

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**CONSTITUIÇÃO DE MODELO CINÉTICO BASEADO EM
AGRUPAMENTOS QUÍMICOS PARA O CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE BIOMASSA TRIGLICÉRICA**

BRUNA LIANA MATTIUZZI FRAINER XAVIER

**FLORIANÓPOLIS
2017**

BRUNA LIANA MATTIUZZI FRAINER XAVIER

**CONSTITUIÇÃO DE MODELO CINÉTICO BASEADO EM
AGRUPAMENTOS QUÍMICOS PARA O CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE BIOMASSA TRIGLICÉRICA**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadores: Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Henry França Meier.

FLORIANÓPOLIS
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Xavier, Bruna Liana Mattiuzzi Frainer

Constituição de Modelo Cinético Baseado em Agrupamentos Químicos para o Craqueamento Térmico de Biomassa Triglicéridica / Bruna Liana Mattiuzzi Frainer Xavier ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Henry França Meier.– Florianópolis, SC, 2017.

193 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Agrupamento de compostos. 3. Biocombustíveis. 4. Craqueamento térmico. 5. Modelagem cinética. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto, II. Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda. III. Meier, Henry França. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Bruna Liana Mattiuzzi Frainer Xavier

**CONSTITUIÇÃO DE MODELO CINÉTICO BASEADO EM
AGRUPAMENTOS QUÍMICOS PARA O CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE BIOMASSA TRIGLICÉRICA**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de “Doutora em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador

Profa^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr^a.
Coorientadora

Prof. Henry França Meier, Dr.
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Cristiane da Costa Bresolin, Dr^a.

Prof. Adriano da Silva, Dr.

Prof. Sergio Yesid Gómez González, Dr.

Prof. Leonardo Machado da Rosa, Dr.

Prof. Waldir Pedro Martignoni, Dr.

Florianópolis, 28 de junho de 2017.

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Ademir Frainer e Ana I. Mattiuzzi,
aos meus irmãos Claudio A. Geske,
Priscila F. Frainer, O. Marcelo
Geske (in memoriam) e ao meu
esposo Dirmar Almeida Xavier.**

AGRADECIMENTOS

Aos profs. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Dra. Selene Maria Guelli Ulson de Souza, pela orientação e pela confiança depositada em mim no desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Henry França Meier, que aceitou a coorientação deste trabalho e proporcionou um extenso aprendizado através de análises, correções e contribuições feitas de forma rigorosa e objetiva.

Ao prof. Dr. Vinicyus Rodolfo Wiggers, que mesmo não tendo participação diretamente na construção deste trabalho, sempre participou de forma ativa das discussões, projetos e análises de dados referentes ao estudo desenvolvido.

À profa. Dra. Vanderleia Botton, por toda a ajuda ao longo deste trabalho.

Ao PRH-MECPETRO, pelo apoio financeiro durante quase três anos de Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa na fase final deste projeto.

Às Universidades Federal de Santa Catarina e Regional de Blumenau, pela estrutura física necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Cromatografia da Universidade Regional de Blumenau, nas pessoas do prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto e profa. Dra. Dilamara Riva Scharf, que sempre estiveram à disposição para fazer todas as análises necessárias, bem como auxiliar na avaliação dos resultados obtidos.

A todos os bolsistas, alunos e professores dos Departamentos de Engenharia Química da FURB e Engenharia Química e de Alimentos da UFSC envolvidos no desenvolvimento desta Tese de Doutorado.

Aos colegas Ramon Filipe Beims, João Pedro Schornberger Rockembach, Guilherme Menshhein, Bruna Heloisa Klinkowski e Ivhan Michel Kienen Tafner, por toda a ajuda prestada ao longo deste trabalho.

Aos alunos, engenheiros e bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Fluidodinâmica Computacional, Laboratório de Verificação e Validação, Laboratório de Cromatografia, Laboratório de Desenvolvimento de Processos (FURB), Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA e Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos – LABSIN (UFSC), que contribuíram para o desenvolvimento desta Tese de Doutorado.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram neste processo.

*Entrego, confio,
aceito e agradeço.*

RESUMO

O craqueamento térmico é um processo onde ocorre a quebra das cadeias de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio, com geração de uma quantidade expressiva de produtos de cadeia menor, alguns deles com características muito semelhantes ao diesel e à gasolina, por exemplo, quando a reação é conduzida em temperaturas na faixa de 500 °C e utilizando como matéria-prima os triacilglicerois. Neste trabalho foram realizados experimentos em um sistema reacional que opera em regime contínuo, com o intuito de propor modelos cinéticos para a reação de craqueamento térmico de óleo de soja, com base nos agrupamentos químicos presentes nos produtos. A constituição de modelos, levando-se em conta os balanços de massa do processo, assim como os mecanismos de reação envolvidos, possibilitaram uma melhor compreensão do processo e podem vir a contribuir para o aumento da eficiência e possível ampliação industrial. As propostas de mecanismos cinéticos feitas com agrupamentos de 6 *lumps* permitiram melhorar as regressões realizadas, bem como representar de maneira satisfatória as reações que ocorrem no craqueamento térmico, principalmente no que diz respeito ao consumo de biomassa. Os resultados obtidos com a mudança na geometria do reator, bem como a caracterização dos produtos e modelos cinéticos propostos evidenciam o potencial deste tipo de processo na obtenção de combustíveis renováveis provenientes de biomassa.

Palavras-chave: Agrupamento de compostos. Biocombustíveis. Craqueamento térmico. Modelagem cinética. Óleo de soja. Reator pirolítico.

ABSTRACT

Thermal cracking is the process of breaking the molecules of large hydrocarbons in the absence of oxygen, with the generation of an expressed amount of smaller chain products. Some compounds have very similar characteristics to biodiesel and biogas when the reaction is conducted at temperatures around 500 °C and using triacylglycerol as feedstock. This work was carried out in a continuous reaction system aiming on propose kinetic models for the thermal cracking of commercial soybean oil, based on the chemical groups present in the products. The constitution of models takes into account the mass balance of the process and the reaction mechanisms involved, allowing a better understanding of the process. Furthermore, it can contribute to increase reaction efficiency and a possible industrial expansion. A 6-lump kinetic mechanism proposed in this work allowed to improve the regressions performed, as well as representing satisfactorily the reactions that occur in the thermal cracking, mainly regarding to biomass consumption. The results obtained with the change in the reactor geometry, along with the characterization of the proposed kinetic products and models, showed the potential of this type of process in the production of renewable fuels from biomass.

Keywords: Compound Grouping. Biofuels. Thermal Cracking. Kinetic Model. Soybean Oil. Pyrolysis Reactor.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do óleo de soja.....	96
Fonte: Elaborado pela Autora (2017).....	96
Tabela 2 – Composição dos Gases a 450 °C.....	99
Tabela 3 – Composição dos gases a 475 °C.....	100
Tabela 4 – Composição dos Gases a 500 °C.....	101
Tabela 5 – Composição dos Gases a 525 °C.....	102
Tabela 6 – Composição dos Gases a 550 °C.....	103
Tabela 7 – Composição dos Gases a 575 °C.....	104
Tabela 8 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 450 °C.....	107
Fonte: elaborado pela Autora (2017).....	107
Tabela 9 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 475 °C.....	108
Tabela 10 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 500 °C.....	109
Tabela 11 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 525 °C.....	110
Tabela 14 – Massa específica da mistura (em g/cm ³) ao longo do reator, por temperatura.....	113
Tabela 15 – Massa molar média (g/mol) ao longo do reator, por temperatura.....	114
Figura 49 – Massa molar (MM) e massa específica (ρ) como função da temperatura no craqueamento térmico de óleo de soja.....	114
Figura 50 – Frações mássicas globais do craqueamento térmico do óleo de soja em função da temperatura.....	116

Tabela 21 – Fração Mássica dos experimentos a temperatura de 575 °C.	122
Tabela 22 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 450 °C.	123
Tabela 23 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 475 °C.	124
Tabela 24 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 500 °C.	125
Tabela 25 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 525 °C.	126
Tabela 26 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 550 °C.	127
Tabela 27 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 575 °C.	128
Tabela 28 – Tempos de residência e temperaturas utilizadas para o craqueamento térmico.	130
Tabela 29 – Fração mássica dos produtos a 450 °C.	131
Tabela 30 – Fração mássica dos produtos a 475 °C.	131
Tabela 31 – Fração mássica dos produtos a 500 °C.	132
Tabela 32 – Fração mássica dos produtos a 525 °C.	132
Tabela 33 – Fração mássica dos produtos a 550 °C.	132
Tabela 34 – Fração mássica dos produtos a 575 °C.	133
Tabela 35 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear.	139
Tabela 36 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 1.	141
Tabela 37 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear.	146
Tabela 38 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 2.	148

Tabela 39 – Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem do mecanismo com 10 parâmetros nas duas regressões.	150
Tabela 40 – Comparação entre os tempos de residência dos dois estudos.....	154
Tabela 41 – Fração mássica dos produtos a 450 °C	156
Tabela 42 – Fração mássica dos produtos a 475 °C	156
Tabela 43 – Fração mássica dos produtos a 500 °C	157
Tabela 44 – Fração mássica dos produtos a 525 °C	157
Tabela 45– Fração mássica dos produtos a 550 °C	157
Tabela 46 – Fração mássica dos produtos a 575 °C	158
Tabela 47 – Dados obtidos a partir da regressão do Mecanismo 3.166	
Tabela 48 – Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem do Mec 3.	168
Tabela 49 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear do Mec 4.....	177
Tabela 50 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 4.	179

