento do produto e subprodutos do sabão de SB. ....	49

## LISTA DE SIGLAS

AG – Ácidos Graxos

AGL – Ácidos graxos livres

AIE – Agência Internacional de Energia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DITER – Divisão de Tecnologia de Energia de Fontes Renováveis

FUNTAC – Fundação de Tecnologia do Estado do Acre

IA – Índice de acidez

IS – Índice de saponificação

ME – Massa específica

MM – Manteiga de murmuru

SB – Sebo bovino

UEOV – Usina de extração de óleos vegetais

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Óleos e gorduras.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Principais características físico-químicas dos óleos e gorduras .....</b>	<b>21</b>
2.2.1	Faixa de fusão .....	21
2.2.2	Viscosidade .....	22
2.2.3	Índice de acidez ou teor de ácidos graxos livres .....	22
2.2.4	Massa específica .....	22
2.2.5	Índice de saponificação .....	23
<b>2.3</b>	<b>Murmuru.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Sebo bovino.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5</b>	<b>Craqueamento de óleos e gorduras .....</b>	<b>28</b>
<b>2.6</b>	<b>Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento.....</b>	<b>31</b>
2.6.1	Índice de acidez.....	31
2.6.2	Viscosidade .....	31
2.6.3	Massa específica .....	32
<b>2.7</b>	<b>Craqueamento de sabões de óleos e gorduras.....</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Matérias-Primas.....</b>	<b>35</b>
3.1.1	Manteiga de murmuru.....	35
3.1.2	Sebo bovino.....	36
<b>3.2</b>	<b>Caracterização físico-químicas das matérias-primas .....</b>	<b>36</b>
3.2.1	Índice de acidez.....	36
3.2.2	Índice de saponificação .....	37
3.2.3	Massa específica .....	37
<b>3.3</b>	<b>Produção do sabão .....</b>	<b>38</b>
<b>3.4</b>	<b>Secagem e análise de umidade dos sabões .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5</b>	<b>Reação de craqueamento .....</b>	<b>39</b>

3.6	Análises físico-químicas e rendimento dos biocombustíveis.....	40
3.7	Espectroscopia na região do Infravermelho – IV .....	41
3.8	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG/EM 41	
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1	Análises físico-químicas da manteiga de murmuru e sebo bovino .....	43
4.2	Teor de umidade.....	44
4.3	Craqueamento .....	45
4.4	Rendimentos dos produtos e subprodutos do processo.....	47
4.5	Análise físico-químicas dos craqueados .....	50
4.6	Análise de espectroscopia na região do infravermelho .....	51
4.7	Análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas 56	
	CONCLUSÕES .....	63
	REFERÊNCIAS.....	65

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em especial, a partir da década de 70, após a crise do petróleo, governos e instituições vêm discutindo a busca por fontes alternativas de energia em substituição aos combustíveis fósseis (TAPANES et al., 2013). Mesmo assim, é crescente a demanda mundial por combustíveis de origem fóssil, principalmente o petróleo, o gás natural e o carvão mineral (SANTOS et al., 2015). Para atender à demanda energética atual, o aumento no consumo de energia nos remete ao elevado consumo de combustíveis fósseis, maior responsável pelos danos ambientais, em muitos casos irreversíveis ao planeta (KUNRATH, 2016). Dados da Agência Internacional de Energia (AIE) em relação à matriz energética mundial, aponta que 31% da energia que foi consumida no mundo é derivada do petróleo, representando a maior parcela quando comparada com outras fontes (IAE, 2015).

Para minimizar os efeitos catastróficos causados pela matriz energética mundial baseado principalmente pelas fontes de energia não-renováveis, governos e instituições de pesquisa em todo mundo vêm buscando a utilização de novas fontes de energia limpa, baseados em acordos internacionais como: PNUMA, ECO-92, COP-17, entre outros. A procura por fontes alternativas de energia para substituição total ou parcial dos derivados do petróleo tem se tornado cada vez maior (SANTOS et al., 2014b). Considerando os impactos ambientais e econômicos causados pelo setor energético, a aplicação de práticas sustentáveis na iniciativa privada e setores públicos é uma realidade mundial. Uma dessas práticas é o gerenciamento de resíduos (biomassa), que através de seu beneficiamento e comercialização tem sido cada vez mais disseminada (KUNRATH, 2016).

Neste cenário, os combustíveis derivados da biomassa se tornam um foco de estudos em razão da natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ et al., 2009).

Santos et al. (2014b) comentam que o Brasil apresenta vários aspectos favoráveis para a utilização deste tipo de energia, tendo em vista sua localização, clima, extensão territorial e políticas públicas de incentivo ao setor. Nesse sentido, o etanol e o biodiesel são os principais biocombustíveis produzido no país (SUAREZ et al., 2009).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como: craqueamento, esterificação ou pela transesterificação produzido basicamente a partir de óleos vegetais e gorduras animais (ANP, 2015). A principal vantagem desses determinados biocombustíveis, está no fato dos mesmos serem biodegradáveis, não tóxicos e renováveis (SUAREZ et al., 2009). Além disso, o biodiesel pode ser misturado ao diesel fóssil em qualquer proporção, apesar de que misturas majoritárias de biodiesel ainda trazem problemas em motores de ciclo diesel (PEREIRA et al., 2012).

Existem vários processos para obtenção de biodiesel, sendo o mais utilizado atualmente, a transesterificação, seguido pelo craqueamento (TAPANES et al., 2013). No craqueamento, os triacilgliceróis, que são moléculas constituintes das matérias-primas oleaginosas, são pirolisados em temperaturas acima de 350 °C, formando hidrocarbonetos, monóxidos de carbono, dióxidos de carbono e água (ABREU, 2013; TAPANES et al., 2013).

O líquido obtido pelo craqueamento de óleos, gorduras ou derivados pode ser chamado de bio-óleo, craqueado ou diesel vegetal por apresentar propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais, desde que atenda normas específicas (ABREU, 2013; BOTTON et al., 2012).

Segundo Tapanes et al. (2013), esse processo tecnológico apresenta vantagens relevantes quando comparado ao processo de transesterificação, pois possui baixo custo, utilizando menos insumos no processo, maior possibilidade de matérias-primas, podendo usar matérias residuais gordurosos de baixa pureza e baixo custo, muitas vezes sem descarte adequado ao meio ambiente. Outra vantagem consiste na possibilidade do uso de diesel vegetal, oriundo do processo de craqueamento, em função da variedade de matérias-primas que a Amazônia oferece, pois existe um grande percentual de espécies com potencial para produção de óleo (ABREU, 2013). A exploração adequada da biodiversidade local possibilita a inclusão social para comunidades isoladas ao permitir o acesso à energia elétrica através da utilização de motores estacionários. Contribuindo para geração de renda para os pequenos agricultores e cooperando para o desenvolvimento local.

Nesse contexto, a Fundação de Tecnologia do Estado do Acre (FUNTAC), por meio da Divisão de Tecnologia de Energia de Fontes Renováveis (DITER), em parceria com a Universidade Federal do Acre (UFAC) vêm desenvolvendo estudos com produtos florestais não madeireiros, principalmente no tocante aos resíduos, para geração de energia. Em 2006, foi instalada uma Usina de Extração de Óleos Vegetais (UEOV), na região do Juruá, na comunidade ribeirinha Nova Cintra, no município de Rodrigues Alves, com o objetivo de fomentar o extrativismo vegetal e fortalecer a geração de renda para aquelas famílias, bem como utilizar os resíduos do processo da extração de óleos na geração de energia. Nesta região existe grande potencial para exploração do murmuru (*Astrocaryum spp*), o que motivou os estudos com essa espécie.

A manteiga de murmuru extraída da UEOV é proveniente da palmeira de murmuruzeiro. O fruto desta palmeira passa por várias etapas a qual no final se obtém o óleo bruto, que possui grande aplicação para indústrias de cosméticos. O óleo residual, o qual não possui finalidade atual, é descartado de forma inadequada ou acumulado na usina. Nesse sentido, o craqueamento do óleo residual de murmuru, além de ser um processo totalmente novo, contribuiria na destinação deste resíduo, prevenindo impactos ambientais e com aplicação para geração de biocombustíveis para uso na própria usina e em comunidades que fornecem o murmuru na região.

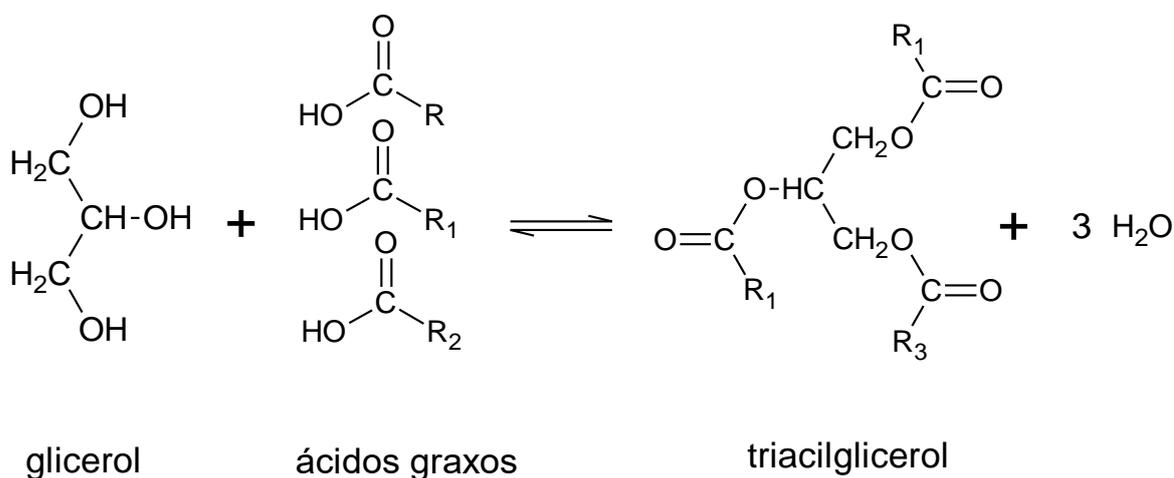
Outra matéria-prima que vem sendo bastante utilizada na produção de biocombustíveis é o sebo bovino que é obtido a partir de abate destes animais (BARCELLOS, PEREIRA, 2015). A utilização deste resíduo animal na produção de biodiesel permite a expansão da produção do biocombustível frente a outras matérias-primas como a soja e outras oleaginosas que dependem de grande cultivo e concorrência com o setor alimentício (LEVY, 2011). Além disso, para a região amazônica, em especial no Acre, a aplicação do uso de sebo para geração de diesel vegetal pode colaborar com o desenvolvimento de produtores e incentivar a produção intensiva, sem comprometer a floresta.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a produção de diesel vegetal do sabão da manteiga de murmuru e de sebo bovino, por meio do processo de craqueamento térmico, em unidade piloto, realizando caracterizações físico-químicas destas matérias-primas e respectivos produtos, para avaliar a qualidade de produção e rendimento dos craqueados em comparação com outros estudos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

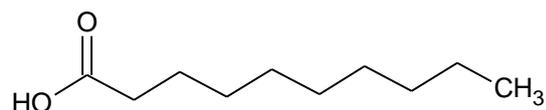
### 2.1 Óleos e gorduras

Segundo Oliveira (2014), óleos e gorduras são lipídeos que são encontradas em tecidos animais e vegetais formados basicamente por ácidos graxos e derivados. Esses óleos/gorduras se apresentam principalmente nas formas de mono-, di- ou triacilglicerol resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de tri-álcool – ou popularmente conhecido por glicerina ou glicerol como mostra a **Figura 1**.

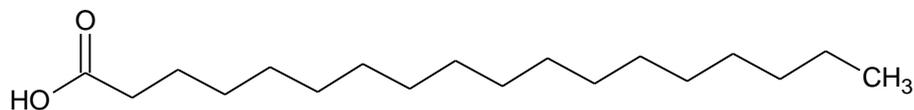


**Figura 1.** Formação de triacilglicerol a partir da glicerina e dos ácidos graxos.

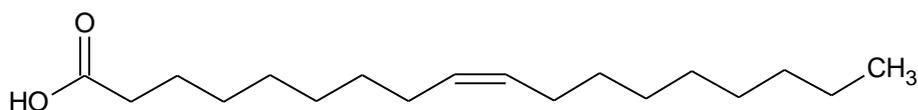
Ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aquelas que as possuem, são chamados de insaturados ou polinsaturados (SANTOS, 2007). Existem uma gama de ácidos graxos conhecidos em gorduras e óleos vegetais, como mostrado na **Figura 2**.



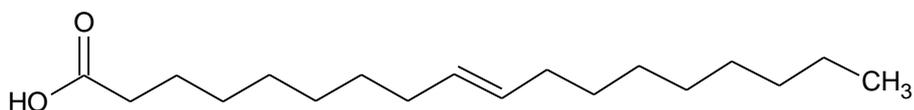
Ácido Cáprico (10:0)



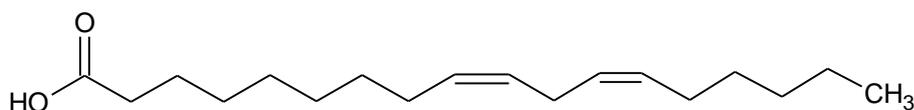
Ácido Esteárico (18:0)



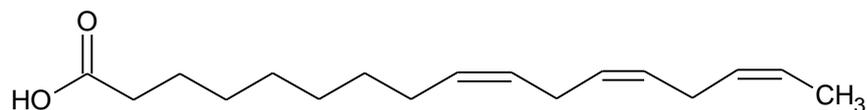
Ácido Oleico (18:1)



Ácido Eládico (18:1)



Ácido Linoleico (18:2)



Ácido Linolênico (18:3)

**Figura 2.** Estruturas de alguns ácidos graxos.

Os ácidos graxos podem ser encontrados no meio ambiente na forma não associada, conhecidos como AGL (ácidos graxos livres), ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres e fosfatídeos (MORETTO, FETT, 1998).

Em suma, os óleos e gorduras pertencem à classe química dos lipídeos. Está é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os triacilglicerídeos, AGL e fosfatídeos. A relação entre estas três classes de compostos assim como os tipos de

ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidos (MORETTO, FETT, 1998).

Os óleos utilizados como matéria-prima para a produção de cosméticos, setor alimentício, biocombustíveis e etc., podem ter as seguintes origens: óleos/gorduras de origem vegetal, óleos/gorduras de origem animal e óleos/gorduras residuais.

Dentre os principais óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilgliceróis, podemos destacar: amendoim, milho, soja, polpa do dendê (palma), amêndoa da semente de dendê (palmiste), girassol, algodão, babaçu, mamona, colza, entre outras (SANTOS, 2007).

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhante às dos óleos vegetais, sendo também moléculas de triacilgliceróis de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Desta forma, devido às semelhanças com os óleos vegetais fixos, as gorduras animais possuem diversas formas de utilização nos setores econômicos. Constituem exemplos de gorduras de animais: o sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, que podem ser obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (TAPANES et al., 2013).

## **2.2 Principais características físico-químicas dos óleos e gorduras**

### **2.2.1 Faixa de fusão**

O grau de insaturações e o tamanho das cadeias dos AG constituintes dos óleos e gorduras estão diretamente relacionados com suas propriedades físico-químicas. Em geral, o ponto de fusão e ebulição estão correlacionados com o tipo de ligação intermolecular. Quanto mais forte for essa ligação mais elevada será a temperatura de fusão e ebulição (SANTOS, 2007).

A faixa de fusão sofre diminuição quando as cadeias dos triacilgliceróis possuem mais insaturações, tornando-os predominantemente líquidos, sendo o caso dos chamados “óleos”; e cresce à medida que as cadeias se tornam mais saturadas,

típico de “gorduras”, que solidificam em climas tropicais (SANTOS, 2007; OLIVEIRA, 2014).

### 2.2.2 Viscosidade

A viscosidade é a resistência de um líquido ao escoamento, que está diretamente relacionada com as interações intermoleculares presentes. O grau de insaturação, assim como no ponto de fusão, também interfere na viscosidade, ou seja, aumenta com um número maior de saturações e diminui com o aumento de ligações insaturadas (SANTOS, 2007).

### 2.2.3 Índice de acidez ou teor de ácidos graxos livres

Como já foi abordado anteriormente, os ácidos graxos livres fazem parte da constituição de óleos e gorduras. Os AGL estão diretamente relacionados à acidez do óleo, pois no momento em que os triacilgliceróis sofrem hidrólise parcial, o conteúdo de ácidos livres presente confere acidez à matéria (OLIVEIRA, 2014).

A acidez dos óleos, na forma de índice de acidez, é expressada equivalentemente como a quantidade de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos graxos presentes em um grama de amostra de óleo ou gordura. Esse parâmetro pode variar por fatores de aquecimento e/ou luz, condições de armazenamento do óleo, natureza, qualidade da fonte de onde foi extraído e qualidade do processamento (MORETTO, FETT, 1989).

### 2.2.4 Massa específica

Relação entre a massa e o volume de uma determinada substância. Os óleos e gorduras possuem massa específica sempre menor que a água. Esta variação é mínima, porém, é importante ressaltar que ocorre um aumento na densidade dos óleos e gorduras de acordo com a quantidade de números de carbonos na cadeia e uma diminuição com as insaturações (SANTOS, 2007; LOBO et al, 2009).

### 2.2.5 Índice de saponificação

Índice de saponificação indica a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio necessária para a saturação dos ácidos graxos livres (AGL) e combinados contidos em 1 grama de amostra, necessário para a neutralização de AGL e para saponificação de ésteres (ABREU, 2013).

## 2.3 Murmuru

O murmuru ou murumuru (*Astrocaryum spp.*), fruto proveniente da palmeira murumuruzeiro, da família *Arecaceae*, é encontrada em toda a região amazônica ocorrendo principalmente em áreas úmidas e temporariamente inundadas, próximas aos rios e lagos (BEZERRA, 2012; QUEIROZ et al., 2007). No Acre existem duas espécies conhecidas dessa palmeira: *Astrocaryum faranae*, encontrada só no Vale do Juruá, e a *Astrocaryum ulei* que é encontrada em todo o Estado (SOUSA et al, 2004).

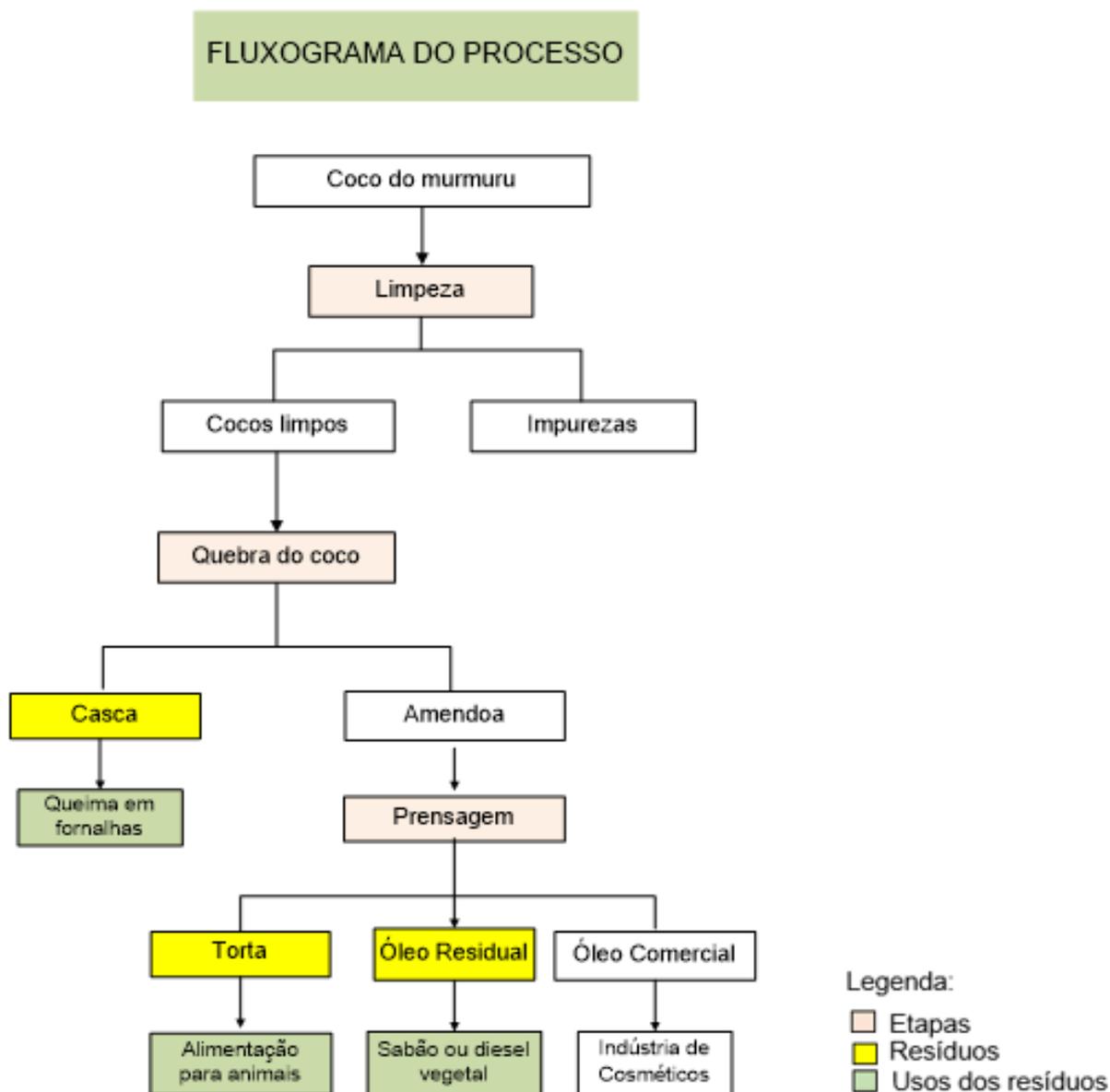
Os frutos quando maduros, são turbinados assimétricos, de cor avermelhada de formato piriforme a ovoide (**Figura 3**). A amêndoa é bastante oleosa e também comestível, sendo utilizada, após processamento, como matéria-prima na industrialização de margarinas, seu principal aproveitamento comercial (BEZERRA, 2012).



**Figura 3.** Fruto do murmuru. Fonte: (BEZERRA, 2012).

Segundo Bezerra (2012), o óleo extraído das amêndoas do murumuru transforma-se em uma gordura semissólida, denominada manteiga de murumuru. Essa gordura é utilizada na indústria de cosméticos para fabricação de sabonetes, cremes e xampus e na indústria de tintas como secativo.

No processo de extração da manteiga, não ocorre nenhum tipo de problema ao meio ambiente, pois os mesmos são aproveitados e valorizados em outras atividades ou ações, como mostra o fluxograma do processo industrial de extração de óleo (manteiga) de murumuru a seguir (**Figura 4**).



**Figura 4.** Fluxograma de etapas da extração da manteiga de murmuru.

A manteiga de murmuru de qualidade atende a padrões físico-químicos expressos na **Tabela 1**.

Atualmente, a UEVOV de Nova Cintra gera renda a partir da comercialização do óleo do murmuru, principalmente para o mercado de cosméticos. Entretanto, a grande quantidade de casca, torta e óleo residual que são gerados tem causado preocupação, pois são considerados passivos ambientais (KUNRATH et al., 2013).

**Tabela 1.** Características físico-químicas da manteiga de murmuru.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Massa específica a 20 °C	g.mL <sup>-1</sup>	0,9325
Índice de acidez	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,36
Índice de saponificação	mg KOH.g <sup>-1</sup>	241

Fonte: PESCE (2009).

Estes materiais podem ser utilizados como combustível renovável para a geração de energia térmica, através da combustão, para secagem dos cocos ou mesmo na geração de energia elétrica, reduzindo assim os custos de produção do óleo (QUEIROZ et al., 2007).

#### 2.4 Sebo bovino

De modo geral, o termo sebo é empregado para denominar qualquer gordura animal, no entanto, pode-se destacar dentro desta categoria o sebo propriamente dito e as graxas (LOPES, 2006). Basicamente as diferenças entre os dois são o ponto de fusão ou o percentual dos ácidos graxos derivados dos triacilgliceróis das gorduras animais.

Lopes (2006) comenta que a gordura dos animais vivos, usualmente apresenta coloração variando entre branca e incolor e são quimicamente formadas por triacilgliceróis, possuindo quantidades de ácidos graxos livres extremamente baixas ou praticamente inexistentes.

A partir do momento do abate, naturalmente, tem início a decomposição. Com a morte do animal a ação de enzimas e bactérias inicia mudanças tanto na cor como no teor de ácidos graxos livres. Deste modo, o controle enzimático e bacteriológico antes do abate é fator essencial para obtenção de um sebo de qualidade, assim como a seleção das matérias-primas para o abate e o controle natural da tendência à degradação são também importantes (CAMPESTRE, 2005).

O sebo bovino, em questão, é uma gordura que se apresenta pastosa à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico (**Figura 5**), o qual pode ser extraído de qualquer parte do animal (MOURA, 2008). A qualidade do

produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade do processo e transporte (CAMPESTRE, 2005).



**Figura 5.** Sebo bovino.

O sebo bovino de qualidade atende a padrões físico-químicos expressos na **Tabela 2.**

**Tabela 2.** Características físico-químicas do sebo bovino.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Massa específica a 20 °C	$\text{g.cm}^{-3}$	0,8757**
Índice de acidez	$\text{mg KOH.g}^{-1}$	10*
Índice de saponificação	$\text{mg KOH.g}^{-1}$	190 – 200*

Fontes: \*FIRESTONE, 2006. \*\*SILVA et al., 2015.

Campestre (2005) comentou que a principal utilização do sebo atualmente é na fabricação de sabão, tanto os mais simples, para uso em limpeza, até os mais sofisticados sabonetes. O sebo também pode ser utilizado na fabricação de ração, por ser uma boa fonte de energia para os animais, na produção de lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros (SILVA et al., 2015).

Segundo Silva et al. (2015), o sebo bovino é uma das principais matérias-primas para a produção de biodiesel por transesterificação, sendo superado apenas pelo óleo de soja. Isso é favorecido pelo fato de o sebo ser resultante do abate de gado para produção de carne produzida no Brasil, que é um dos maiores produtores

do mundo. Ou seja, com uma oferta relativamente grande em relação às outras aplicações, o que faz diminuir seu preço no mercado e diminuir custos para produção de biodiesel quando comparado a outros óleos. Enquanto a mamona, no ano de 2008, custava R\$ 4,10 por quilograma, o preço do sebo bovino era da ordem dos R\$ 2,00 por quilograma (MOURA, 2008).

Como não finalidade para o sebo em larga escala, eles são doados, uma forma a qual os frigoríficos e casas de carne fazem para se livrarem do acúmulo deste insumo. A oferta deste produto no Brasil é estimada em torno de 650 mil toneladas por ano. E com o avanço da produção de carne, o país tem quantidade suficiente para trabalhar com essa matéria-prima (MOURA, 2008).

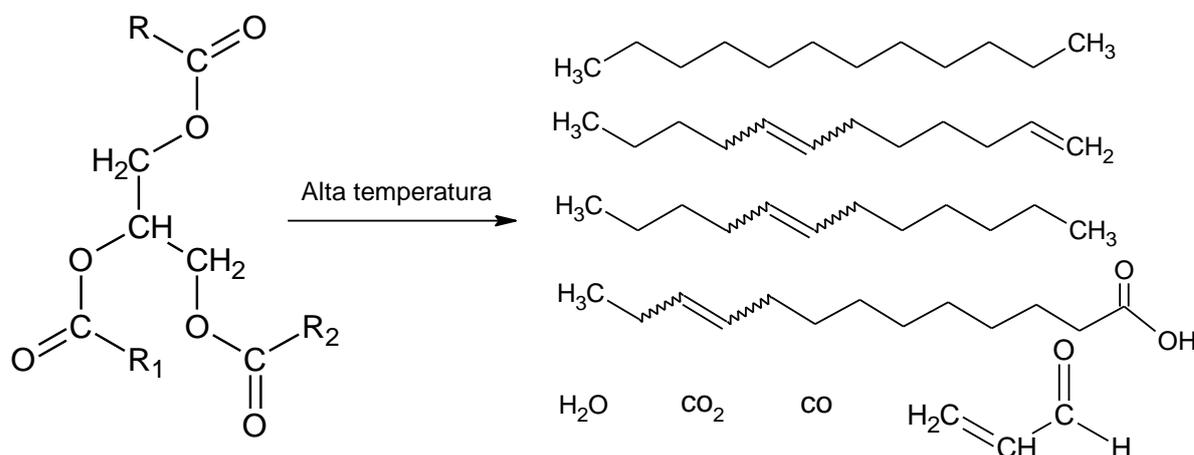
## **2.5 Craqueamento de óleos e gorduras**

O processo de craqueamento (cracking) ou pirólise, segundo Tapanes et al. (2013), consiste na quebra das moléculas presentes nos óleos e gorduras (triacilgliceróis) em temperaturas acima de 350 °C. Este processo ocorre na presença ou ausência de catalisadores, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo (BOTTON et al., 2012).

A utilização do craqueamento teve início em meados do século XIX, mas o auge do seu desenvolvimento data no início do século XX, coincidindo com o desenvolvimento da indústria automobilística (ABREU, 2013). O craqueamento tem por finalidade a conversão de frações pesadas do petróleo, de baixo valor comercial, em frações mais leves, como a gasolina e o diesel.