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Participação de Combustíveis Renováveis na Matriz Energética Brasileira.....	36
Figura 2 – Consumo energético Mundial de 1971 A 2012.....	37
Figura 3 – Reação Global para o craqueamento térmico primário de triacilgliceróis.....	38
Figura 4 – Reações do craqueamento secundário de triacilgliceróis: descarboxilação (A) e descarbonilação (B).....	39
Figura 5 – Esquema reacional para o craqueamento térmico de óleo de canola.....	41
Figura 6 – Modelo de 3 <i>lumps</i>	44
Figura 7 – Modelo de 10 <i>lumps</i>	45
Figura 8 – Modelo de 5 <i>lumps</i>	46
Figura 9 – Modelo cinco <i>lumps</i> para o craqueamento térmico de resíduo de vácuo.....	46
Figura 10 – Esquema de cinco <i>lumps</i> da reação examinada.....	47
Figura 11 – Mecanismo de cinco <i>lumps</i> para o hidrocrackeamento de óleo bruto.....	48
Figura 12 – Modelo cinético de 5 <i>lumps</i> para o craqueamento de resíduos de vácuo do processo Eureka.....	49
Figura 13 – Modelo de 4 <i>lumps</i> para o craqueamento catalítico do gasóleo.....	50
Figura 14 – Representação esquemática de um modelo cinético simples.....	50
Figura 15 – Modelo de 4 <i>lumps</i> para o craqueamento do gasóleo.....	51
Figura 16– Mecanismo de pirólise de pinheiros.....	52
Figura 17 – Esquemas reacionais da pirólise de madeira.....	52
Figura 18 – Esquema reacional da pirólise rápida de torta de dendê.....	53
Figura 19 – Mecanismo cinético em série-paralelo para a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura.....	54
Figura 20 – Mecanismo cinético proposto para a reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis.....	55
Figura 21 – Mecanismo cinético proposto para a reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis.....	56
Figura 22 – Reator em escala de bancada a ser utilizado no referente estudo.....	60
Figura 23 – Vista da interface do software.....	63
Figura 24 – Diagrama dos procedimentos executados.....	65

Figura 25 – Detalhamento em 2D do projeto do reator modificado.....	67
Figura 26 – Projeto isométrico da nova configuração do reator.....	67
Figura 27 – Reator modificado.....	68
Figura 28 – Detalhamento da rosca interna.....	68
Figura 29 – Vista fotográfica do aparato manual para medição de gás.....	71
Figura 30 – Tubo de coleta de amostra em aço inox.....	73
Figura 31 – Detalhamento da seringa de coleta.....	74
Figura 32 – Procedimento para determinação do tempo de residência.....	80
Figura 33 – Curva gerada pelo plote do tempo de retenção (TR) versus o número de carbonos (Z) de hidrocarbonetos lineares para determinação do TR dos hidrocarbonetos de Z = 20, 21, 22,23 e C24.....	81
Figura 34 – Mecanismo de 5 lumps com 8 parâmetros (Mec 1).....	82
Figura 35 – Mecanismo de 5 lumps com 10 parâmetros (Mec 2).....	84
Figura 36 – Mecanismo de 6 lumps com 9 parâmetros (Mec 3).....	87
Figura 37 – Mecanismo de 6 lumps com 11 parâmetros (Mec 4).....	89
Figura 38 – O problema direto.....	91
Figura 39 – O problema inverso.....	91
Figura 40 – Cromatograma obtido na análise de ácidos graxos por GC-MS.....	96
Figura 41 – Cromatograma referente à fase gasosa.....	98
Figura 42 – Composição dos Gases a 450 °C.....	99
Figura 43 – Composição dos Gases a 475 °C.....	100
Figura 44 – Composição dos Gases a 500 °C.....	101
Figura 45 – Composição dos Gases a 525 °C.....	102
Figura 46 – Composição dos Gases a 550 °C.....	103
Figura 47 – Composição dos Gases a 575 °C.....	105
Figura 48 – Cromatograma referente à fase líquida.....	106
Figura 49 – Massa molar e massa específica como função da temperatura no craqueamento térmico de óleo de soja.....	114
Figura 50 – Frações mássicas globais do craqueamento térmico do óleo de soja em função da temperatura.....	116
Figura 51 – Fração Mássica dos experimentos a 450 °C.....	117
Figura 52 – Fração Mássica dos experimentos a 475 °C.....	118
Figura 53 – Fração mássica dos experimentos a 500 °C.....	119
Figura 54 – Fração Mássica dos experimentos a 525 °C.....	120
Figura 55 – Fração Mássica dos experimentos a 550 °C.....	121
Figura 56 – Fração Mássica dos experimentos a 575 °C.....	122

Figura 57 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 450 °C.....	123
Figura 58 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 475 °C.....	125
Figura 59 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 500 °C.....	126
Figura 60 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 525 °C.....	127
Figura 61 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 550 °C.....	128
Figura 62 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 575 °C.....	129
Figura 63 – Mecanismo de 5 <i>lumps</i> com 8 parâmetros (Mec 1).....	133
Figura 64 – Mecanismo de 5 <i>lumps</i> com 10 parâmetros (Mec 2).....	134
Figura 65 – Regressão e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.....	135
Figura 66 – Regressão e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.....	135
Figura 67 – Regressão e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.....	136
Figura 68 – Regressão e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.....	136
Figura 69 – Regressão e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.....	137
Figura 70 – Regressão e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.....	137
Figura 71 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.....	140
Figura 72 – Regressão e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.....	142
Figura 73 – Regressão e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.....	142
Figura 74 – Regressão e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.....	143
Figura 75 – Regressão e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.....	143
Figura 76 – Regressão e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.....	144
Figura 77 – Regressão e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.....	144

Figura 78 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.....	147
Figura 79 – Comparação entre as regressões a 500 °C.....	151
Figura 80 – Comparação entre as regressões a 525 °C.....	152
Figura 81 – Comparação entre as regressões a 550 °C.....	153
Figura 82 – Mecanismo de 6 <i>lumps</i> com 9 parâmetros.....	158
Figura 83 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.	159
Figura 84 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.....	160
Figura 85 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.....	161
Figura 86 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.....	162
Figura 87 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.....	163
Figura 88 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.....	164
Figura 89 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.....	167
Figura 90 – Mecanismo de 6 <i>lumps</i> com 9 parâmetros (Mec 4).....	169
Figura 91 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.....	170
Figura 92 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.....	171
Figura 93 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.....	172
Figura 94 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.....	173
Figura 95 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.....	174
Figura 96 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.....	175
Figura 97 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.....	178

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEM	Balanço Energético Nacional
OS	Óleo de Soja
BOEP	Bio-óleo extrapesado
BOP	Bio-óleo pesado
BOL	Bio-óleo leve
BG	Bio-gás
C	Coque, concentração
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
CB	Concentração de Biomassa
CBOP	Concentração de bio-óleo pesado
CBOL	Concentração de bio-óleo leve
CG	Concentração de gases não condensáveis
CC	Concentração de coque
CG-MS	Cromatografia gasosa com espectrometria de
DEQ	massas
	Departamento de Engenharia Química
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i>
FURB	Universidade Regional de Blumenau
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
CraqTerm	Grupo de Pesquisa em Craqueamento Térmico e Biocombustíveis
G	Gás
GOV	Gasóleo de Vácuo
DM	Destilado médio
N	Nafta
PIONA	Parafinas, iso-parafina, olefinas, naftên
DHA	aromáticos
IPCC	Análise Detalhada de Hidrocarbonetos

Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

LDP	Laboratório de Desenvolvimento de Processos
LCR	Laboratório de Cromatografia
LABMASS	Laboratório de Transferência de Massa
A	Laboratório de Simulação Numérica de
LABSIN	Sistemas Químicos
	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSC	
ONU	Organização das Nações Unidas
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
PID	Controlador Proporcional-Integral-Derivativo
Ia	Índice de Acidez (mgKOH/g)
SCADA	<i>Supervisory Control and Data Acquisition</i>
F	Fator de correção
X _{OS}	Fração mássica de óleo de soja
X _C	Fração mássica de coque
X _G	Fração mássica de gás
X _{BOEP}	Fração mássica de bio-óleo extra pesado
X _{BOP}	Fração mássica de bio-óleo pesado
X _{BOL}	Fração mássica de bio-óleo leve
k ₁ – k ₁₁	Constantes da taxa da reação
k ₁₀ – k ₁₁₀	Fatores pré-exponenciais
m	Massa (kg)
II	Índice de Iodo (g I ₂ /100 g)
t	Tempo (s)
d	Massa específica (kg/m ³)
η	Viscosidade dinâmica (mPa.s)
ν	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
Q	Vazão volumétrica (m ³ /s)
UE	União Europeia
LBO	Bio-óleo leve
HBO	Bio-óleo pesado
V	Volume (m ³)

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	31
1.1 MOTIVAÇÃO PELO TEMA.....	32
1.2 OBJETIVOS.....	33
1.2.1 Objetivo geral.....	33
1.2.2 Objetivos específicos.....	33
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 A PROBLEMÁTICA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.....	35
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS – O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO COMO ALTERNATIVA DE PRODUÇÃO.....	37
2.3 MODELAGEM CINÉTICA E ABORDAGEM “LUMP” (AGRUPAMENTO DE COMPOSTOS) DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE TRIACILGLICEROIS.....	42
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	56
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 O SISTEMA REACIONAL.....	59
3.2 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	66
3.2.1 Modificações da estrutura do reator.....	66
3.3 METODOLOGIA E OPERAÇÃO DA PLANTA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	69
3.3.1 Medida da massa de gases não condensáveis.....	70
3.3.2 Metodologia para coleta das amostras laterais.....	72
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA- PRIMA.....	74
3.4.1 Determinação dos ácidos graxos.....	75
3.4.2 Índice de iodo – EN14111.....	75
3.4.3 Determinação do Índice de acidez – ASTM D 974/2008.....	76
3.5 CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS OBTIDOS NO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE SOJA.....	77

3.6 CÁLCULO DAS MASSAS ESPECÍFICAS E MASSAS MOLARES MÉDIAS DAS AMOSTRAS.....	78
3.7 CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	78
3.8 METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS AGRUPAMENTOS QUÍMICOS – “LUMPS”.....	80
3.9 PROPOSTA DE MECANISMOS PARA A REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE SOJA BASEADO EM AGRUPAMENTOS QUÍMICOS.....	81
3.9.1 Mecanismo com 8 5 lumps e 8 parâmetros cinéticos (Mec 1).....	82
3.9.2 Mecanismo com 5 lumps e 10 parâmetros cinéticos (Mec 2).....	84
3.9.3 Mecanismo com 6 lumps e 9 parâmetros cinéticos (Mec 3).....	86
3.9.4 Mecanismo com 6 lumps e 11 parâmetros cinéticos (Mec 4).....	88
3.10 METODOLOGIA PARA A REGRESSÃO NUMÉRICA.....	90
3.11 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	95
4.1.1 Índice de Acidez.....	95
4.1.2 Índice de Iodo.....	95
4.1.3 Ácidos Graxos.....	96
4.2 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	97
4.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DOS PRODUTOS.....	97
4.3.1 Análise dos Gases Não Condensáveis.....	98
4.3.2 Análise do Bio-óleo.....	106
4.4 BALANÇO DE MASSA.....	115
4.5 REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PROPOSTA DE MODELOS CINÉTICOS.....	130
4.5.1 Mecanismo com 5 lumps e 8 constantes (Mec 1).....	134

4.5.2 Mecanismo de 5 <i>lumps</i> com 10 constantes (Mec 2).....	141
4.5.3 Comparação entre as regressões conforme geometria do reator.....	149
4.5.4 Mecanismo cinético de 6 <i>lumps</i> com 9 constantes (Mec 3).....	158
4.5.5 Mecanismo cinético de 6 <i>lumps</i> com 11 constantes (Mec 4).....	168
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
REFERÊNCIAS.....	185

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente tem levado à busca de combustíveis renováveis e tecnologias limpas. A geração cada vez maior de resíduos pelas ações antrópicas tem resultado em uma grande dificuldade de tratamento e descarte destes. Um processo que gere energia através de uma matéria-prima renovável engloba estas duas problemáticas, sendo assim uma alternativa atraente de processo. O craqueamento térmico já mostrou ao longo dos anos ser um processo muito eficiente na produção de combustíveis similares aos fósseis, principalmente no que diz respeito ao uso de biomassas triglicélicas (BRIDGWATER, 2012; WIGGERS, 2013; ASOMANING et al., 2014; PERIYASAMY, 2015). O processo de craqueamento térmico consiste na quebra de ligações das cadeias orgânicas, produzindo compostos com massa molar menor. O maior desafio reside na dificuldade de identificar a sequência de formação dos compostos nesta reação, além da ampliação da escala. Uma abordagem que permite solucionar parcialmente este problema é o agrupamento em “*lumps*” de compostos com algumas propriedades químicas semelhantes, tais como número de carbonos presentes nas cadeias (MARTINEZ, ANCHEYTA, 2012; ADAM et al., 2013; MEIER et al., 2015; PERIYASAMY, 2015).

Muitos estudos foram realizados ao longo dos anos tendo resíduos gordurosos como matéria-prima para o craqueamento térmico (MAHER; BRESSLER, 2007; BATHIA; ONG, 2009; BRIDGWATER, 2012; WIGGERS et al. 2013; BISWAS, SHARMA, 2013). Nesta reação, a quebra das moléculas dos triacilgliceróis leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos que, quando conduzida em temperaturas na faixa de 500 °C, produz uma fração líquida (bio-óleo) com propriedades químicas similares às dos combustíveis fósseis.

A obtenção de biocombustíveis com estas propriedades e com bom rendimento provenientes do processo de craqueamento térmico ainda é um desafio, e por isso, foco de vários estudos que vêm sendo realizados atualmente, tanto no Brasil quanto no mundo (MAHER, BRESSLER, 2007; BATHIA, ONG, 2009; ITO et al. 2012).

A fim de viabilizar o craqueamento térmico de triacilgliceróis e tornar possível a ampliação de escala do processo, pretendeu-se com este trabalho constituir um modelo cinético baseado em agrupamentos químicos, que represente as rotas reacionais deste processo. Em estudos anteriores realizados por Frainer (2013), foram propostos modelos cinéticos baseados na formação de “*lumps*” que separavam os produtos obtidos em frações líquidas – leves e pesadas –, fração gasosa e fração

sólida (coque), propondo desta maneira esquemas de reação. Na configuração original do reator, existia apenas um ponto de coleta, ao final da reação, não sendo possível fazer o acompanhamento ao longo do reator. Ou seja, o reator trabalhava como sendo um reator de mistura perfeita CSTR – *Continuous stirred tank reactor*, embora a modelagem cinética o tratasse como sendo um reator de fluxo empistonado – PFR – *Plug Flow Reactor*. A partir da nova configuração, tanto os dados experimentais quanto numéricos são tratados como provenientes de uma análise para reator PFR, o que permite uma reprodutibilidade melhor dos dados cinéticos, e uma aproximação melhor dos parâmetros obtidos.

Na presente proposta, modificou-se o sistema reacional utilizado anteriormente implementando vários pontos de coleta ao longo do reator, para, desta maneira, variar somente a temperatura em que os experimentos foram conduzidos, diminuindo, deste modo, o número de ensaios necessários. Os vários pontos de coleta permitiram a retirada de amostras para identificar os compostos formados em cada tempo de residência, em 6 temperaturas diferentes. Com os novos dados experimentais uma regressão não-linear foi realizada, e além de avaliada a concordância dos modelos propostos com os resultados obtidos, comparou-se as regressões de dados deste estudo com as regressões realizadas pela autora em sua Dissertação de Mestrado, analisando as principais diferenças, e evidenciando as contribuições feitas por este trabalho para o estudo cinético das reações de craqueamento térmico de triacilglicerois.

1.1 MOTIVAÇÃO PELO TEMA

A Universidade Federal de Santa Catarina conta com professores extremamente capacitados e linhas de pesquisa consolidadas, com possibilidade de inovações tecnológicas na área do presente estudo. O Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau, que gentilmente aceitou a parceria para desenvolvimento desta Tese de Doutorado possui uma linha de pesquisa na área de craqueamento térmico de biomassa triglicéridica, tendo conquistado prêmios de relevância científica e tecnológica, publicação de artigos em periódicos de alto fator de impacto, além de pedidos de patentes com seus resultados.

O tema abordado nesta pesquisa se baseia nos trabalhos de Wiggers et al. (2009, 2010 e 2013), Wisniewski Jr. et al. (2010), Zonta (2011), Camillis et al. (2012), Lazzari (2012), Frainer (2013), Torres de Souza (2014), Meier et al. (2015) e teve por objetivo aprofundar os

resultados obtidos pelo grupo até então, visto que a busca por combustíveis advindos de fontes renováveis é cada vez mais evidente, e por conta disto, existe uma necessidade imediata de ampliação de escala que só se torna possível conhecendo-se a cinética das reações que ocorrem no processo de craqueamento térmico.

Conforme destacado no Capítulo 2, a literatura abordando a cinética do craqueamento térmico de triacilgliceróis é escassa, o que demonstra a necessidade da realização de mais estudos sobre este processo, evidenciando, portanto, uma oportunidade de gerar resultados inéditos na área, já que no nível de aprofundamento atingido no presente estudo não se tem nenhum registro na literatura.

Para tanto, uma série de experimentos foi realizada, a fim de se obter dados experimentais para a determinação de modelos cinéticos que possam representar o processo de craqueamento térmico de triacilgliceróis, e desta maneira, contribuir para a inovação científica e tecnológica. É dentro desta perspectiva, portanto, que esta Tese de Doutorado se insere.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a constituição de um modelo cinético com base em agrupamentos químicos – *lumps* – capaz de prever o craqueamento térmico de óleo de soja.

1.2.2 Objetivos específicos

A partir do objetivo geral têm-se os seguintes objetivos específicos:

- obtenção de uma base de dados experimentais para o craqueamento térmico;
- caracterização química dos produtos obtidos na reação;
- constituição de modelos cinéticos para o craqueamento térmico de triacilgliceróis;
- avaliação dos modelos obtidos com base na melhor representação do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção aborda os principais trabalhos encontrados na literatura sobre craqueamento térmico de triacilgliceróis, principais reações sucessivas envolvidas no processo, e cinética química destas reações. Com isto, um levantamento com os principais resultados obtidos até agora foi realizado, identificando as lacunas existentes onde esta Tese de Doutorado se insere, a fim de contribuir com o tema em relevância e ineditismo científico. Além disso, são abordadas demais informações que deram origem a esta Tese de Doutorado.