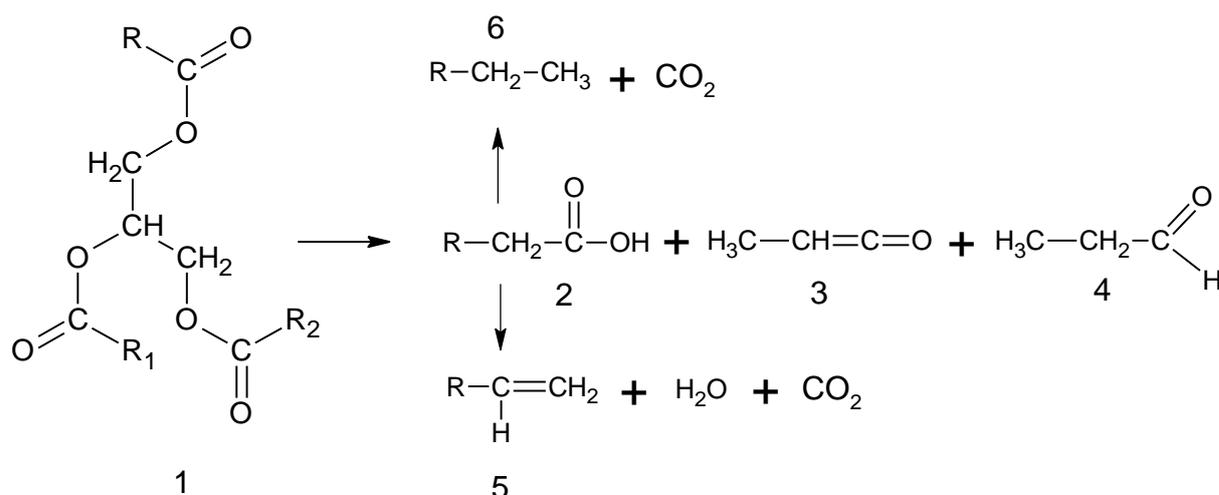
Segundo Abreu (2013), a pirólise pode ser realizada de duas formas: o craqueamento térmico, tendo o calor como único parâmetro responsável pelas quebras das ligações químicas para conversão de uma substância em outra; e o craqueamento catalítico, que usam catalisadores no sistema reacional que favorecem determinadas rotas reacionais, aumentando a velocidades das reações, podendo ainda favorecer formação de alguns produtos por seletividade, além da possibilidade de diminuir a temperatura reacional.

Suarez et al. (2009) falaram que na reação, como demonstrado na **Figura 6**, o cracking leva à formação da mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como: alcanos, alenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos.



**Figura 6.** Representação genérica da reação de craqueamento térmico.

Santos (2007), afirmou que a formação do biocombustível a partir do craqueamento termo-catalítico depende de vários fatores, tais como: temperatura, pressão, tipo de catalisador, e assim possui inúmeras rotas e mecanismos. Porém é largamente aceito na sociedade acadêmica o mecanismo reacional o qual os triacilgliceróis: (1) sofrem uma decomposição térmica formando então ácidos graxos (2), cetenos (3) e acroleína (4). Os cetenos e a acroleína, após reagir formam cetonas, aldeídos e ácido carboxílico que por sua vez se decompõem formando então os hidrocarbonetos (5) com ou sem (6) insaturações terminais, como está explícito na **Figura 7** (SUAREZ et al, 2007).



**Figura 7.** Craqueamento termo catalítico de triacilgliceróis.

O craqueamento de óleos e gorduras ainda não é aplicado em escala industrial e nem reconhecido como combustível para fins comerciais pela ANP. No entanto, em comparação com a transesterificação, processo normatizado pela ANP, a pirólise possui algumas vantagens importantes, como: ser uma tecnologia mais simples, possuir maior diversidade quanto ao uso de matérias-primas (podendo utilizar óleos residuais), os custos de investimentos e operacional são menores, utiliza menos insumos e maior similaridade química com os combustíveis fósseis por serem constituídos essencialmente por hidrocarbonetos (ABREU, 2013).

Os produtos obtidos do craqueamento de óleos e gorduras são destacados em quatro partes diferentes: a gasosa, líquida orgânica (craqueado), líquida aquosa e sólida (coque). Normalmente, a fase gasosa é constituída por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves que variam de um carbono (C1) a quatro carbonos (C4) em sua estrutura; enquanto o líquido orgânico é formado por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos oxigenados, tais como: ácidos graxos, álcoois e cetonas. O craqueado, portanto, contém frações líquidas combustíveis com propriedades físicas e químicas semelhantes às derivadas do petróleo, as quais podem ser separadas por destilação (ABREU, 2013; SUAREZ et al., 2009).

## 2.6 Propriedades físico-químicas dos produtos do craqueamento

### 2.6.1 Índice de acidez

A acidez é bastante elevada no produto craqueado, pois há formação de ácidos carboxílicos durante a reação, o que afeta a utilização destes produtos diretamente em motores, uma vez que essa propriedade tem o poder de corroer os componentes metálicos dos motores (OLIVEIRA, 2014).

Santos (2007) ressalta que a qualidade da matéria-prima utilizada influencia na acidez do craqueado, sendo importante investigar a qualidade de cada óleo ou gordura a serem usados.

De acordo com a resolução ANP Nº 14 de 2012, delimita-se especificamente o índice de acidez do biodiesel em no máximo  $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ , uma vez que para o diesel este valor não é especificado. No caso dos craqueados líquidos de óleos e gorduras, esses valores superam a especificação exigida, tendo a necessidade de realizar tratamentos ou rotas diferenciadas para adequar esse parâmetro.

### 2.6.2 Viscosidade

Segundo Santos (2007), a viscosidade dos produtos do craqueamento eleva-se com a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da mistura, sendo interações mais fortes do que as forças de van Waals presentes entre as partes apolares desse tipo de molécula e de outras somente apolares, como entre os hidrocarbonetos presentes. A viscosidade aumenta à medida que aumenta o tamanho das cadeias carbônicas ao passo que diminui com o aumento do número de insaturações – ligações duplas e triplas.

O aumento da viscosidade afeta o desempenho do diesel vegetal no que se diz respeito ao uso deste como biocombustível, dificultando a fluidez deste nos motores (SANTOS, 2007).

Para a viscosidade cinemática, a resolução ANP Nº 14 de 2012 delimita as especificações para o biodiesel entre 2.0 a 4.5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> e a resolução ANP Nº 50 de 2013 determina uma faixa entre 3.0 a 6.0 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, para diesel de petróleo.

### 2.6.3 Massa específica

Santos (2007) relatou que a massa específica do diesel vegetal, modifica-se conforme a variação da quantidade de átomos de carbono nas cadeias carbônicas e com o número de insaturações.

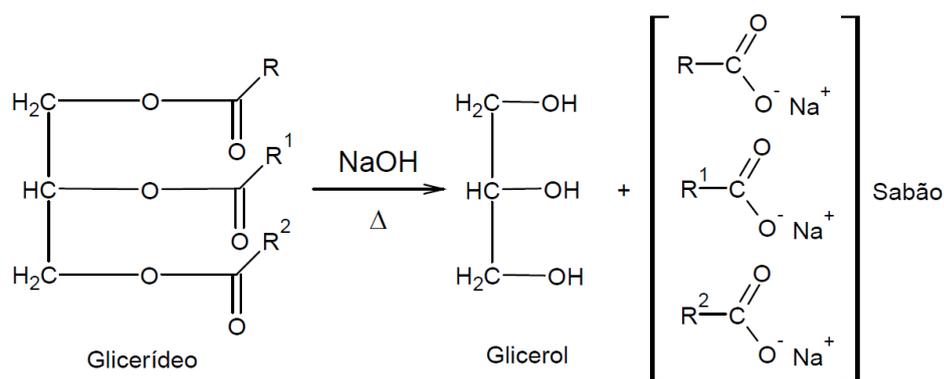
A massa específica do diesel de petróleo especificada segundo a resolução ANP Nº 50 de 2013 delimita o intervalo de 815.0 – 865.0 kg.m<sup>-3</sup> e do biodiesel, para efeito comparativo, segundo a resolução ANP Nº14 de 2012, no intervalo de 850 – 900 kg.m<sup>-3</sup>.

## 2.7 Craqueamento de sabões de óleos e gorduras

O processo de craqueamento apresenta diversas vantagens em comparação ao processo de transesterificação, principalmente pela gama de matérias-primas que podem ser utilizadas e pelo fator operacional. Entretanto a aplicação de craqueados diretos de óleo vegetal e gordura animal como combustível também não é recomendado para operações de longas durações, pois compromete o funcionamento de motores (SANTOS et al., 2014a).

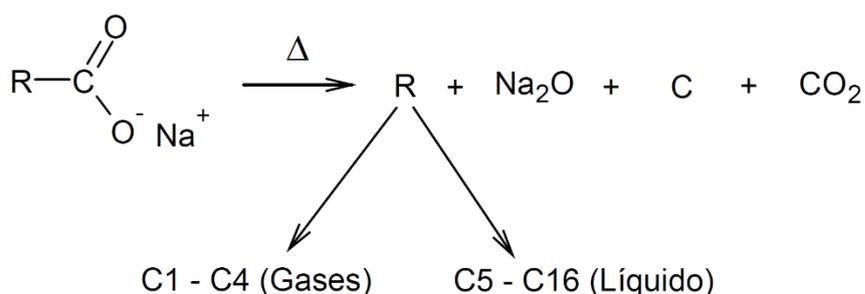
Quando se utiliza óleos e gorduras como matérias-primas no processo de craqueamento sem catalisador, fornece um produto rico em ácidos graxos e conseqüentemente de elevada acidez ocasionando assim mal funcionamento em motores de ciclo diesel (SANTOS et al., 2014a; SUAREZ, 2007).

Uma forma de melhorar sua qualidade é através da saponificação (**Figura 8**) prévia da matéria-prima.



**Figura 8.** Esquema reacional de saponificação. Fonte: (SANTOS et al., 2014a.)

Nessa etapa, os ácidos são transformados em sais orgânicos (sabão) que, quando craqueados, produzem o produto (líquido orgânico craqueado), e subprodutos do processo (gás, água e coque), em que, excetuando-se a fase aquosa, oriunda da umidade do sabão e possibilidade de formação reacional, os demais compostos são majoritariamente hidrocarbonetos (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema reacional do craqueamento de sabão. Fonte: (SANTOS et al., 2014a.)

Silva (2010) estudou o craqueamento dos sabões utilizando principalmente sabões de ácido oleico como composto padrão nas reações de craqueamento; foram preparados sabões de sódio, potássio, cálcio e bário, onde também foi testada uma amostra comercial de sabão de cálcio derivado de ácidos graxos de soja. A **Tabela 3** apresenta a acidez dos produtos líquidos obtidos e o balanço de massa dos produtos craqueados.

**Tabela 3.** Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oleico – índice de acidez do produto líquido e balanço de massa.

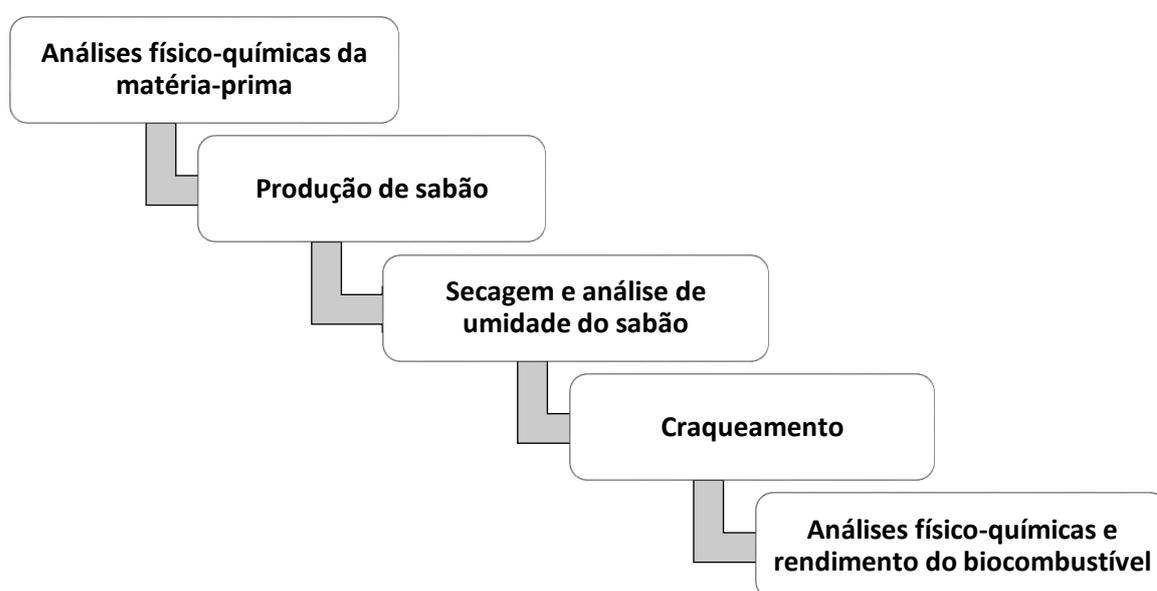
<b>Amostra</b>	<b>% Produto Líquido</b>	<b>% Resíduo</b>	<b>% Gases</b>	<b>Índice de Acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>
Sabão sódico de ácido oleico	63,10	16,40	20,50	4,8
Sabão potássico de ácido oleico	66,20	33,55	10,25	5,4
Sabão de bário de ácido oleico	70,26	21,53	8,21	28,28
Sabão de cálcio comercial	62,07	28,22	9,71	0,05

Fonte: SILVA (2010).

A principal vantagem da saponificação é a conversão das carboxilas dos ácidos em sais orgânicos. Utilizar a saponificação como etapa prévia aumenta a possibilidade de o produto craqueado se apresentar com características que viabilizem sua utilização em motores de combustão interna que operam de ciclo diesel. Isto porque, o produto saponificado é mais básico que ácido, fazendo com que ocorra uma diminuição da acidez pelo processo químico de neutralização (SANTOS et al., 2014a).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido na Divisão de Tecnologia de Energia de Fontes Renováveis (DITER), da Fundação de Tecnologia do Estado do Acre (FUNTAC) e pelo Instituto de Análises Forenses (IAF) da Polícia Civil do Estado do Acre. De forma concisa, as etapas deste trabalho foram realizadas de acordo com o fluxograma da **Figura 10**.



**Figura 10.** Fluxograma de etapas da pesquisa realizada.

#### 3.1 Matérias-Primas

##### 3.1.1 Manteiga de murmuru

A manteiga de murmuru utilizada nesse trabalho foi fornecida pela Usina de Extração de Óleos Vegetais (UEOV) da comunidade ribeirinha de Nova Cintra, na região do Juruá, localizada no município de Rodrigues Alves – AC.

### 3.1.2 Sebo bovino

O sebo bovino utilizado nessa pesquisa é proveniente de doações de frigoríficos e casas de carne do município de Rio Branco – AC, em parceria com a FUNTAC.

## 3.2 Caracterização físico-químicas das matérias-primas

### 3.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado através do método ABNT NBR 14448:2005, aplicável a óleos, lubrificantes e fluídos hidráulicos.

Pesou-se 5 g das amostras (murmuru e sebo) em um Erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 96% v/v, neutralizado. Após a dissolução completa das amostras, foram adicionadas duas gotas de solução hidroalcoólica de fenolftaleína a 1% m/v. Em seguida, foi feita a titulação, em bureta de 25 mL, com solução alcalina de NaOH 0,1 N até o ponto de viragem sob agitação constante até atingir uma leve coloração rosa.

A análise foi feita em triplicata e o índice de acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela equação abaixo:

$$IA = \frac{V (mL) \times 5,61 \times f}{m (g)} \quad (1)$$

onde:

V = volume de solução NaOH gasto na titulação (mL);

f = fator de correção da solução de NaOH (obtido através da padronização da solução);

m = massa utilizada na amostra (g).

### 3.2.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado através do método ABNT/MB 75:1951, aplicável para óleos vegetais e gordura.