2.1 A PROBLEMÁTICA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os combustíveis fósseis são resultado da decomposição subterrânea sob elevada pressão de plantas, animais, e toda matéria viva, sendo precisos dois milhões de anos até que esta matéria orgânica origine o carvão, e posteriormente o petróleo e gás natural (IUPAC, 2015).

De acordo com Ekener-Petersen et al. (2014), reduzir o uso de combustíveis fósseis é uma meta, uma vez que a combustão dos combustíveis fósseis produz gases, principalmente o dióxido de carbono, que aumentam o efeito de estufa e por consequência agravam o aquecimento global e desastres ambientais que lhe estão associados.

São diversos os estudos que vêm sendo realizados na intenção de desenvolver processos alternativos de produção de combustíveis, utilizando recursos energéticos alternativos e renováveis, como a água, o vento, as ondas do mar, a energia solar, e principalmente energia da biomassa. A utilização das energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis é um caminho viável e vantajoso, pois as energias renováveis podem apresentar menor impacto ambiental, sem afetar o balanço térmico ou composição atmosférica do planeta.

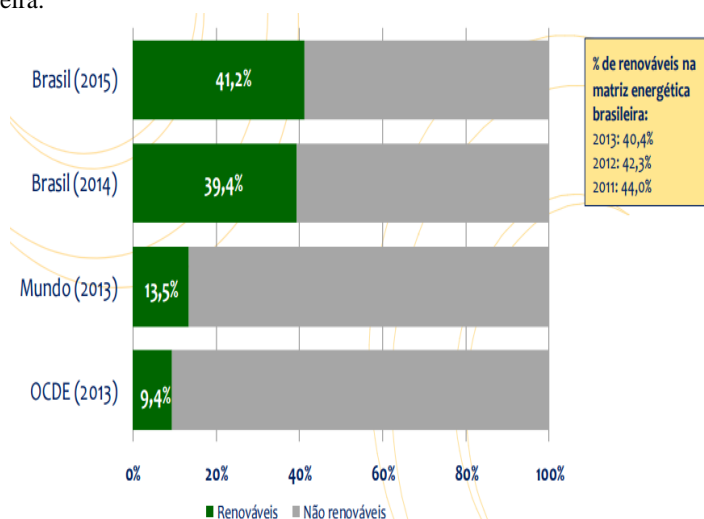
O uso de fontes limpas e renováveis de energia é muito importante para combater o aquecimento global. O fator crítico é a emissão de gases poluentes, que tem na queima de combustíveis fósseis uma grande participação. Por isso, é necessário que os países industrializados diminuam o uso de fontes poluentes como o carvão e o petróleo de suas matrizes energéticas (SPEIRS et al., 2015; SU et al. 2015).

O planeta entra em uma nova época climática, onde até 2099 a temperatura global poderá sofrer um aumento de até 6 °C, implicando no derretimento de grandes massas de gelo e aumento dos níveis dos

oceanos (IPCC, 2015). É neste contexto que as energias renováveis são inseridas e ganham importância, (EKENER-PETERSEN et al., 2014).

No Brasil já se observam mudanças significativas com relação à utilização dos recursos renováveis no país. "Em 2015, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequeno crescimento devido particularmente à queda da oferta interna de petróleo e derivados (7,2%)" (BEN, 2016, p. 13).

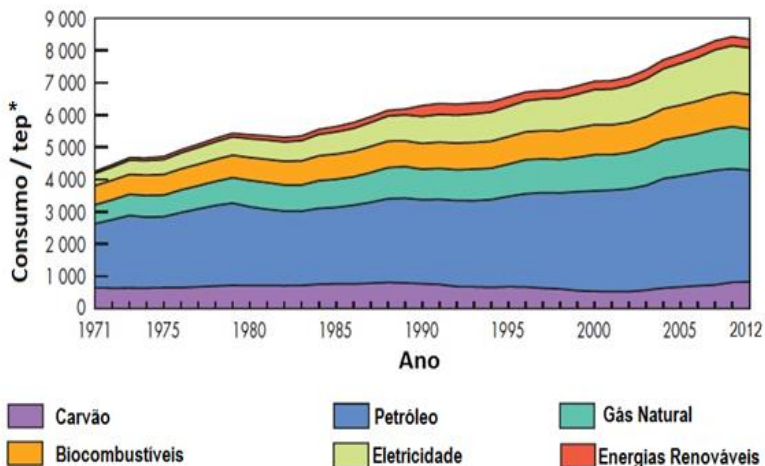
Figura 1 – Participação de Combustíveis Renováveis na Matriz Energética Brasileira.



Fonte: BEN (2016).

Como pode ser visualizado na Figura 2, apesar do uso de combustíveis renováveis ter apresentado aumento ao longo dos anos, a utilização do petróleo e seus derivados além de aumentar manteve-se massivamente acima das outras. Vários motivos justificam esta predominância, sendo o econômico o principal deles.

Figura 2 – Consumo energético Mundial de 1971 A 2012.



Fonte: International Energy Agency (2015).

(*) tep: tonelada equivalente de petróleo

Muitos processos podem ser empregados para a obtenção de combustíveis renováveis a partir de biomassa, sendo craqueamento térmico o foco deste estudo.

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS – O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO COMO ALTERNATIVA DE PRODUÇÃO

Os biocombustíveis líquidos comercializados atualmente são oriundos de vegetais como cereais, beterrabas açucareiras e das plantas oleaginosas. Os mais utilizados são o biodiesel, fabricado a partir de soja ou de canola, o bioetanol, produzido à base de milho, beterraba e cana-de-açúcar e os óleos vegetais puros (PORTAL ENERGIA, 2015).

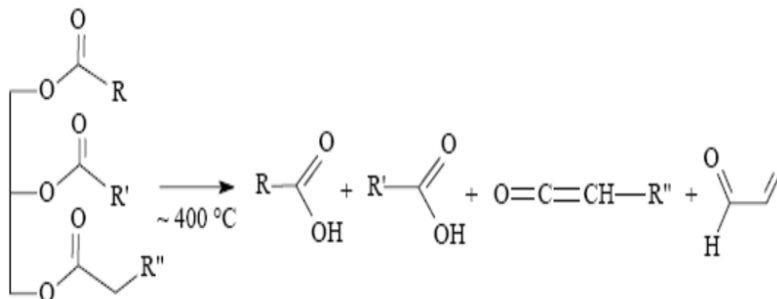
Além de permitirem reduzir a dependência energética em relação aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são produzidos a partir de plantas que absorvem CO₂, um dos principais responsáveis pelo aquecimento global. Em março de 2007, os Estados-Membros da UE determinaram o uso até 2020 de pelo menos 10% de biocombustíveis, nos combustíveis utilizados no setor dos transportes, (PORTAL ENERGIA, 2015).

O craqueamento térmico ou pirólise entra neste cenário como uma tecnologia em franca expansão na produção de produtos de interesse econômico e na redução do volume de resíduos tratados

inadequadamente. Embora seja um processo conhecido há algumas décadas, em especial na indústria do petróleo (usado no craqueamento térmico do xisto e de frações pesadas de óleo, pela Petrobras) ganhou destaque nas pesquisas em universidades utilizando resíduos na década de 1990 e foi impulsionada nos anos 2010 (ITO et al., 2012; LUO, et al. 2010; BISWAS; SHARMA, 2013; WIGGERS et al. 2013, MEIER et al., 2015).

O craqueamento térmico dos triacilgliceróis caracteriza-se pela degradação da matéria-prima em temperaturas próximas de 500 °C, onde as ligações químicas dos triacilgliceróis se rompem, formando moléculas menores, com características físico-químicas semelhantes às dos combustíveis fósseis, conforme reação global apresentada na Figura 3. Neste processo, duas etapas consecutivas e distintas ocorrem. Na etapa inicial, craqueamento primário, ocorre a formação de ácidos carboxílicos, obtidos pelo rompimento de ligações de carbono e oxigênio, entre a parte glicerídea e o resto da cadeia carbônica do triacilglicerol (JARDINE; BARROS, 2016).

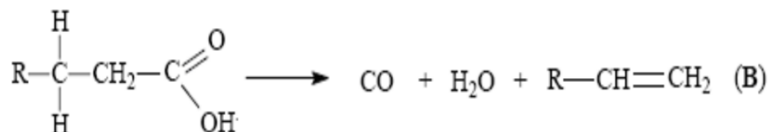
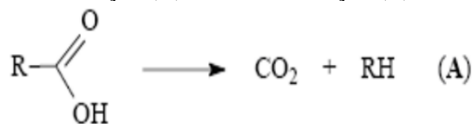
Figura 3 – Reação Global para o craqueamento térmico primário de triacilgliceróis.



Fonte: JARDINE; BARROS (2016).

Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados. Este processo pode acontecer através de duas rotas: a descarboxilação e a descarbonilação, conforme Figura 4. Os dois processos ocorrem simultaneamente durante o processo de pirólise. Na descarboxilação são formados dióxido de carbono e alcanos lineares, enquanto que na descarbonilação formam-se monóxido de carbono, água e alcenos terminais (JARDINE; BARROS, 2016).

Figura 4 – Reações do craqueamento secundário de triacilglicerois: descarboxilação (A) e descarbonilação (B).



Fonte: JARDINE; BARROS (2016).

De acordo com Camillis et al. (2012), no processo de pirólise, os condensados orgânicos diminuem com o aumento da temperatura devido às reações de craqueamento, que resultam na formação de produtos orgânicos de baixa massa molar. Em altas temperaturas, estes produtos são convertidos em CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 , e, portanto, a produção de gás aumenta com a temperatura. Segundo Rulkens (2008), uma parte dos produtos sólidos, líquidos e gasosos do processo pirolítico podem ser incinerados e usados como energia de aquecimento para o processo de pirólise, dependendo das condições de operação e do sistema utilizados para o processo.

O craqueamento térmico de triacilglicerois gera, além das fases gasosa e sólida (coque), um bio-óleo que pode ser utilizado como combustível alternativo (e que é o foco de obtenção no presente estudo). Esse bio-óleo possui uma composição complexa, com várias classes químicas (IDEM et al., 1996; SADRAMELI, 2015; SEIFI, 2016). Ele é resultado da degradação da biomassa através do calor, e possui propriedades bem características, como coloração e odor e possui alto poder calorífico (LUO et al., 2010). Mas, para ser utilizado como biocombustível, ele deve ainda ser fracionado a fim de se obter combustíveis na faixa da gasolina e do diesel.

Sabe-se que o tempo de residência e a temperatura de reação influenciam diretamente na formação dos produtos. Com temperaturas altas e longos tempos de residência, têm-se favorecida a formação de gases (IDEM et al. (1996). A pirólise realizada à baixa temperatura e longos tempos de residência (chamada de pirólise lenta) favorece a formação de produtos como o coque. Já a pirólise realizada a temperaturas moderadas e breves tempos de residência (chamada de

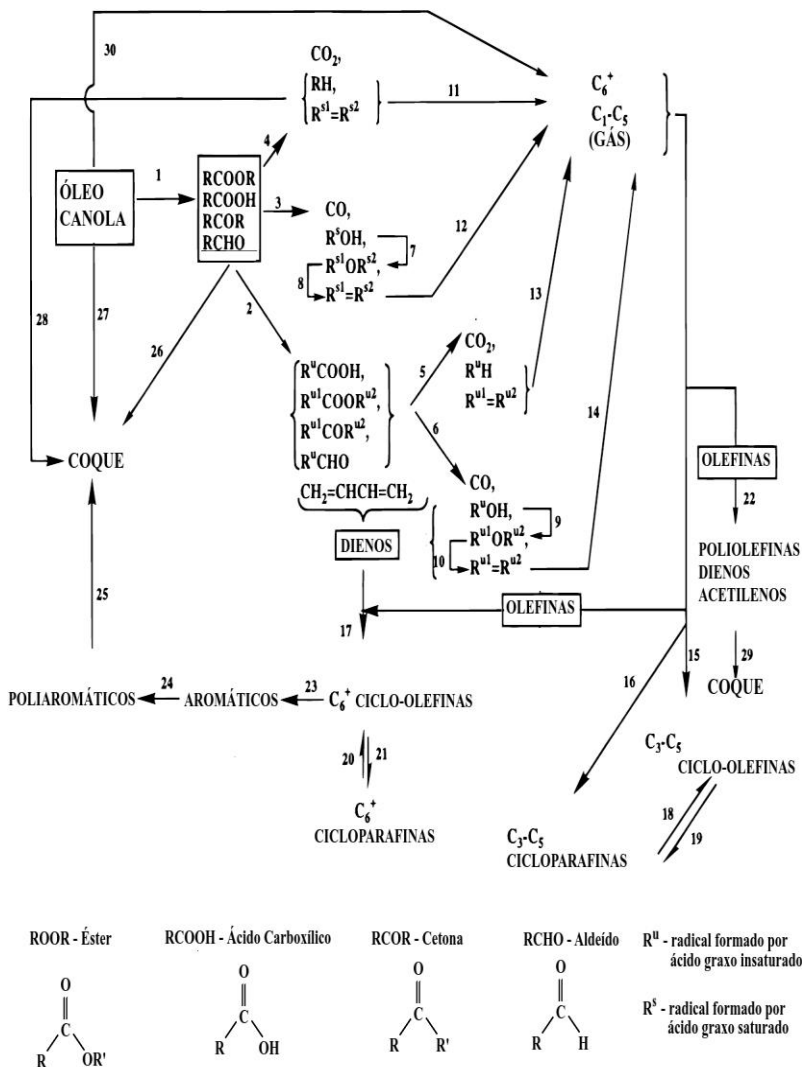
pirólise rápida) favorece a formação de produtos líquidos (AGIRRE et al. 2013; BOTTON, et al. 2016). Quando o interesse reside na obtenção de biocombustíveis, o processo de pirólise rápida é geralmente empregado, já que os estudos relatados na bibliografia apontam para um maior rendimento de bio-óleo neste processo.

A pirólise rápida converte biomassa em frações gasosas, líquidas e sólidas no reator, com maior rendimento em líquido. Após a condensação dos vapores gerados (exceto pelos gases não condensáveis, que são liberados) obtém-se o bio-óleo. As características químicas deste bio-óleo vão ser diretamente dependentes da matéria-prima utilizada para a sua obtenção.

No craqueamento térmico, muitas reações ocorrem simultaneamente, e muitos compostos são formados. Identificar o mecanismo reacional e os compostos obtidos é um trabalho complexo, e por conta disto, vários autores em seus estudos determinam esquemas de reação que representem de maneira satisfatória, o processo de craqueamento térmico.

Idem e colaboradores (1996) propuseram um esquema reacional simplificado do craqueamento térmico de óleo de canola que pode ser visualizado na Figura 5. Este esquema pode ser aplicado genericamente para uma ampla classe de biomassas triglicéricas, visto que a composição em termos de quantidade de carbonos e propriedades físico-químicas geralmente é semelhante.

Figura 5 – Esquema reacional para o craqueamento térmico de óleo de canola.



Fonte: Adaptado de Idem et al. (1996).

De uma maneira geral, quanto maior a temperatura de reação, maior a conversão da biomassa e maior a fração gasosa produzida. Neste processo, as reações de descarbonilação, descarboxilação, quebra das

ligações C–C e eliminação da molécula de eteno são extremamente endotérmicas (DEMIRBAS, 2009).

Com o intuito de compreender melhor a dinâmica que envolve o processo de craqueamento térmico, e a fim de possibilitar sua ampliação de escala, são investigados modelos cinéticos que representem este tipo de reação. Estes estudos tiveram início no processamento de petróleo, e também com uso de biomassa lignocelulósica, sendo posteriormente explorado o uso de biomassa triglicéridica como matriz para o craqueamento térmico – este último cenário ainda carente de estudos aprofundados – evidenciando a oportunidade de investigação científica inédita, onde esta Tese de Doutorado se insere. Uma revisão acerca da modelagem cinética é feita a seguir.

2.3 MODELAGEM CINÉTICA E ABORDAGEM DE AGRUPAMENTO DE COMPOSTOS – *LUMP* – DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE TRIACILGLICÉRIOS

O processo de craqueamento térmico envolve várias reações simultâneas para cada espécie química presente. Desta maneira, os modelos matemáticos para estas reações acabam por vezes envolvendo muitas variáveis para descrever a evolução das concentrações das espécies químicas ao longo do tempo. Uma estratégia que pode ser aplicada aos estudos com o objetivo de reduzir estas variáveis é o *lumping* (agrupamento de espécies químicas), que consiste em agrupar variáveis segundo uma função linear ou não-linear.

O modelo cinético que se deseja propor para a reação de craqueamento térmico deve levar em consideração o tipo de matéria-prima utilizada, e condições operacionais experimentais, como: taxa de alimentação, taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura do reator enquanto isotérmico e a configuração do reator, sendo o modelo cinético uma função destas condições operacionais e propriedades. Um modelo adequado que permite a predição destas frações é útil para o projeto construtivo dos equipamentos e para a otimização do processo e condições operacionais da planta (RADMANESH et al., 2006).

Esta metodologia é conveniente quando o número de espécies envolvidas é muito grande, e estas espécies podem ser caracterizadas por propriedades passíveis de serem medidas em todo o processo, como por exemplo, a concentração dos produtos formados, que pode ser identificada através de cromatografia. Ao aplicar o método de formação de *lumps*, um grande sistema de reações múltiplas e sucessivas pode ser reduzido a um modelo simples e mais maleável (ADAM, et al., 2012).

A cinética da reação de craqueamento térmico é estudada levando em consideração as frações de reagentes consumidos e de produtos obtidos. Quanto maior o número de *lumps* empregado, mais representação terá o modelo. Geralmente, cada *lump* do modelo cinético descreve uma fração de hidrocarbonetos distinta resultante da reação de craqueamento térmico e de seu mecanismo cinético particular (ADAM et al., 2012).

Várias dificuldades são encontradas no caminho. A primeira reside na quantificação dos produtos do craqueamento. O fechamento dos balanços de massa se torna imprescindível para o desenvolvimento dos modelos. Modelos que incluam as frações sólidas, líquidas e gasosas são considerados adequados para qualquer estudo do craqueamento térmico, pois fornecem informações da reação e seus parâmetros correspondentes, da eficiência do processo e geração de produtos. O tipo de reação ou das várias reações envolvidas na abordagem do processo irá determinar, através da aplicabilidade e verificação experimental, a validade do modelo. Modelos simples com reduzido número de *lumps* (3 a 5) facilitam a análise numérica para determinação dos parâmetros relevantes da reação, entretanto, não se aproximam tanto da realidade pois trabalham superficialmente os dados, não sendo possível, desta maneira, identificar possíveis rotas reacionais. O ideal é trabalhar com maior número de *lumps*, baseados nos agrupamentos químicos formados ao longo da reação, pois desta maneira rotas reacionais podem ser propostas para as reações sucessivas que ocorrem no processo de craqueamento térmico.