Pesou-se 2 g de cada amostra em um balão de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, colocou-se 25 mL da solução KOH 0,5 N com auxílio de uma pipeta volumétrica de 25 mL. Foi feito aquecimento em um béquer de 1000 mL contendo óleo térmico em placa de aquecimento sob temperatura controlada, no período de duas horas. Logo depois, as amostras foram retiradas do aquecimento e adicionadas duas gotas de solução hidroalcoólica de fenolftaleína 1% m/v e realizada a titulação, em bureta de 25 mL, com solução de HCl 0,5 N até o ponto de viragem.

A análise foi feita em duplicata e o índice de saponificação, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela equação abaixo:

$$IS = \frac{[Vb(mL) - V(mL)] \times f \times 28,05}{m(g)} \quad (2)$$

Onde:

m = massa utilizada na amostra (g);

Vb = volume gasto na titulação do branco (mL);

V = volume de solução NaOH gasto na titulação (mL)

f = fator de correção da solução de NaOH (obtido através da padronização da solução).

### 3.2.3 Massa específica

A análise de massa específica foi determinada através do método ABNT NBR 7148:2001.

As amostras foram colocadas em provetas de 1000 mL até preenchimento completo, sendo feita a imersão de um densímetro de vidro calibrado por tempo necessário para estabilidade e da leitura da escala, ao passo que foi realizada a medida da temperatura da amostra com um termômetro de vidro.

### 3.3 Produção do sabão

Para as bateladas de saponificação (produção de sabão), foi realizada primeiramente a batelada da manteiga de murmururu, adicionando-se 30 kg da matéria-prima em um reator encamisado com capacidade de 50 L, acoplado a um agitador vertical, ilustrado na **Figura 11**. Em momento posterior, realizou-se o mesmo procedimento para o sebo bovino.



**Figura 11.** Reator de processo encamisado de 50L.

Foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 30% m/m para a manteiga de murmururu e 10% m/m para sebo bovino. As concentrações da solução de NaOH foram determinadas previamente em laboratório, a fim de realizar a saponificação completa do material e ao mesmo tempo garantir a fluidez do sabão no interior do reator de saponificação, para não provocar entupimentos e garantir o escoamento pós-reacional. As reações de saponificação ocorreram na temperatura de 50 °C, na faixa de 20 a 30 minutos.

Além de determinar as proporções de base utilizadas para cada matéria-prima, os testes de bancada também estimaram o tempo e temperatura para as reações. A

**Figura 12** apresenta o sistema utilizado para realização dos ensaios prévios de saponificação.



**Figura 12.** Teste de bancada de saponificação.

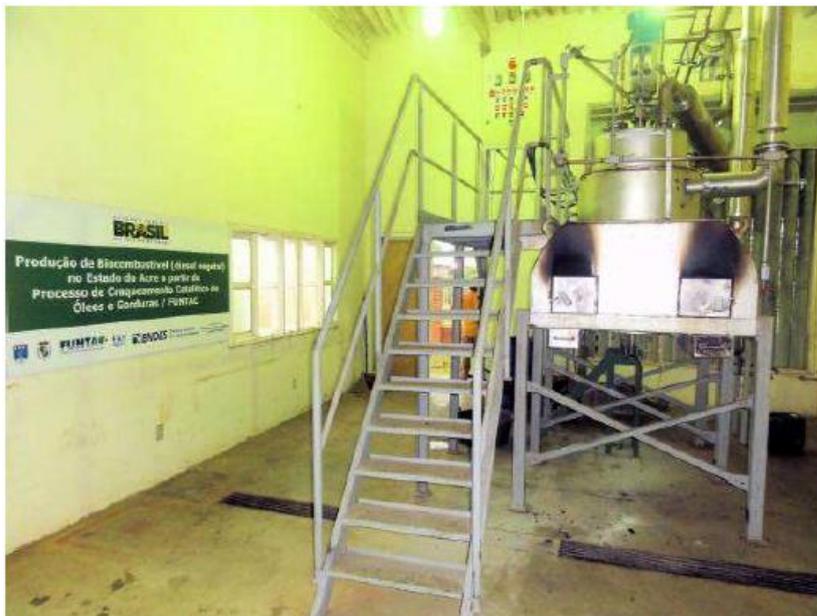
### 3.4 Secagem e análise de umidade dos sabões

Os sabões de MM (manteiga de murmururu) e SB (sebo bovino) feitos nas bateladas de saponificação na unidade foram colocados em recipientes plásticos (bandejas), para secagem ao ar livre e corte em tamanhos adequados para suprir o reator de craqueamento. O sabão de MM e SB passaram por um período de secagem de 28 e 23 dias, respectivamente, sendo realizadas duas determinações semanais de teor de umidade, de acordo com a norma analítica ABNT/MB 80:1945, para avaliar o comportamento da secagem em relação aos níveis de estabilidade de umidade de cada sabão.

### 3.5 Reação de craqueamento

A reação de pirólise ocorreu na unidade de craqueamento térmico, em escala piloto, apresentado na **Figura 13**. A unidade é composta de dois reatores de aço (saponificação e craqueamento), com agitação controlada, aquecimento do tipo

fornalha, sistema de condensação refrigerado a água por torre de refrigeração acoplada, painel de controle operacional e sistema de segurança de eliminação de gases por chama (flare).



**Figura 13.** Unidade de craqueamento termo catalítico.

Para a reação, foi adicionada ao reator de craqueamento uma massa total de 36 kg de sabão de manteiga de murmuru e 33 kg do sabão de sebo bovino, em bateladas distintas. O processo teve duração de aproximadamente 6h. Durante as reações, diversas medições de temperaturas foram realizadas em intervalos de 10 minutos, a fim de estabelecer um perfil térmico do processo.

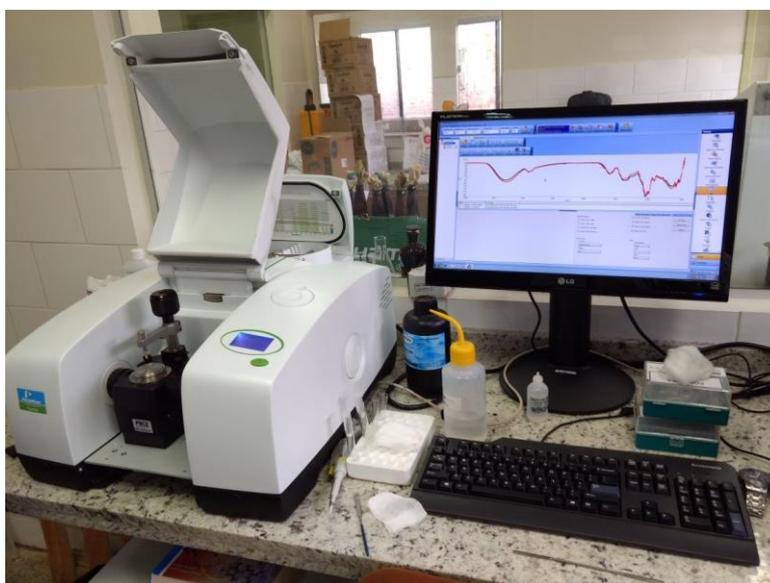
O produto líquido craqueado foi recolhido da unidade de condensação e foram separados os subprodutos do processo (água e coque) para calcular o rendimento reacional.

### **3.6 Análises físico-químicas e rendimento dos biocombustíveis**

O diesel vegetal foi caracterizado através de análises de índice de acidez, de acordo com a norma ABNT NBR 14448:2005, viscosidade cinemática, norma ABNT NBR 10441:2007; e massa específica, baseado na norma ABNT NBR 7148:2001.

### 3.7 Espectroscopia na região do Infravermelho – IV

Para a realização da espectroscopia na região do infravermelho dos produtos craqueados líquidos, foi utilizado um espectrofotômetro modelo Frontier TM IR/NIR - Perkin Elmer (**Figura 14**), com acessório ATR (Attenuated Total Reflectance), de forma a minimizar o desvio do feixe do infravermelho. A faixa de aquisição de dados foi 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 64 varreduras, utilizando software *Spectrum* versão 10.4.2 da Perkin Elmer.



**Figura 14.** Espectrofotômetro de infravermelho.

Foram utilizadas quatro amostras para as análises: craqueado de sabão de MM, craqueado de sabão de SB, diesel comum e gasolina comum, estes dois adquiridos de postos de gasolina, para fins de comparação.

### 3.8 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG/EM

As análises cromatográficas das amostras de craqueado do sabão de MM e SB foram realizadas no Instituto de Análises Forenses (IAF) do Departamento de Polícia Técnico Científica da Polícia Civil do Estado do Acre, em um equipamento Agilent GC

System 7890<sup>a</sup> (**Figura 15**). Foi utilizado uma coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x filme 0,25  $\mu\text{m}$ ), gás hélio (He) como gás de arraste, em modo splitless. A temperatura do injetor foi de 325°C com temperatura inicial de 50°C, por 2,5 minutos, aumentando 5°C  $\text{min}^{-1}$  até 300°C, no decorrer de 24 minutos. O detector de massas operou com ionização por impactos de elétrons a 70 eV. Os espectros foram registrados fazendo uma varredura de massas de 30 a 600 Dalton.



**Figura 15.** Cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas – CG/EM.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises físico-químicas da manteiga de murmuru e sebo bovino

A manteiga de murmuru e o sebo bovino utilizados neste trabalho foram caracterizados e os resultados das análises físico-químicas estão descritos na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Resultados das análises físico-químicas das matérias-primas.

Análises	Valores obtidos (Murmuru)	Valores obtidos (Sebo)
Índice de acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	3,56	16,21
Índice de saponificação (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	241,30	197,29
Massa específica a 20 °C (g.mL <sup>-1</sup> )	0,9211	0,9065

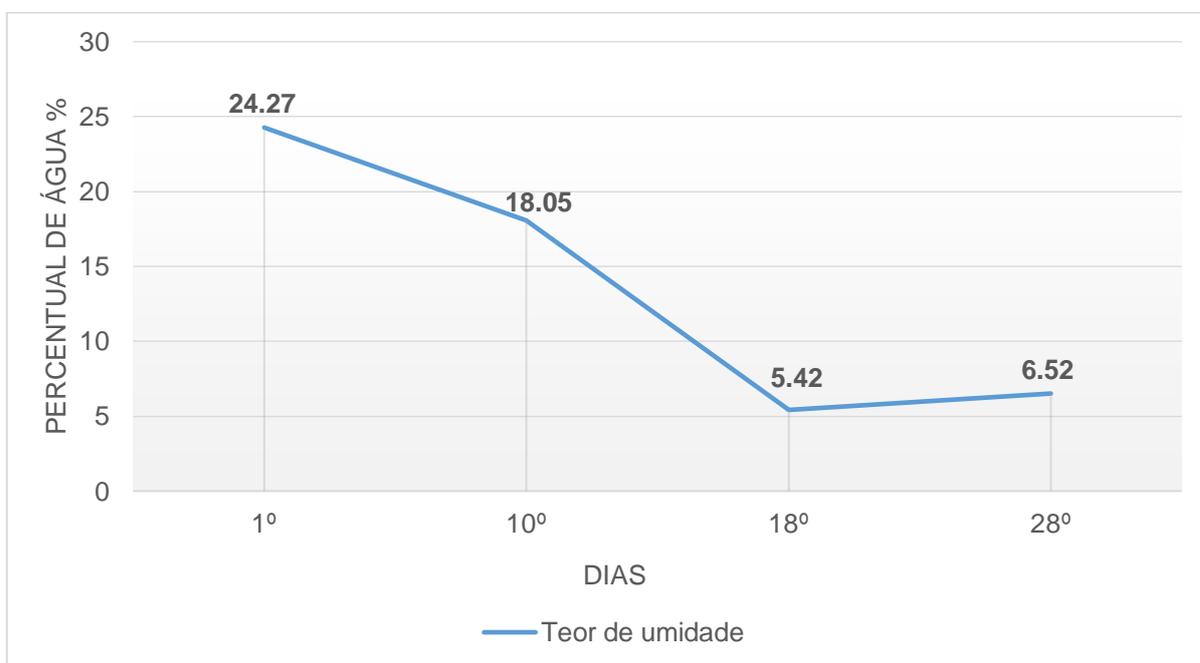
A manteiga de murmuru apresentou um IA (índice de acidez) relativamente baixo, característico dessa matéria-prima. O IS (índice de saponificação) e a ME (massa específica) também estão de acordo com as especificações encontradas na literatura (Pesce, 2009). Isso faz com que esse óleo tenha qualidade para aplicações como cosméticos, pela alta exigência de qualidade. Em especial, o reduzido IA presente na matéria, enquadra o murumuru como uma potencial opção alternativa para a produção de biocombustível em determinadas regiões (NASCIMENTO et al., 2010).

A amostra de sebo bovino apresentou um alto IA em sua composição. Santos et al. (2015) preconizaram que um valor elevado de acidez inviabiliza a utilização em reações de transesterificação. Uma quantidade elevada de AGL reduz o rendimento da reação, além de elevar o número de etapas do processo (SANTOS et al., 2015). Todavia, para reações de craqueamento, que apresentam mecanismos reacionais diferentes, esse material pode ser utilizado, independentemente de sua acidez livre.

Em relação ao IS observou-se que o valor obtido corrobora com o que aponta a literatura (Firestone, 2006; Silva et al., 2015). Assim, o sebo utilizado não é apropriado para o processo de transesterificação, mas se adequa para o processo de craqueamento térmico, desde que seja realizada sua saponificação ou outros tratamentos. A ME para o sebo utilizado neste trabalho foi ligeiramente menor que o encontrado na literatura.

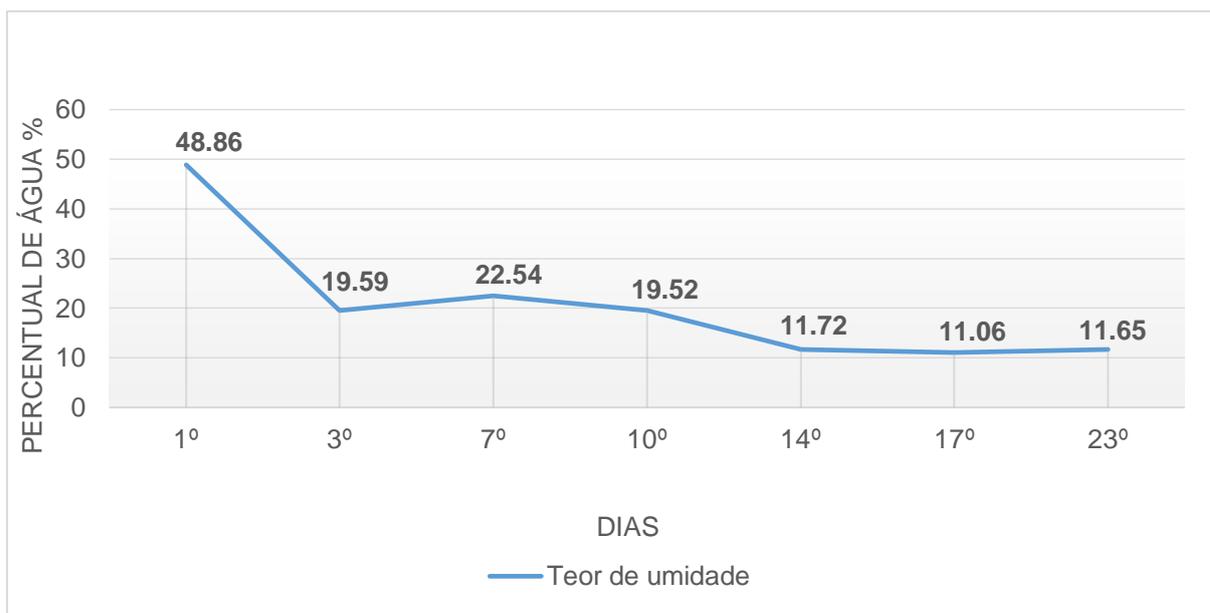
## 4.2 Teor de umidade

Os sabões obtidos a partir dos óleos passaram por um período de secagem para redução de umidade. Esta, por sua vez, pode interferir negativamente no rendimento e na qualidade do diesel vegetal. No início da secagem, realizada de forma natural, o sabão de MM apresentou umidade de 24%, apresentando um decaimento considerável, chegando de 5% a 6% a partir 18º dia, se estabilizando nessa faixa, como mostra o **Gráfico 1**,



**Gráfico 1.** Índice de decaimento do teor de umidade do sabão de murmuru.

O sabão de SB apresentou uma maior quantidade de umidade, (49%) devido a utilização de uma quantidade superior de água na preparação da solução alcalina em relação a do sabão de MM. A partir de 14º dia, esse valor se estabilizou em, aproximadamente, 11% (**Gráfico 2**).