Para destacar a relevância deste estudo e a importância do conhecimento da cinética dos processos de craqueamento térmico, um aprofundamento bibliográfico foi realizado para levantar a quantidade de trabalhos sendo realizados nesta área, e avaliar qual seria a contribuição científica do presente estudo para a área de craqueamento térmico de biomassa triglicéridica.

Identificou-se que os principais autores que trabalham com modelagem cinética de abordagem em *lumps* direcionam seus estudos para o craqueamento térmico e catalítico (este último com mais frequência) de resíduos e derivados de processos petroquímicos (WEI; KUO (1969); WEEKMANN; NACE (1970); LEE et al. (1989); ALI; ROHANI (1995); BELOHAV et al. (2003); SINGH et al. (2005); RADMANESH et al. (2008); EBRAHIMI et al. (2008); GHASSABZADEH (2009); JIA et al. (2009); MARTINEZ; ANCHEYTA, (2012); YANG et al. (2012), ALHUMAIDAN et al. (2012); LIU et al. (2012)). Além disso, são encontrados estudos também

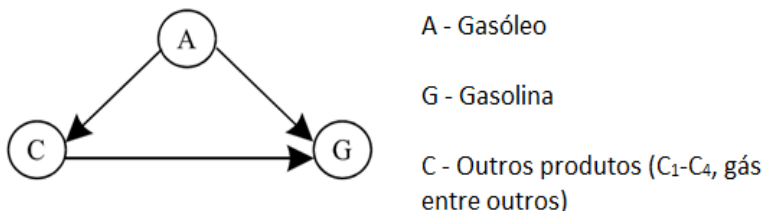
no campo do craqueamento térmico de biomassa celulósica e lignocelulósica (RADMANESH et al. (2006); SADHUKAN (2009); KIM et al. (2010); BLONDEAU; JEANMART (2012); CHOI et al. (2012); LIU et al. (2012); LIU et al. (2013); XU et al. (2016)).

Alguns dos estudos mais relevantes serão detalhados a seguir.

2.3.1 Estudos na área petroquímica

Weekman (1968) foi um dos precursores neste tipo de estudo. Em seu trabalho, o autor propôs um modelo cinético para representar de uma maneira mais simplificada o craqueamento catalítico de gasóleo. Neste esquema, o autor agrupou gás, coque, dentre outros produtos, devido à dificuldade de identificar estes compostos. Tal esquema pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 – Modelo de 3 *lumps*.

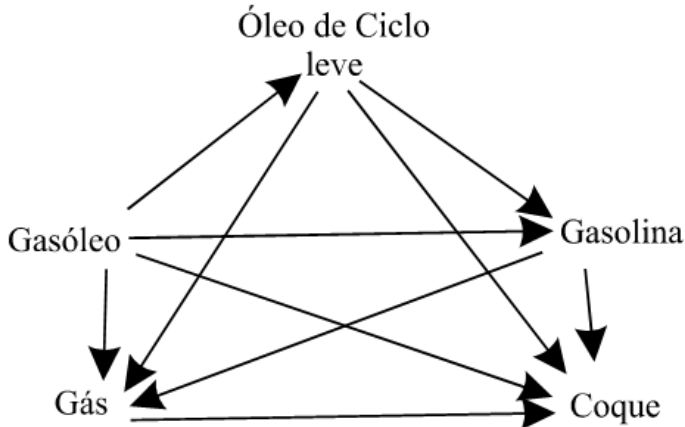


Fonte: Adaptado de Weekman (1968).

O autor obteve bons resultados, principalmente porque seu interesse era a conversão de gasóleo em gasolina, não importando para o autor, no presente estudo, compreender a formação de outros compostos que não este.

Modelos complexos com mais de 10 *lumps* já foram empregados, pois consideram mais agrupamentos químicos para determinar a cinética da reação, garantindo assim, resultados mais condizentes com a realidade física. A Figura 7 ilustra um modelo de 10 *lumps*, proposto por Jacob et al. (1976). Nesse modelo, o gasóleo não é mais considerado como um único lump, e sim constituído por 4 *lumps*, separando os grupos em leves e pesados. Com isto, a caracterização da matéria-prima é feita com base na fração molar de cada agrupamento, e não através das constantes cinéticas de cada tipo de carga. Porém, todos os modelos aplicados neste tipo de análise são suscetíveis à mudança de

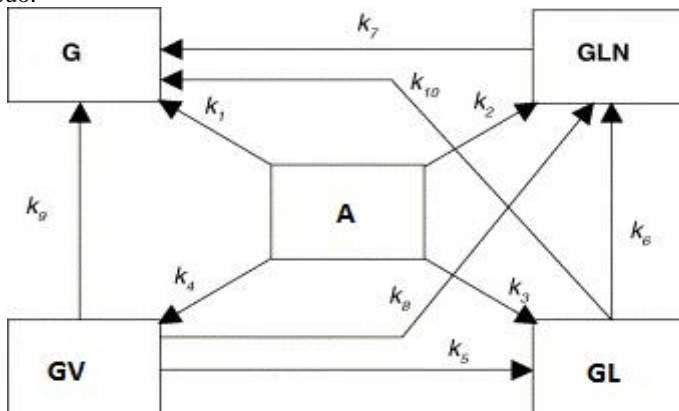
Figura 8 – Modelo de 5 lumps.



Fonte: Adaptado de Pitault et al. (1994).

Singh et al. (2005) fez a proposta de um modelo de cinco *lumps* para o craqueamento térmico de resíduos de vácuo, que pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Modelo cinco lumps para o craqueamento térmico de resíduo de vácuo.



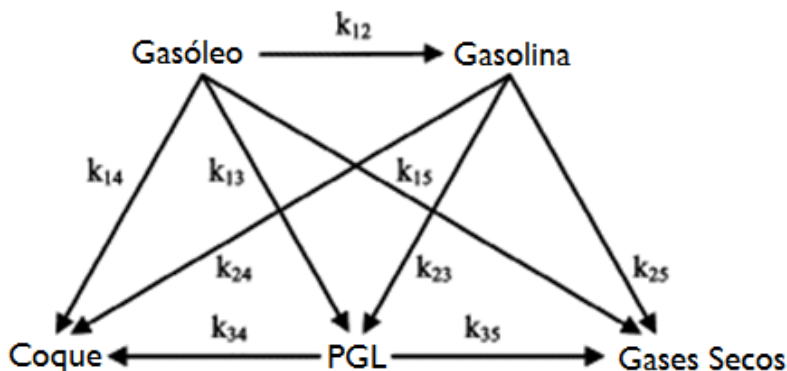
Fonte: Adaptado de SINGH et al. (2005).

Neste modelo, “A” representa a alimentação de resíduo de vácuo, produzindo gás (G), gasolina (GLN), gasóleo leve (GL) e gasóleo de vácuo (GV). Os autores determinaram, através dos resultados

obtidos, que nas temperaturas e pressões utilizadas no experimento este modelo com cinco *lumps* pode ser aplicado com uma boa precisão, e que todos os *lumps* exibiram cinéticas de primeira ordem.

Bollas et al. (2007) desenvolveu um modelo cinético de cinco *lumps* com desativação seletiva do catalisador para a predição da seletividade do produto no processo de craqueamento catalítico, que pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema de cinco *lumps* da reação examinada.

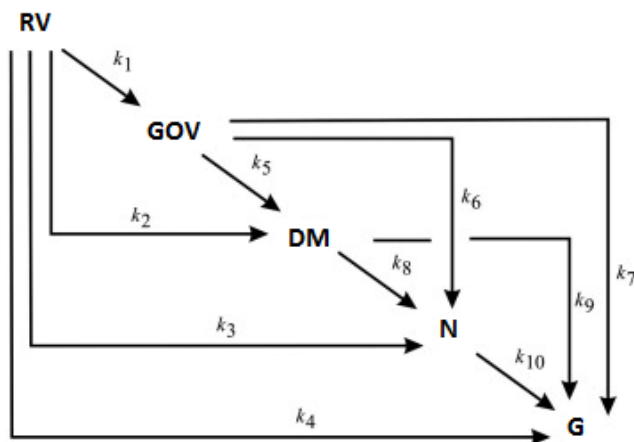


Fonte: adaptado de Bollas et al. (2007).

As reações envolveram cinco *lumps* gerais (gasóleo, gasolina, coque, produtos gasosos liquefeitos (PGL) e gases secos) para simular as reações de craqueamento e prever a conversão de gasóleo e a distribuição dos produtos. Os caminhos de desativação do catalisador foram estudados e foi adotado um modelo de desativação seletiva para melhorar as predições. Os dados experimentais foram obtidos num reator do tipo PFR.

Martinez e Ancheyta (2012) propuseram um modelo de cinco *lumps* para o hidrocraqueamento do óleo bruto de petróleo num reator CSTR envolvendo a desativação rápida do catalisador. O modelo conta com 10 constantes de taxa de reação, e separa os *lumps* por faixa de temperatura de ebulição, conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Mecanismo de cinco lumps para o hidrocraqueamento de óleo bruto.