**Gráfico 2.** Índice de decaimento do teor de umidade do sabão de sebo bovino.

Esses resultados mostram que a secagem natural ocorre de maneira lenta, indicando que a secagem artificial com circulação de ar pode ser mais indicada para produção continuada de diesel vegetal. O processo de secagem natural deve ser testado, uma vez que o clima de nossa região é quente e poderia diminuir custos de processo.

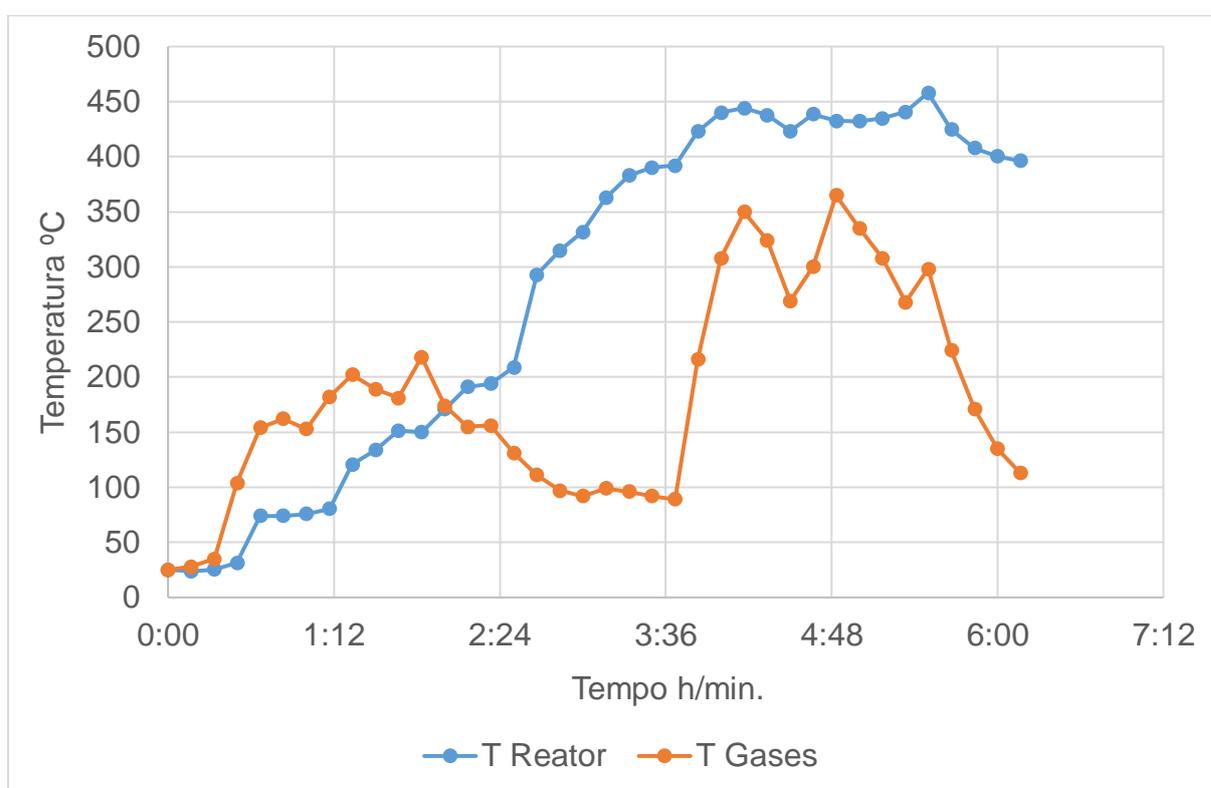
### 4.3 Craqueamento

Durante o processo de craqueamento foram medidas as temperaturas do reator e da entrada dos gases no condensador do craqueamento do sabão de MM e SB, como parâmetros de controle reacional (**Gráficos 3 e 4**).

No craqueamento do sabão de MM (**Gráfico 3**), a reação durou em torno de 6 horas. A temperatura do reator (linha azul) alcançou valores próximos a 450°C, estabilizando-se no intervalo de tempo aproximado de 4h a 5h40min. Pantoja et al. (2014) comentam que no processo de craqueamento, a reação ocorre em temperaturas acima de 380°C, chegando em seu ápice em torno dos 450°C.

A temperatura de entrada dos gases (linha laranja) se manteve em temperatura ambiente nos minutos iniciais, ocorrendo um crescimento acentuado com valores superiores a 150°C, oscilando em torno de 200°C, com um decaimento posterior no

intervalo de tempo de aproximadamente 2h a 3h40min. Nessa faixa de temperatura ocorreu a vaporização da água presente no sabão, como relatado em outros trabalhos, ocorrendo uma variação de temperatura em torno dos 200 °C (PANTOJA et al., 2014). A partir de aproximadamente 3h40min., foi observado um crescimento acentuado da temperatura de entrada de gases reacionais para o condensador, chegando a 350 °C, no ápice da reação, e, por fim, o decaimento da temperatura, indicando o término da reação de craqueamento.

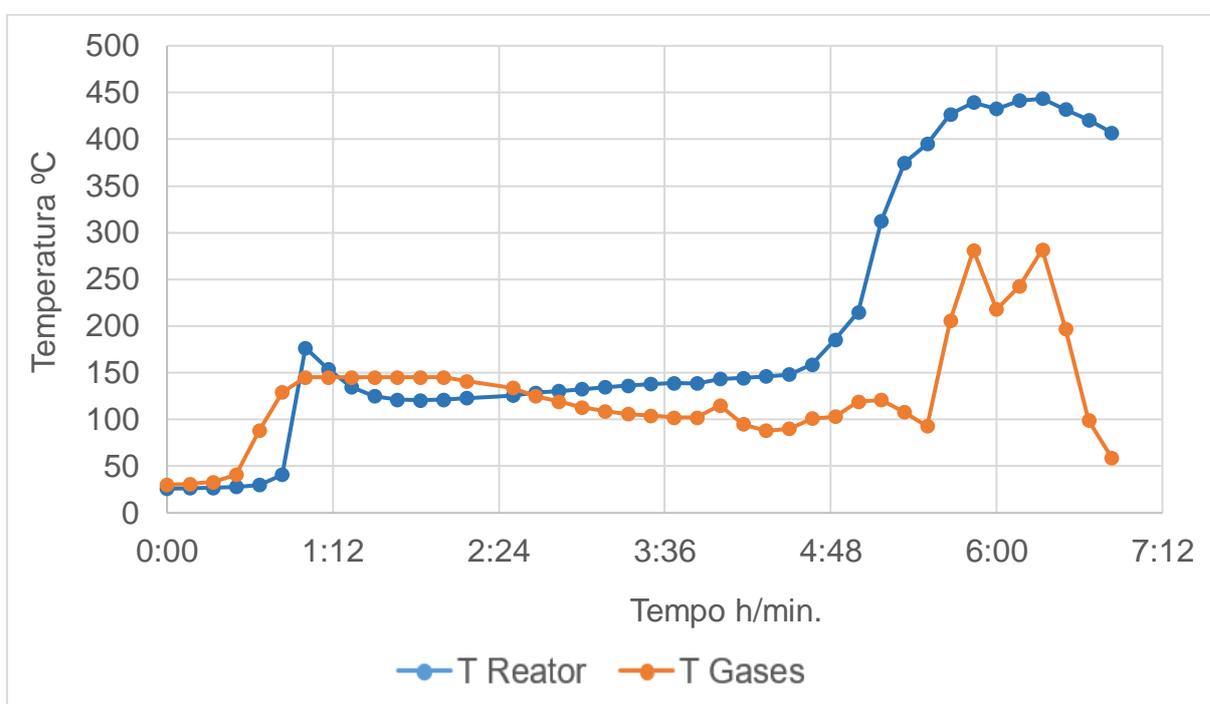


**Gráfico 3.** Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases em função do craqueamento do sabão da MM.

No **Gráfico 4**, a seguir, observa-se um perfil um pouco diferente em para o craqueamento do sabão de sebo, onde a temperatura do reator (linha azul) se manteve baixa nos primeiros minutos, apresentando uma tendência em se manter constante quando atingia valores próximos a 150 °C, devido a vaporização da água presente no sabão. Sendo que por um período de tempo mais longo do que o sabão de murmuru, devido à maior umidade do SB, o qual necessitou de uma solução mais diluída de NaOH, de acordo com os testes prévios de saponificação. Após esta etapa, a temperatura teve crescimento acentuado e tornou a apresentar uma estabilidade

quando alcançou valores próximos a 450 °C, temperatura característica das reações de craqueamento.

A temperatura de entrada dos gases (linha laranja) se manteve inicialmente em temperatura ambiente no tempo inicial da reação. Posteriormente, esta apresentou valores praticamente constantes próximos de 150 °C, indicando a condensação dos vapores de água. Os picos apresentados próximos a 6h, indicam as temperaturas registradas no ápice da reação.



**Gráfico 4.** Acompanhamento da temperatura do reator e dos gases em função do craqueamento do sabão de SB.

#### 4.4 Rendimentos dos produtos e subprodutos do processo

Foram recolhidas duas frações condensadas de cada reação de craqueamento, pelo tanque de condensação da unidade, uma aquosa e outra oleosa como mostram as **Figuras 16 e 17**.



**Figura 16.** Remoção da fase aquosa.



**Figura 17.** Recolhimento da fração oleosa (diesel vegetal).

Além das frações oleosas (craqueados) e aquosas, o coque, recolhido do fundo do reator foi pesado e os gases produzidos foram queimados na torre externa (flare), sendo sua quantidade calculada pelo balanço de massa do processo. Os valores ponderais dos produtos e subprodutos do processo estão organizados na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Valores ponderais dos produtos e subprodutos das reações de craqueamento.

<b>Craqueamento do sabão de MM</b>		<b>Craqueamento do sabão de SB</b>	
Diesel vegetal	17,80 kg	Diesel vegetal	13,92 kg
Fração aquosa	4,84 kg	Fração aquosa	4,54 kg
Coque	9,78 kg	Coque	9,94 kg
Gases de combustão	3,58 kg	Gases de combustão	4,60 kg
<b>Total</b>	<b>36,00 kg</b>	<b>Total</b>	<b>33,00 kg</b>

Para melhor comparação, os **Gráfico 5** e **6** apresentam os rendimentos mássicos percentuais do processo de craqueamento.

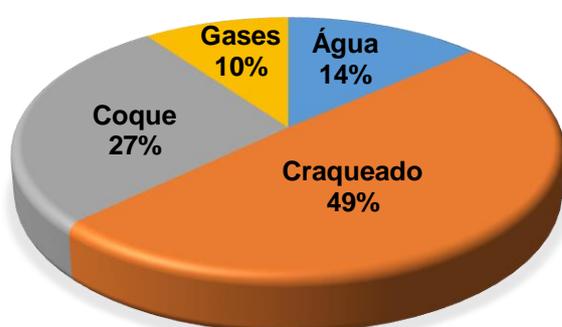


Gráfico 5. Rendimento do produto e subprodutos do sabão de MM

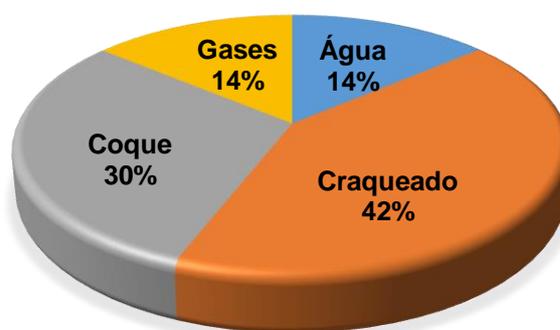


Gráfico 6. Rendimento do produto e subprodutos do sabão de SB.

Nas duas reações, obteve-se uma maior quantidade do produto principal (craqueado) do sabão de MM e SB nas porcentagens de 49% e 42% respectivamente. Silva (2011), analisando o rendimento do craqueado do sabão de buriti, obteve o rendimento de 49% do produto principal em relação aos demais subprodutos do processo, sendo 13% para os resíduos e 34% para os gases.

Os resíduos (água e coque) quando somados, obtiveram 41% para o craqueado de MM e 44% para o de SB, sendo considerados valores mais altos quando comparados com a literatura, tendo em vista que foi utilizado o ajuste das soluções de NaOH para saponificação e adequações diferentes de propriedades dos sabões para o processo. Os valores dos gases nas reações, foram considerados satisfatórios em relação a literatura (Silva, 2011), tendo uma porcentagem de 10% para o sabão de MM e 14% para sabão de SB.

#### 4.5 Análise físico-químicas dos craqueados

Na **Tabela 6** são apresentados os resultados das análises físico-químicas dos produtos craqueados, juntamente com os padrões estabelecidos para o diesel de petróleo, conforme normatizado pela ANP (BRASIL, 2013). A comparação entre os parâmetros analisados deste trabalho e os padrões da ANP mostra que os produtos craqueados, apesar de tratarmos como diesel vegetal, possui propriedades um pouco diferentes das especificações do diesel.

**Tabela 6.** Resultados das análises físico-químicas do diesel vegetal de sabão de MM e SB.

Análises	Craqueado de sabão de MM	Craqueado de sabão de SB	Diesel*
Índice de acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	1,72	0,96	-
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	-	0,79	2 – 5
Massa específica a 20 °C (g.mL <sup>-1</sup> )	0,7816	0,7912	0,81 – 0,86

\*Fonte: ANP, 2013.

Os índices de acidez de 1,72 (MM) e 0,96 mg KOH.g<sup>-1</sup> (SB) dos produtos craqueados foram definidos como satisfatórios quando comparados com a literatura para craqueados de óleos ou gorduras. Silva (2011) obteve 2,0 mg KOH.g<sup>-1</sup> no craqueado do sabão de buriti. Silva (2010), estudando o craqueamento de sabão de ácido oleico sódico, potássico e de bário, obteve respectivamente IA de 4,8 mg KOH.g<sup>-1</sup>, 5,4 mg KOH.g<sup>-1</sup> e 28,28 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

Pantoja et al., (2014), estudando o craqueamento do sabão de óleo de murmuru, verificaram que os valores de acidez obtidos, quando comparado à valores de ensaios anteriores com cargas não saponificadas, apresentavam valores bem inferiores.

Segundo Abreu (2013), o IA obtido dos produtos craqueados em um intervalo de 1 a 10 de mg KOH.g<sup>-1</sup>, estão de acordo com resultados esperados, pois estes possuem, em sua maioria, sais de ácidos carboxílicos saponificados (sabão).

Em outros estudos, ao ser realizada a reação de craqueamento de óleo bruto, pode-se obter valores de acidez superiores a 200 mg KOH.g<sup>-1</sup> para o produto final (craqueado), estando distante dos valores de acidez obtidos quando o pré-tratamento da matéria-prima foi aplicado (PANTOJA et al., 2014).

O teor de ácidos no produto craqueado depende da composição química do óleo empregado, tendo em vista que cada óleo e/ou gordura apresentam composições distintas e, portanto, terão comportamentos diferentes mediante aquecimento (PANTOJA et al., 2014).

Silva (2010) estudou a reação de craqueamento de óleos de colza, amendoim e tunge, obtendo medidas de acidez variando entre 0,2 e 1,5 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Tanto no estudo de Silva (2010) e Silva (2011), quanto no descrito neste trabalho, o índice de acidez ficou abaixo dos valores apresentados na literatura para craqueamento de óleos vegetais e gorduras.

Botton et al. (2012) estudando o craqueamento termo-catalítico de óleo de fritura, analisando frações leves e pesadas do craqueado, obtiveram índices de acidez na faixa de 12,79 a 30,79 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Acredita-se que o processo de saponificação prévia da matéria-prima permite a redução dos compostos oxigenados na fase líquida e, conseqüentemente, melhora a qualidade dessa fração para fins de queima.

Os valores de massa específica e de viscosidade cinemática indicam que o diesel vegetal é mais leve do que o diesel fóssil, podendo, possivelmente, se adequar melhor a faixa mais leves como a gasolina, principalmente o craqueado de murmuru, por ter menor densidade e não ter medição de viscosidade cinemática para o procedimento para diesel.

#### 4.6 Análise de espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de IV dos produtos craqueados estão apresentados nas **Figuras 18 e 19**. Os espectros obtidos pelas frações do craqueado de sabão de MM e SB são muito similares entre si, característicos de hidrocarbonetos alifáticos. As absorções em 2956,79 cm<sup>-1</sup> e 2956,25 cm<sup>-1</sup>, respectivamente nas amostras, são características da deformação axial assimétrica de grupos metila; e as bandas de absorção em 2923,55 cm<sup>-1</sup> e 2922,89 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a deformação axial assimétrica de grupos metileno. Verifica-se também a presença de bandas na região 2854,18 cm<sup>-1</sup> e 2853,59 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, que estão associadas às deformações axiais de hidrocarbonetos alifáticos, referentes às vibrações de estiramentos de ligações C-H.

Nas bandas 1641,38 cm<sup>-1</sup> e 1641,31 cm<sup>-1</sup> são característicos das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos ou ácidos graxos presentes nas amostras, uma

vez que as mesmas apresentaram valores para o índice de acidez. Porém, em ambos os espectros, não foram observadas bandas um pouco acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , características de vibrações de estiramento de ligações C-H de carbono  $\text{sp}^2$ , o que pode indicar que essas amostras possuem um alto grau de saturação.

As bandas da região de  $1719\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, podem ser atribuídas a vestígios característicos do grupamento carboxílico de baixa intensidade de absorção, corroborando assim, com a baixa acidez das frações craqueadas obtidas e com situações semelhantes discutidas na literatura sobre o craqueamento de outros materiais oleaginosos (SILVA,2011).

As absorções em  $721,95\text{ cm}^{-1}$  e  $721,83\text{ cm}^{-1}$  são características de deformações angulares harmônicas (rocking) de grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) sequenciais de cadeias carbônicas superiores a quatro carbonos.

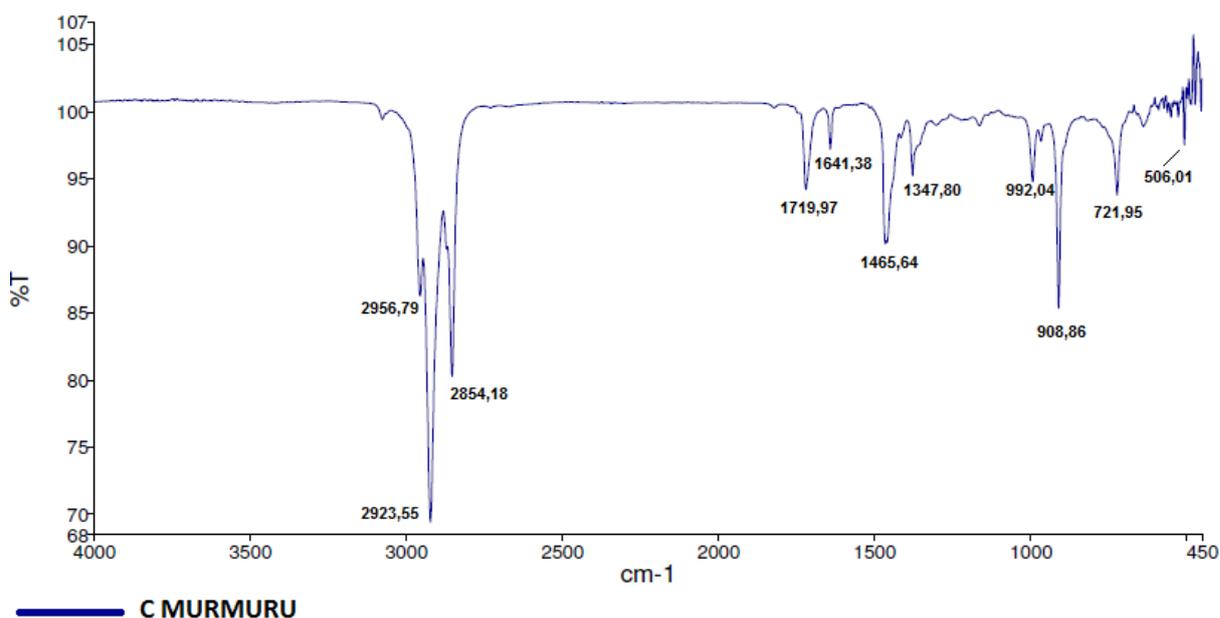


Figura 18. Espectro IV do craqueado de sabão de MM.

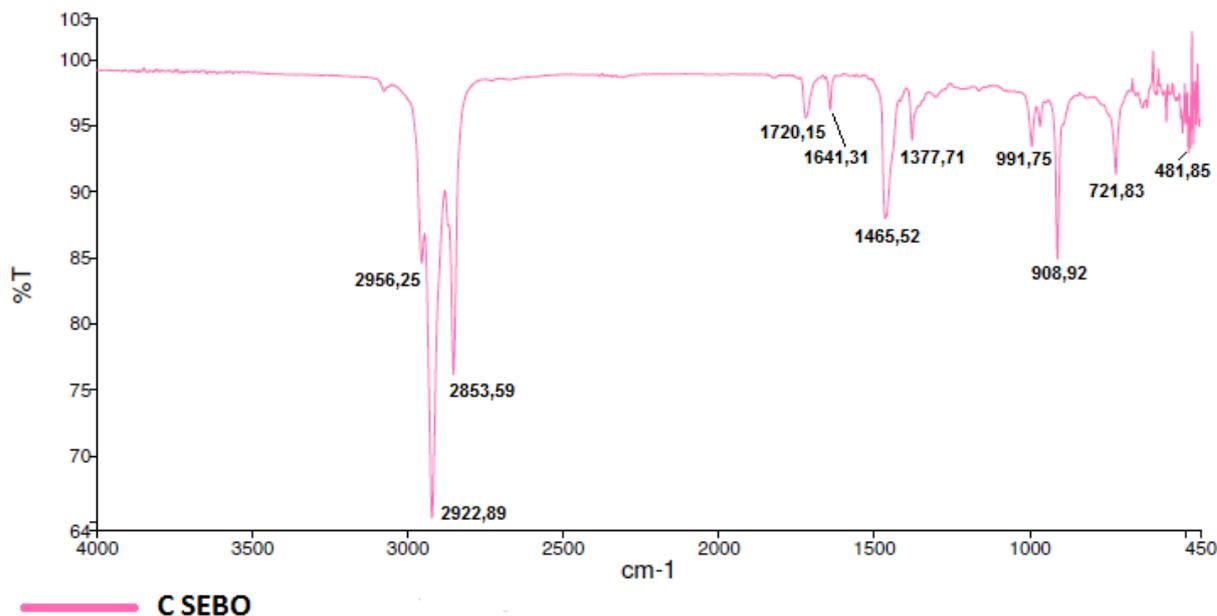


Figura 19. Espectro IV do craqueado de sabão de SB.

A **Tabela 7** apresenta um resumo das absorções elucidadas nas amostras craqueadas de sabão de MM e SB, indicando os tipos de grupamento associados as mesmas.

**Tabela 7.** Vibrações características dos craqueados

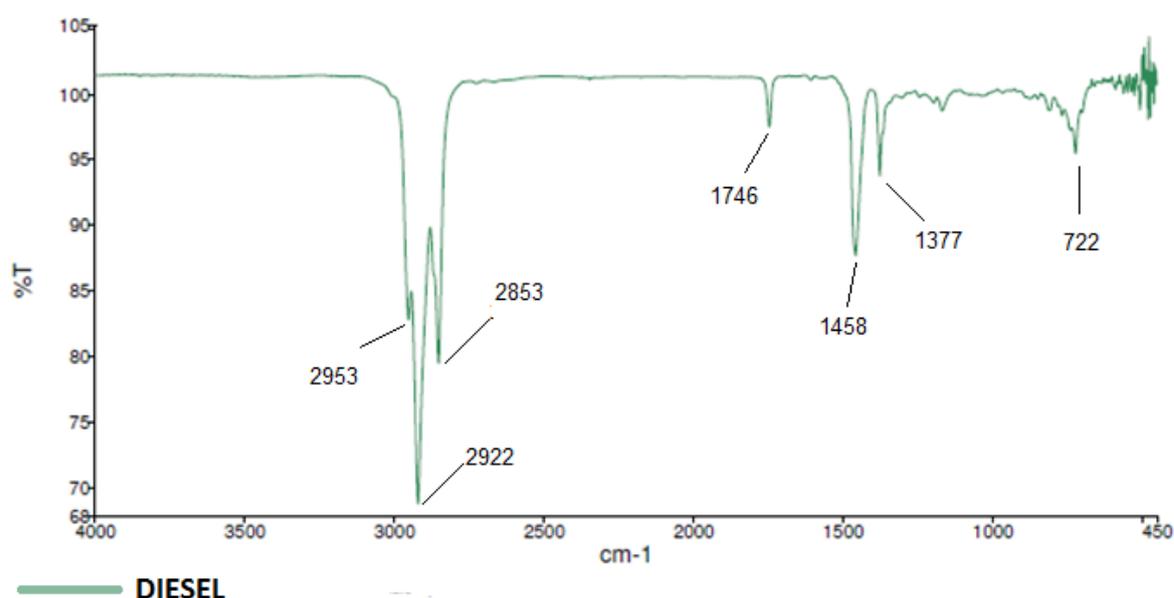
Grupo Funcional	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> ) do craqueado do sabão de MM	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> ) do craqueado do sabão de SB
CH <sub>3</sub>	2956,79 e 2923,55	2956,25 e 2922,89
CH <sub>2</sub>	2854,18	2854,59
C=O	1719,97	1720,15
C=C	1641,38	1641,31
C-C angular assimétrico	1465,64	1465,52
CH <sub>3</sub> angular simétrico	1347,80	1377,71
R-C=C	992,04 e 908,86	991,75 e 908,92
CH <sub>2</sub>	721,95	721,83

Foram ainda analisadas duas frações de combustíveis, sendo uma de diesel comum e outra de gasolina comum, a fim de tecer comparações qualitativas com as frações dos craqueados.

Analisando o espectrograma do diesel comum, fica visível a semelhança de bandas quando comparados com os espetros do craqueado de sabão de MM e SB,

sendo possível concluir que os craqueados nesse processo qualitativo, possuem uma maior similaridade com frações de diesel fóssil do que com a gasolina.

Analisando o espectrograma do diesel na **Figura 20**, os espectros apresentam bandas de absorção características de hidrocarbonetos alifáticos, de maior intensidade na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno como foi visto e descrito nos espectros dos craqueados de sabão de MM e SB. As bandas intermediárias que aparecem na região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  são originárias das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno.



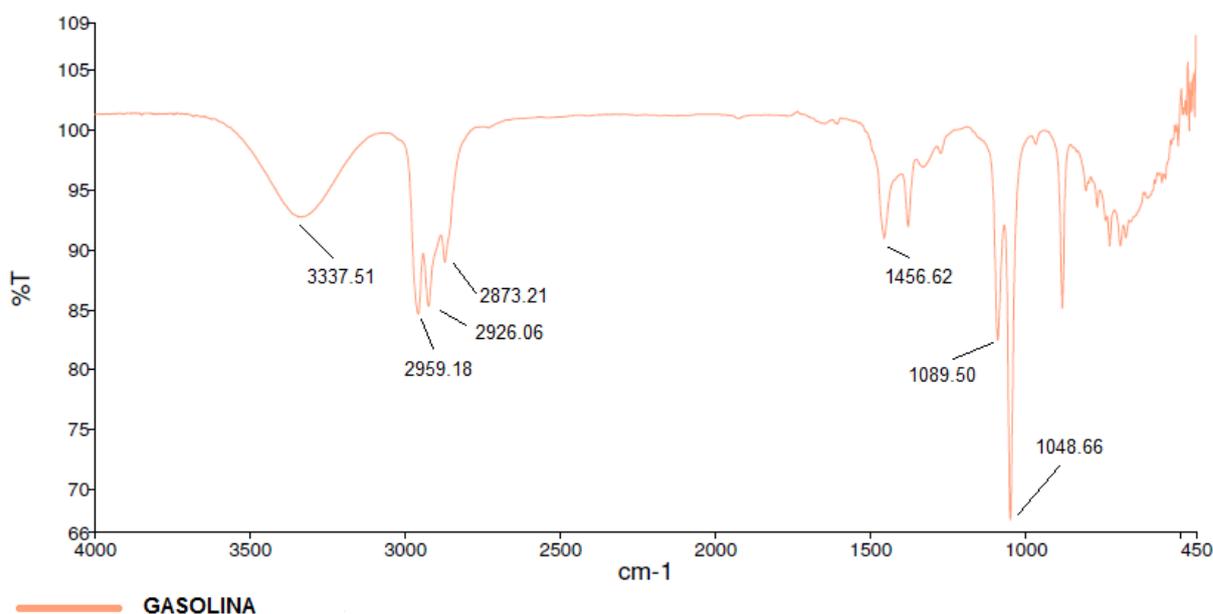
**Figura 20.** Espectro IV do diesel comum.