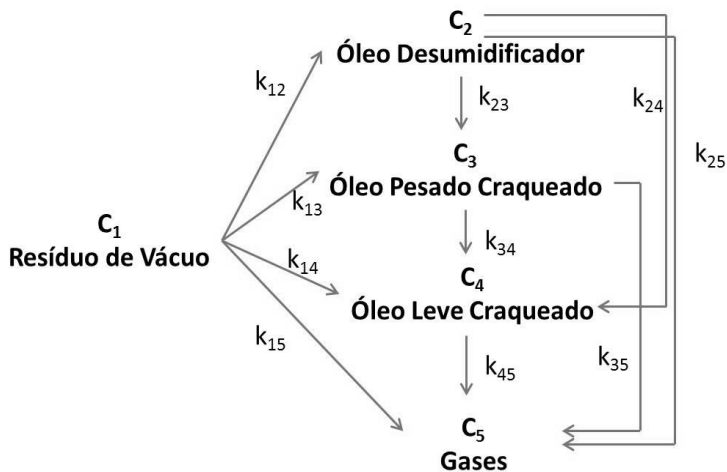


Fonte: Adaptado de: Martínez e Ancheyta (2012).

Os autores classificam os *lumps* em: resíduo de vácuo não convertido (RV – 538°C+), gasóleo de vácuo (GOV – 343-538°C), destilados médios (DM – 204-343°C), nafta (N – IBP – 204°C) e gases (G). Os resultados obtidos evidenciaram que no hidrocraqueamento de resíduo de vácuo, o gasóleo de vácuo e os destilados médios exibiram uma maior seletividade para os *lumps* mais pesados conforme o aumento de temperatura. A composição dos produtos previstos teve boa concordância com os valores experimentais, com um erro médio absoluto menor que 5%.

AlHumaidan et al. (2013) estudaram a cinética de craqueamento térmico dos resíduos de vácuo no processo Eureka. O modelo cinético desenvolvido neste estudo era composto de 5 *lumps* em três temperaturas (400, 415 e 430°C) e três tempos de reação (30, 50 e 60 min). O modelo cinético proposto pelos autores pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 – Modelo cinético de 5 lumps para o craqueamento de resíduos de vácuo do processo Eureka

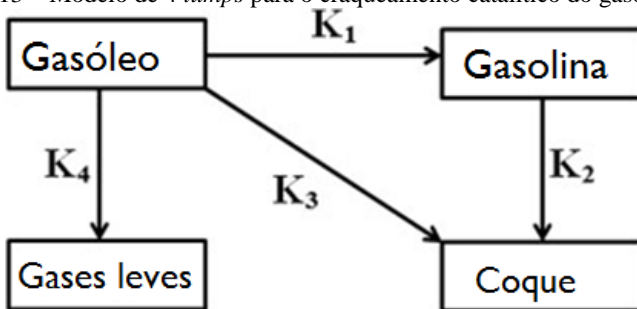


Fonte: Adaptado de AlHumaidan et al (2013).

O modelo cinético proposto pelos autores é composto de 10 constantes cinéticas e 5 *lumps*: dos produtos do craqueamento e do resíduo de vácuo não convertido. A análise dos resultados mostrou que o craqueamento térmico dos resíduos de vácuo segue uma reação de 1ª ordem. O modelo proposto determinou os parâmetros cinéticos para o craqueamento térmico de diferentes matérias-primas residuais e forneceu um bom ajuste com os dados experimentais.

Ahsan (2013) simulou o rendimento em gasolina do craqueamento catalítico do gasóleo, utilizando um mecanismo cinético de quatro *lumps* de reações em série e paralelo, de acordo com a Figura 13.

Figura 13 – Modelo de 4 *lumps* para o craqueamento catalítico do gasóleo.

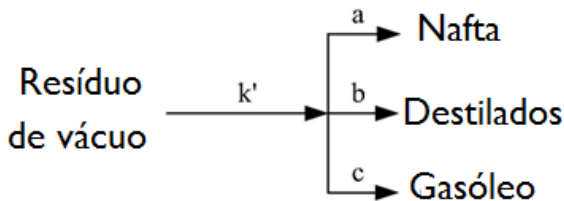


Fonte: adaptado de Ahsan (2013).

Este modelo considera as reações sucessivas de formação de gases leves, gasolina e coque a partir do gasóleo, sendo que a gasolina também é responsável pela formação de coque na reação, enquanto o gás leve produzido na reação não se decompõe em nenhuma outra fração. Os dados obtidos permitiram concluir que o catalisador favorece a quebra dos hidrocarbonetos mais pesados, e que os dados experimentais e numéricos obtidos neste estudo mostraram uma boa concordância com os resultados encontrados na literatura explorada pelo autor.

Rueda-Velasquéz e Gray (2017) realizaram o craqueamento térmico de resíduo de vácuo, com o objetivo de diminuir a viscosidade deste fluido, a fim de transportá-lo através de tubulações com mais facilidade. Para tanto, utilizaram como representação da reação um modelo cinético simples, conforme a Figura 14, que embora superficial, representou adequadamente esta reação para o estudo proposto.

Figura 14 – Representação esquemática de um modelo cinético simples



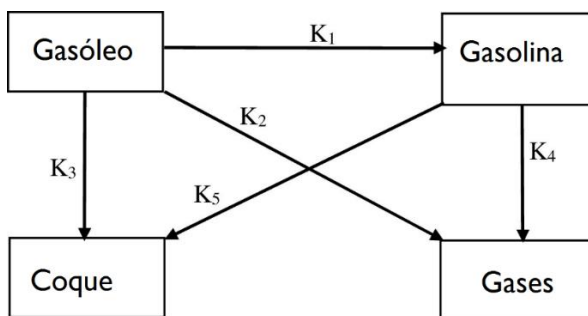
Fonte: adaptado de Rueda-Velásquez e Gray (2017).

Os resultados indicaram que as frações de resíduo de vácuo (>524 °C) sofrem transformações químicas que alteram suas propriedades de fluido. Ao usar fatores de ajuste dependentes da

conversão, conseguiu-se estimar as viscosidades em diferentes temperaturas com desvios médios absolutos inferiores a 25%.

Na mesma linha de Ahsan (2013), John, Patel e Mujtaba (2017) estudaram a modelagem e simulação de um reator industrial utilizando um modelo cinético de quatro *lumps* para o craqueamento catalítico de gasóleo, como pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15 – Modelo de 4 *lumps* para o craqueamento do gasóleo.



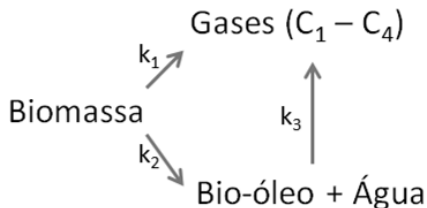
Fonte: adaptado de John, Patel e Mujtaba (2017).

O objetivo dos autores era avaliar o quanto a mudança do diâmetro do reator influenciava na obtenção dos produtos da reação. O modelo proposto pelos autores é amplamente utilizado e o mais aceitável para obtenção das frações em refinaria, e se baseia nos estudos pioneiros como os realizados por Weekman e Nace (1970), Lee et al. (1989) e Ali e Rohani (1997). Os autores concluíram, ao final do estudo, que o aumento do diâmetro dos reatores resultou em maior rendimento de gases, apesar de exigir uma quantidade maior de catalisador.

2.3.2 Trabalhos envolvendo craqueamento térmico de biomassa celulósica

Kim et al. (2010) estudaram a cinética de craqueamento térmico de pinheiros coreanos e as características de sua decomposição. Os autores propuseram um modelo cinético de 3 *lumps* para a reação, onde a biomassa é convertida em gás e bio-óleo e água, com esta última fração formando gases também, conforme esquema da Figura 16.

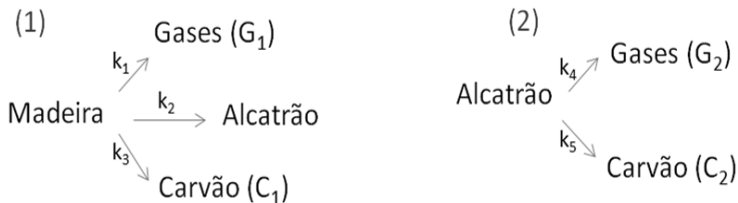
Figura 16– Mecanismo de pirólise de pinheiros.



Fonte: Adaptado de: Kim et al. (2010).

Sadhukhan et al. (2011) desenvolveram um modelo matemático transiente para o craqueamento térmico de cavacos de madeira. Os autores realizaram estudos de simulação para analisar o efeito de temperatura e volume/tamanho das partículas sobre o tempo total de craqueamento e produção final de carvão. O modelo cinético proposto leva em consideração reações primárias e secundárias, conforme esquema reacional da Figura 17.

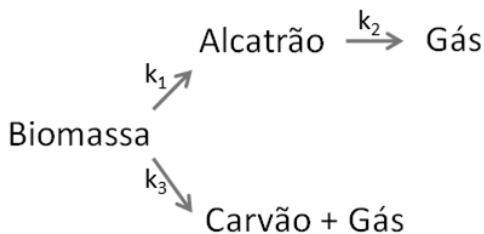
Figura 17 – Esquemas reacionais da pirólise de madeira.



Fonte: Adaptado de: Sadhukhan et al. (2011).

Ngo et al. (2011) estudaram o craqueamento térmico rápido da torta de dendê em com a intenção de avaliar a composição dos produtos e propor um modelo cinético. Neste estudo, os produtos foram agrupados em *lumps*, de acordo com a fase de cada fração. O esquema reacional pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 – Esquema reacional da pirólise rápida de torta de dendê.



Fonte: Adaptado de Ngo et al (2011).