A gasolina é composta de uma mistura de hidrocarbonetos de 5 a 10 átomos de carbonos. Assim, a composição química da gasolina pode variar ainda mais com a mistura de vários solventes, sendo o etanol o mais utilizado. Segundo a ANP (2015), a porcentagem obrigatória de etanol anidro combustível que deve ser adicionado na gasolina é de 25%, sendo que a margem de erro é de 1% para mais ou para menos.

Analisando as bandas de IV da amostra de gasolina apresentadas na **Figura 21**, a presença do etanol está indicada na presença de uma banda larga entre  $3500$  a aproximadamente  $3110\text{ cm}^{-1}$ , em razão da deformação axial assimétrica de grupos

OH, enquanto que em  $1456\text{ cm}^{-1}$  ocorrem deformações angulares assimétricas fora do plano do grupo OH, e também em  $1048\text{ cm}^{-1}$  e  $1089\text{ cm}^{-1}$  ocorrem deformações axiais entre as ligações C-O. Como o etanol possui grupamentos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , ocorre deformação axial assimétrica em  $2959\text{ cm}^{-1}$  e  $2926\text{ cm}^{-1}$  respectivamente e deformação axial simétrica do grupo  $\text{CH}_3$  em  $2873\text{ cm}^{-1}$ .

Excetuando-se as principais bandas de absorção que caracterizam a presença de etanol como aditivo da amostra de gasolina, o espectro da gasolina também se assemelha ao do diesel, como esperado, e conseqüentemente dos produtos craqueados obtidos nesse estudo, podendo indicar que são formados basicamente por hidrocarbonetos alifáticos com alto grau de saturação.



**Figura 21.** Espectro IV da gasolina comum.

Na **Figura 22**, sobrepondo todos os espectros (craqueados de MM e SB, diesel e gasolina) para fins de comparação, é possível observar que dentre os quatro espectrogramas, o da gasolina (linha vermelha) possui as diferenças associada as bandas características da presença de etanol (CÔCCO, 2008).

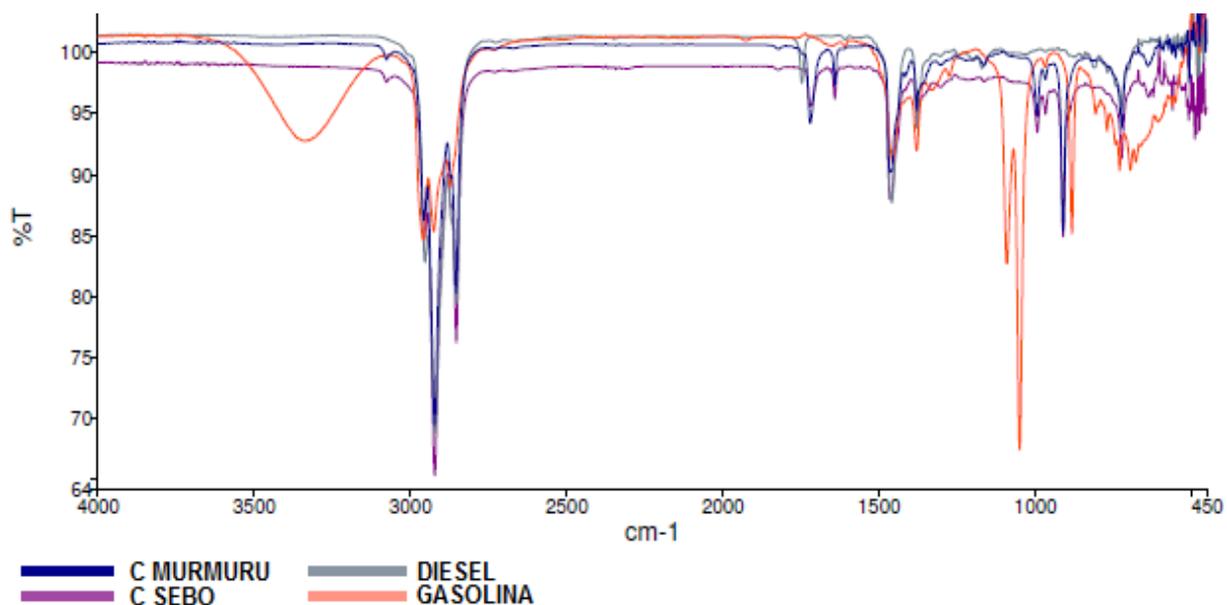


Figura 22. Espectro IV comparativos dos craqueados de sabão de MM, SB, diesel comum e gasolina.

#### 4.7 Análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM) amostras do craqueado de MM, SB, bem como as amostras de diesel e gasolina. O cromatograma do craqueado de MM apresentou 37 picos (**Figura 23**), o de SB apresentou 56 picos (**Figura 24**), já a amostra de diesel apresentou 65 picos (**Figura 25**), e, por fim, a de gasolina apresentou 44 picos (**Figura 26**).

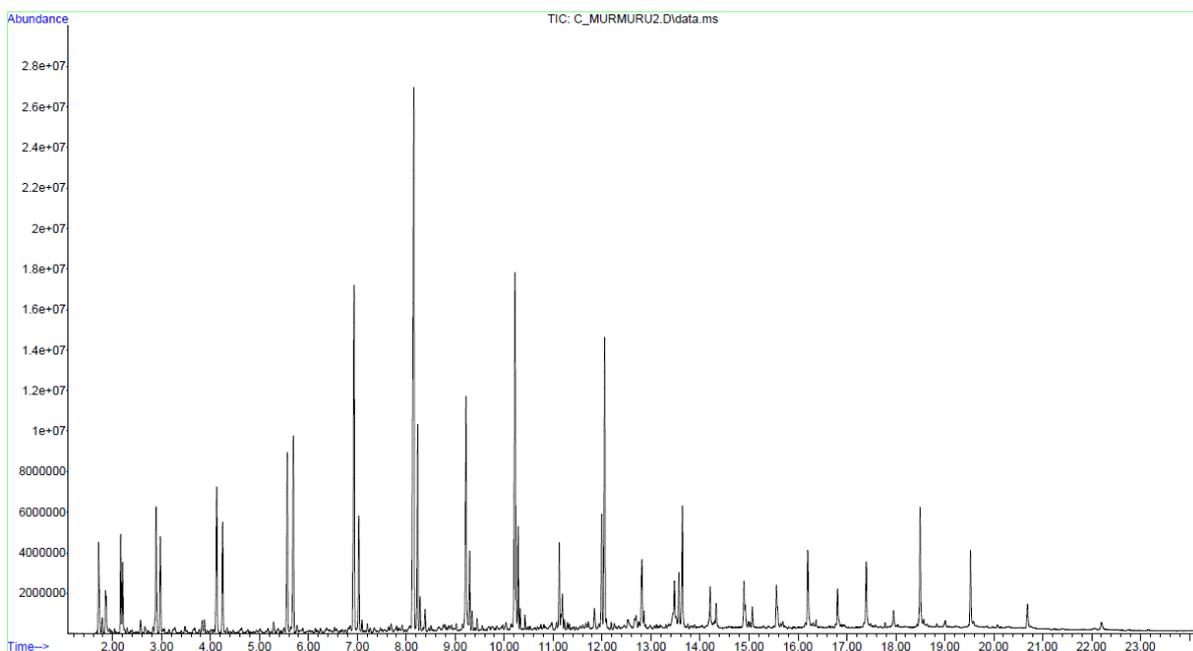


Figura 23. Cromatograma do craqueado de MM.

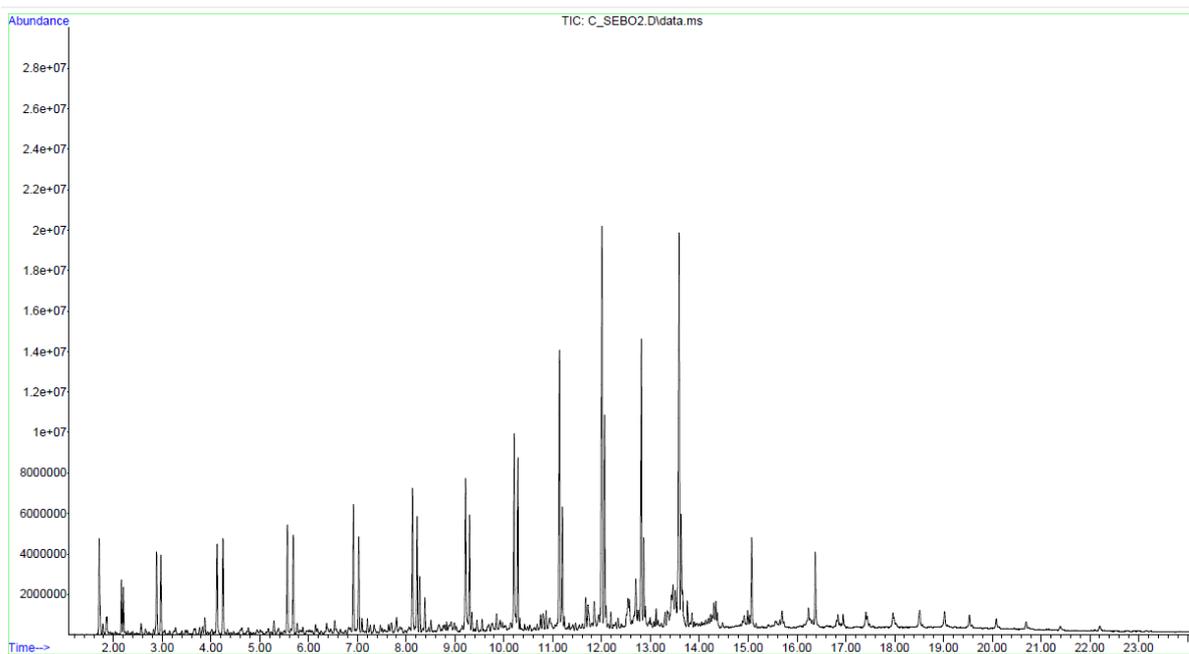


Figura 24. Cromatograma do craqueado de sabão de SB.

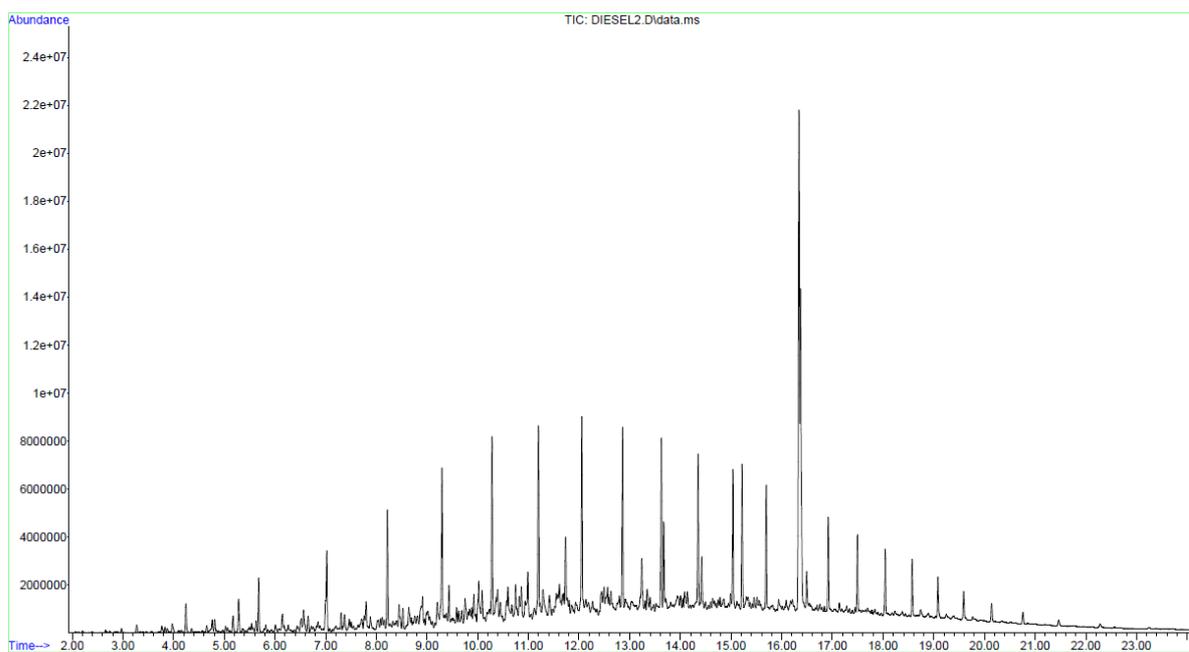


Figura 25. Cromatograma do diesel.

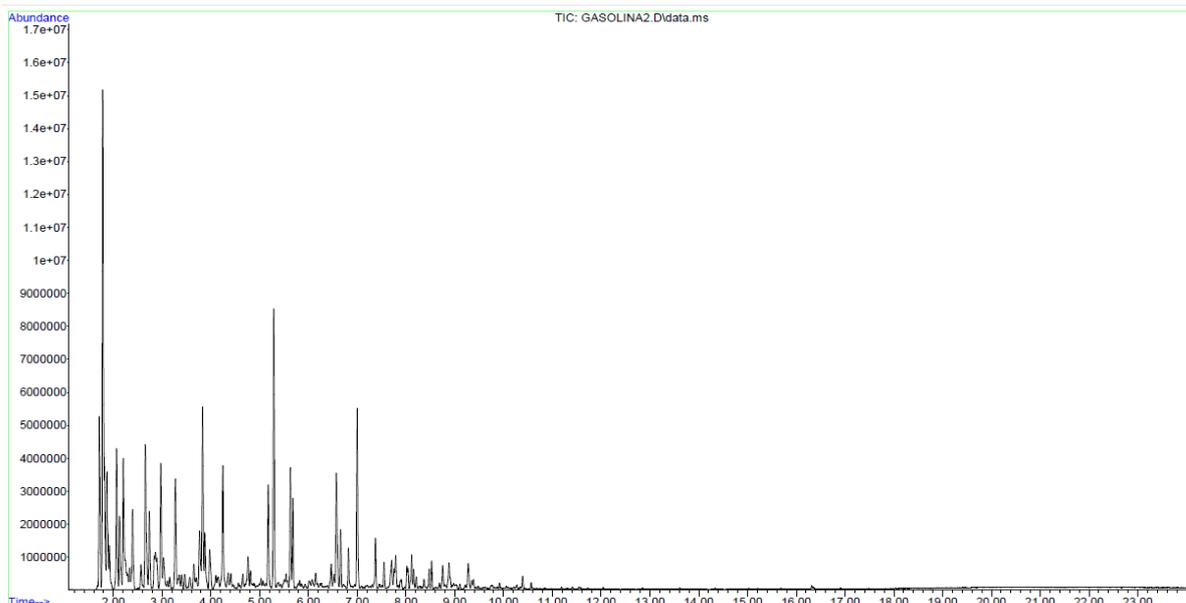


Figura 26. Cromatograma da gasolina

Os cromatogramas das amostras de MM, SB e diesel apresentam picos bem distribuídos ao longo do eixo das abscissas, que indica o tempo de retenção, diferentemente do cromatograma da amostra de gasolina. Isto se deve, em termos gerais, aos tipos de compostos (hidrocarbonetos) presentes na referida amostra, isto é, esses hidrocarbonetos são, frequentemente, menos densos do que aqueles que compõem as demais amostras (craqueado de MM, SB, óleo diesel), visto que são formados por moléculas cuja cadeia carbônica são menores (normalmente entre 5 a 10 átomos de carbono).

Importante destacar que a análise dos espectros de massa das amostras permitiu identificar um total de 39 compostos, os mesmos são apresentados na **Tabela 8**. A identificação de algumas substâncias foi realizada mediante comparação dos espectros de massas dos componentes de cada amostra com os espectros das bibliotecas NIST05 e WILEY7.

Não foi possível a identificação de todos os picos, pois os cromatogramas apresentaram muitos espectros de massas com índice de similaridade baixo (<50%) em relação aos espectros das espectrotescas. Desta forma, dos 37 picos correspondentes aos compostos da amostra de MM, somente 11 foram possíveis de serem identificados com um percentual confiável, da mesma forma, dos 56 picos da amostra de SB, apenas 11 foram identificados, já a amostra de diesel, dos 65 picos,

21 foram identificados, e, por fim, dos 44 picos da amostra de gasolina, 16 compostos foram identificados.

**Tabela 8.** Compostos com presença proposta pela análise por CG-EM

Prováveis compostos	Craqueado de MM			Craqueado de SB			Diesel			Gasolina		
	MM	TR	AR%	MM	TR	AR%	MM	TR	AR%	MM	TR	AR%
<b>Etildimetilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	134	1.52	0.54
<b>2-Metilbutano</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72	1.82	1.86
<b>2-Metilpentano</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86	2.06	3.70
<b>Ciclohexano</b>	84	2.16	1.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>2-Metil-pent-1-eno</b>	-	-	-	84	2.16	0.79	-	-	-	-	-	-
<b>3-Metilpentano</b>	86	2.21	1.45	86	2.20	0.69	-	-	-	86	2.17	4.72
<b>3-Metilhexano</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	2.74	1.92
<b>Tolueno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92	3.83	4.60
<b>o-Xileno</b>	-	-	-	-	-	-	106	5.28	0.86	106	5.28	9.49
<b>Nonano</b>	128	5.68	4.20	-	-	-	128	5.68	1.25	128	5.68	1.70
<b>Propilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	6.46	0.64
<b>1-Etil-4-metilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	6.66	1.25
<b>Isopropilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	6.70	4.29
<b>Decano</b>	142	7.02	2.24	142	7.02	1.87	142	7.02	2.29	-	-	-
<b>1,2,4-Trimetilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	7.18	5.28
<b>1,2,3-Trimetilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	120	7.37	0.49	-	-	-
<b>Viniltolueno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	118	7.55	0.56
<b>Isobutilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	134	7.71	0.38	134	7.60	0.87
<b>Tetrametilbenzeno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	134	8.00	1.88
<b>Undecano</b>	156	8.21	3.91	156	8.21	2.16	156	8.21	2.51	-	-	-
<b>Naftaleno</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128	9.27	0.70
<b>Dodecano</b>	170	9.29	1.34	170	9.29	2.11	170	9.29	3.56	-	-	-
<b>Ciclotetradecano</b>	196	10.20	8.01	196	10.20	11.81	-	-	-	-	-	-
<b>Tridecano</b>	184	10.27	1.67	184	10.27	3.23	184	10.27	3.66	-	-	-
<b>1-Metilnaftaleno</b>	-	-	-	-	-	-	143	10.57	0.95	-	-	-
<b>Ciclohexadecano</b>	224	11.11	3.50	224	12.89	1.48	-	-	-	-	-	-
<b>Docosano</b>	310	11.18	0.55	310	11.18	6.38	310	13.63	33.16	-	-	-
<b>1,5-Dimetilnaftaleno</b>	-	-	-	-	-	-	156	11.41	0.54	-	-	-
<b>Octacosano</b>	-	-	-	394	12.04	1.94	394	12.04	1.35	-	-	-
<b>Hexadecano</b>	-	-	-	226	12.85	1.48	226	12.85	3.44	-	-	-
<b>Tricosano</b>	-	-	-	-	-	-	324	13.23	1.40	-	-	-
<b>Octadecan-1-ol</b>	270	13.56	0.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Eicosano</b>	-	-	-	-	-	-	282	15.05	3.55	-	-	-

<b>Ácido hexadecanóico</b>	-	-	-	-	-	-	210	15.12	2.47	-	-	-
<b>Ácido octadec-9-enóico</b>	-	-	-	-	-	-	296	16.36	7.01	-	-	-
<b>Ácido octodecanóico</b>	-	-	-	-	-	-	298	16.49	0.65	-	-	-
<b>Nonadecano</b>	-	-	-	-	-	-	268	17.28	6.31	-	-	-
<b>Triacotano</b>	-	-	-	-	-	-	422	19.59	0.53	-	-	-
<b>Hexacosano</b>	-	-	-	-	-	-	366	19.70	0.70	-	-	-

MM = massa molar; TR = tempo de retenção; AR% = abundância relativa.

Conforme observado, o nonano, o undecano e o ciclotetradecano foram os hidrocarbonetos mais abundantes na amostra do craqueado de MM cujas porcentagens são, respectivamente, 4.20%, 3.91% e 8.01%. Com relação ao craqueado de SB, os compostos majoritários encontrados na amostra foram ciclotetradecano (11.81%), tridecano (3.23%) e docosano (6.38%).

No caso do diesel e da gasolina, os mesmos foram analisados apenas para usar como comparação aos compostos identificados nos craqueados de MM e SB. Alguns compostos identificados podem ser observados tanto nas amostras de MM quando nas de SB, como por exemplo, o docosano, composto este identificado nas duas amostras anteriores, e, que no caso do diesel, ele está como majoritário (33.16%); o nonadecano (6.31%) e o ácido octadec-9-enóico (7.01%) também encontram-se em maiores quantidades no diesel.

Por outro lado, na gasolina, majoritariamente obteve-se compostos não encontrados nos craqueados, com exceção apenas do 3-metilpentano, cuja porcentagem identificada foi de (4.72). O o-xileno (9.49%) e 1,2,4-Trimetilbenzeno (5.28%) foram os dois compostos com maior percentual na amostra de gasolina.

Pode-se inferir, ao analisar a **Tabela 8**, que os craqueados apresentam comparativamente mais compostos observados na amostra de diesel do que da gasolina, porém sendo em sua maioria mais leves do que o diesel e mais pesados do que a gasolina. Ou seja, os craqueados estão numa faixa entre essas duas frações, com o destaque de o craqueado MM ser um pouco mais leve do que o de sebo, que pode estar associado diretamente ao próprio tamanho das moléculas triglicéricas dos materiais de origem. Os resultados de massa específica e viscosidade cinemática também apontaram que os craqueados obtidos são mais leves do que o diesel comercial.

Pode-se dizer também, em consonância com os resultados de IV, que as amostras de “diesel vegetal” são essencialmente de hidrocarbonetos.

## CONCLUSÕES

O processo de craqueamento térmico de sabão de MM e SB demonstrou ser uma técnica viável na produção de biocombustíveis. Apesar de uma das matérias-primas (sebo bovino) ter obtido um elevado índice de acidez, em nada afetou na qualidade do produto final. Isso foi possível devido ao processo de saponificação do sebo.

O processo de saponificação como processo prévio na reação de craqueamento permitiu a conversão dos ácidos graxos em sais orgânicos, diminuindo o índice de acidez devido às características alcalinas presentes em suas composições, neutralizando os ácidos graxos do murmuru e sebo, obtendo valores inferiores a 5 mg KOH/g, principalmente quando comparados com os valores da literatura.

Os rendimentos dos produtos líquidos do murmuru e sebo foram considerados satisfatórios, em relação aos demais subprodutos da reação (coque, água, gases) e praticamente correlatos com os valores da literatura.

As análises espectroscópicas do IV dos craqueados apresentaram um perfil qualitativo semelhante à da gasolina e do diesel comum. Em relação à gasolina, a diferença está associada a presença de etanol como aditivo.

Os cromatogramas das amostras de craqueado de MM, SB e diesel apresentaram picos bem distribuídos ao longo do eixo das abscissas diferentemente do cromatograma da amostra de gasolina, por possuir uma faixa de hidrocarbonetos menos densos do que aqueles que compõem as demais amostras, visto que são formados por moléculas cuja cadeia carbônica são bem menores (normalmente entre 5 a 10 átomos de carbono).

Podemos destacar, portanto, que foram obtidos biocombustíveis do sabão de murmuru e sebo bovino, através do processo de craqueamento térmico utilizado, com rendimentos e qualidade satisfatórios para aplicação em motores, compostos majoritariamente de hidrocarbonetos alifáticos, na faixa entre a gasolina e o diesel, com identificação de alguns compostos mais presentes no diesel do que a gasolina. Apesar da faixa intermediária, nos remeteremos ao termo “Diesel Vegetal” para

classificar os produtos, por já estar destacado em literatura, mesmo que de forma simbólica.

A produção de biocombustível pela reação de craqueamento ainda encontra barreiras, estudo consistentes de viabilidade técnica/econômica para escalas maiores são necessários. Acreditamos que os resultados encontrados abrem margem para demais estudos, principalmente no que tange à utilização de diferentes matérias-primas com novas metodologias que visem a redução do custo de produção. Vale ressaltar que foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível, agregando assim, valor a um material de baixo custo e encorajando a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para a obtenção de combustíveis renováveis, em especial no estado do Acre, por sua diversidade peculiar.

## REFERÊNCIAS

ABREU, D. H. S. **Craqueamento Termocatálítico da Borra de Neutralização do Óleo de Palma (*Elais guineensis*) em Escala Piloto**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará), Belém, 2013.

BARCELLOS, L. S.; PEREIRA, R. G. Biodiesel de sebo bovino: um estudo bibliométrico. **S & G. Sistemas & Gestão**, v. 10, n. 1, p. 82-95, 2015.

BEZERRA, V. S. Considerações Sobre a Palmeira Murumuruzeiro (*Astrocaryum murumuru* Mart.). **Comunicado Técnico 130**. Macapá, 2012.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. A. C. Craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 677-682, 2012.

BRASIL. ANP. **Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012**. Disponível em: < [nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp\\_14\\_-\\_2012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp_14_-_2012.xml)>. Acesso em: mai. 2014.

BRASIL. ANP. **Resolução ANP Nº 50, de 23 de dezembro de 2013**. Disponível em: < [nxt.anp.gov.br/nxt\\_gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp\\_2013\\_dezembro\\_ranp\\_50\\_-\\_2013](http://nxt.anp.gov.br/nxt_gateway.dll/leg/resolucoes_anp_2013_dezembro_ranp_50_-_2013)>. Acesso em: mai. 2014.

CAMPESTRE - CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. **Sebo bovino**. Disponível em: <http://www.campestre.com.br>. Acessado 12 de julho de 2016.

CHISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, 2007.

CÔCCO, L.C. **Previsão de propriedades físico-químicas e composição química da gasolina a partir de espectros no infravermelho**. 244 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2008.

CORREA, C. **Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da blenda biodiesel/diesel usando cartas de controle**

**multivariadas**. 47 f. monografia (Bacharel) – Instituto de Química. Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2012.

FIRESTONE, D. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes. 2<sup>a</sup> ed., Washington - DC: **AOCS PRESS**, p. 204, 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy statistics**. 2015. Disponível em: <[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2016.

KUNRATH, N. F. **Avaliação de briquetes produzidos a partir da casca do coco do murmuru (*Astrocaryum spp*) para diferentes fins energéticos**. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, Universidade Federal do Acre, 2016.

KUNRATH, N. F.; SANTOS, A. L.; SOUSA, I. S. de. Caracterização dos resíduos provenientes do processo de extração de óleo do coco de murmuru (*Astrocaryum spp.*) e seu potencial energético. In: 8<sup>o</sup> CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA. **Anais...** São Paulo – SP, 2013.

LEVY, G. **A inserção de sebo bovino na indústria brasileira do biodiesel: análise sob a ótica da Economia dos Custos de Transação e da Teoria dos Custos de Mensuração**. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, 2009.

LOPES, E. M. **Análise energética e da viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de sebo bovino**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia da Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2006.

MERÇON, F. **O que é uma gordura trans?** *Quím. Nova* [online]. Conceitos científicos em destaque. v. 32, n. 2, p. 78-83, Maio 2010. Disponível em: <[http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32\\_2/04-CCD-9509.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_2/04-CCD-9509.pdf)>. Acesso em: 18 Jul. 2016.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1989.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.** 146 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

NASCIMENTO, C. S.; NASCIMENTO, C. S.; ALVES, A. P. LEME. de A. Índices de acidez e de iodo na fração lipídica de *Astrocaryum murumuru* (murumuru). **Ciência e Tecnologia**, Jaboticabal, v. 1, 2010. Sup.

OLIVEIRA, R. F. **Craqueamento catalítico de óleo residual para a produção de biocombustível.** 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

PANTOJA, N. V.; KUNRATH, N. F.; SANTOS, A. L.; SOUZA, I. S.; KISPERGHER, E. M. Craqueamento de sabão de óleo de murumuru (*Astrocaryum spp.*) para conversão em biocombustível. In: 8º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA. **Anais...** São Paulo – SP, 2014.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. M.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2013-2018, 2012.

PESCE, Celestino. **Oleaginosas da Amazônia.** 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi; Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009.

QUEIROZ, J. A. L. de; MACHADO, S. do A.; HOSOKAWA, R. T.; SILVA, I. C. da. Estrutura e dinâmica de floresta de várzea no estuário amazônico no Estado do Amapá. **Floresta**. Curitiba, v. 37, n. 3, 2007.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** 80 f. Dissertação (Mestrado em físico-Química) - Instituto de Química - IQ, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTOS, A. L.; KUNRATH, N. F.; SOUZA, I. S.; CARVALHO, C. E. G. Avaliação Físico-química de Óleo Residual de Castanha-Do Brasil (*Bertholletia Excelsa* H.B.K.) e sua Conversão em Biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, v. 11, n. 22, p. 3550-3561, 2015.

SANTOS, A. L.; SOUZA, I. S.; SOUZA, A. A.; Produção de diesel vegetal por craqueamento de misturas de sabões proveniente de óleo de baixa qualidade. In: 66<sup>o</sup> SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA - SBPC. **Anais...** Universidade Federal do Acre. Rio Branco - AC, 2014a.

SANTOS, H.; JUNGER, D. L.; SOARES, A. B. Cascas de Arroz: Uma Alternativa Promissora. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 267-275, 2014b.

SILVA, M. S. **Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elais guineensis*) e sabões de buriti (*Mauritia flexuosa L.*)**. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SILVA, R. M. **Craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 201. 189 f. Il., Graf., trab. Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, J. A. de; RAPOUSO, A.; SOUZA, M. de M. M.; MIRANDA, E. M. de; SILVA, J. M. M. da; MAGALHÃES, V. B. **Manejo de Mururu (*Astrocaryum spp.*) para produção de frutos**. Rio Branco, AC: Secretaria de Extrativismo e Produção Familiar, 2004.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. . Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, no prelo, São Paulo - SP, v. 30, p. 667-676, 2007.

TAPANES, N. L. C. O.; ARANDA, D.A.G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 1, n. 1, p. 119-125, 2013.