Os autores concluíram que os resultados encontrados foram condizentes com o esperado e também com o que já constava na literatura acerca de craqueamento térmico de resíduos lignocelulósicos.

Pode-se concluir, até aqui, que a escolha do modelo depende dos objetivos e das ferramentas e técnicas de quantificação das quais se dispõe. Além disso, percebe-se que a maioria das aplicações é realmente na indústria petroquímica, já que o próprio craqueamento térmico é um processo oriundo das indústrias de petróleo e foi aplicado em outras áreas de estudo ao longo do tempo.

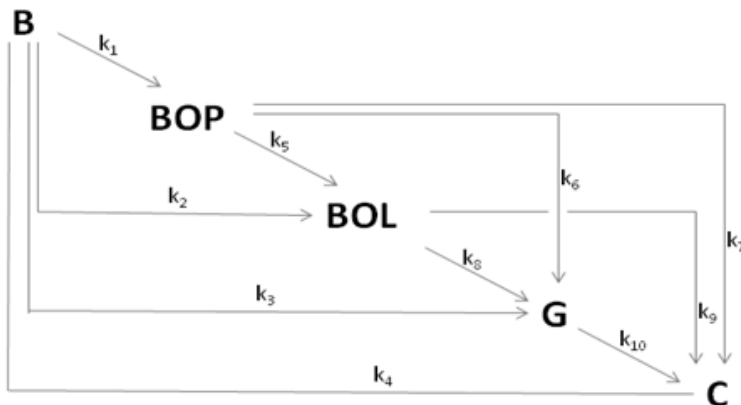
2.3.3 Craqueamento térmico de biomassa triglicéica

Até o presente momento, de acordo com a literatura estudada, três trabalhos foram desenvolvidos na área de modelagem cinética do craqueamento térmico de biomassa triglicéica, e utilizam de abordagem *lump* para obtenção dos parâmetros cinéticos. Um destes trabalhos foi a Dissertação de Mestrado da autora (FRAINER, 2013).

Os trabalhos que aprofundam os estudos sobre uso de biomassa triglicéica como matéria-prima de craqueamento geralmente utilizam outros métodos, como hidrocraqueamento ou craqueamento catalítico (OOI et al. (2004); XU et al. (2012); ADAM et al. (2012); ISHIHARA et al. (2015); GRECCO et al. (2016); CHANG et al. (2016)), e direcionam seus estudos principalmente para a caracterização química dos produtos obtidos (IDEM et al. (1996); WISNIEWSKI JR. et al. (2010); MAHER; BRESSLER, 2007; BATHIA, ONG, 2009; ITO et al. 2012; SHIRAZI, et al. 2016; KRAIEM et al. (2016)), e estudo de rotas reacionais, e o fazem através de equipamentos em escala reduzida de laboratório, não tendo como principal objetivo, portanto, viabilizar a produção industrial, mas sim, aprofundar a caracterização química das frações geradas.

Frainer (2013) propôs um modelo cinético para a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura, com base em agrupamentos de compostos. O mecanismo proposto foi baseado nos estudos de Martinez e Ancheyta (2012), e apresenta cinco *lumps* com 10 constantes e pode ser visualizado na Figura 19.

Figura 19 – Mecanismo cinético em série-paralelo para a reação de craqueamento térmico do óleo de fritura.

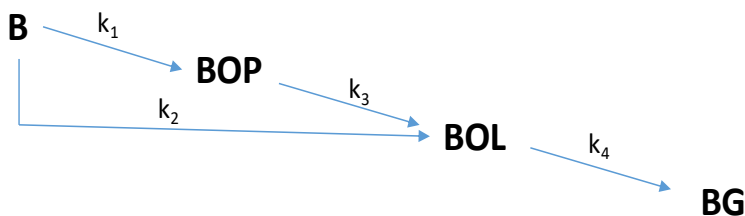


Fonte: Frainer (2013).

Sendo B a biomassa alimentada no reator; BOP a fração de bio-óleo pesado, BOL a fração de bio-óleo leve, G a fração de gás, e C a fração de coque gerado no processo. Este mecanismo representou satisfatoriamente o processo, pois a divisão da fração líquida em bio-óleo leve e bio-óleo pesado permitiu uma melhor aproximação entre os dados preditos e os experimentais.

Meier et al. (2015) realizaram um estudo do craqueamento térmico de resíduos gordurosos, utilizando óleo de fritura como matéria-prima, objetivando a determinação de um modelo cinético para esta reação. O modelo cinético proposto pelo autor foi obtido a partir de um modelo unidimensional em regime estacionário e isotérmico, ou seja, as variações nas concentrações de produtos e reagentes se dão apenas no sentido axial do escoamento, caracterizando o reator utilizado como um PFR, e não há gradientes de temperatura influentes durante a reação. O autor propôs um modelo cinético com 4 *lumps*. O esquema do modelo proposto pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20 – Mecanismo cinético proposto para a reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis.

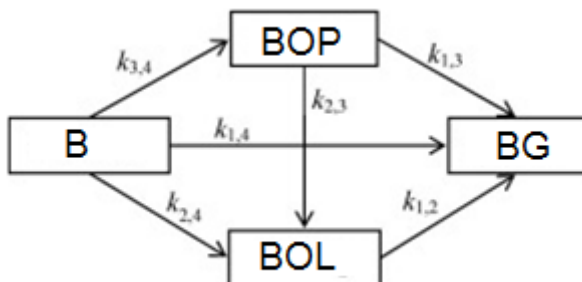


Fonte: Meier et al. (2015).

O mecanismo cinético proposto neste trabalho para a reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis leva em consideração reações paralelas e/ou sucessivas. As reações são consideradas como de 1ª ordem, ou seja, a ordem da reação não é avaliada neste momento. O primeiro caminho pressuposto é uma reação sucessiva, a conversão da biomassa (B) em bio-óleo leve (BOL) (k_2) e a conversão deste bio-óleo leve em gases não condensáveis (BG) (k_4). Compete com este mecanismo uma reação paralela, a conversão de biomassa em bio-óleo pesado (BOP) (k_1). Este mecanismo reacional pode dar continuidade na conversão de bio-óleo pesado (BOP) em bio-óleo leve (BOL) (k_3) e, novamente, conversão de bio-óleo leve em gases não condensáveis (BG) (k_4). Neste estudo, o autor concluiu que o modelo cinético proposto de 4 *lumps* apresentou boa concordância com os resultados experimentais, descrevendo as rotas reacionais do processo de craqueamento térmico de resíduos gordurosos. Este mecanismo não leva em conta a produção de coque no processo.

Baseado no trabalho de Meier et al. (2015), Periyasamy (2015) desenvolveu um modelo cinético para o craqueamento térmico do óleo de fritura utilizando também uma abordagem *lump*. A Figura 21 permite visualizar o modelo cinético proposto por este ele.

Figura 21 – Mecanismo cinético proposto para a reação de craqueamento térmico de triacilglicerois.



Fonte: Periyasamy (2015).

Periyasamy propôs um modelo de 4 *lumps* que leva em consideração reações paralelas e/ou sucessivas. As reações são consideradas como de 1ª ordem e o primeiro caminho proposto é uma reação sucessiva, a conversão da biomassa (B) em bio-óleo pesado (BOP) ($k_{3,4}$) e a conversão deste bio-óleo pesado em gases não condensáveis (BG) ($k_{1,3}$). O segundo caminho pressuposto é também uma reação em série, com a conversão da biomassa (B) em bio-óleo leve (BOL) ($k_{2,4}$) e a conversão deste bio-óleo leve em gases não condensáveis (BG) ($k_{1,2}$). Competem com este mecanismo uma reação paralela, a conversão de biomassa em gases não condensáveis (BG) ($k_{1,4}$). Este mecanismo reacional pode dar continuidade na conversão de bio-óleo pesado (BOP) em bio-óleo leve (BOL) ($k_{2,3}$).

Assim como no trabalho conduzido por Meier et al. (2015), a equação de Arrhenius foi considerada para determinar a dependência das constantes cinéticas com a temperatura de reação. A energia de ativação das reações foi estimada através de otimização híbrida e revelou que as três reações paralelas são dominantes para a conversão da biomassa em bio-óleo leve, pesado e gases não condensáveis. Além disso, o modelo cinético proposto pelo autor apresentou boa concordância com os dados experimentais de Meier (2015).

2.4 CONSIDERAÇÕES

Mais importante do que observar o número de *lumps* que compõem um modelo cinético é verificar se os *lumps* são construídos de tal forma a serem capazes de captar com boa precisão a formação dos produtos de interesse na reação.

De acordo com o levantamento bibliográfico acerca de trabalhos na área de modelagem cinética, conclui-se que a definição de um modelo cinético adequado é fundamental para estudos de simulação, ampliação de escala, otimização, etc. É importante também avaliar o tipo de reação envolvida (paralela ou sucessiva), ordem da reação e o número de *lumps* para as espécies químicas presentes nos produtos (*lumps* do modelo cinético).

Os estudos realizados ao longo dos anos apontam que a temperatura empregada no processo de craqueamento térmico e o tempo de residência são as variáveis operacionais mais importantes para a reação, e devem, por isso, ser o foco dos estudos sobre este tema.

A determinação de modelos cinéticos para o processo de craqueamento térmico é necessária para o desenvolvimento de abordagens experimentais baseadas em simulações numéricas, possibilitando assim estudos sobre a ampliação de escala do processo.

O levantamento bibliográfico realizado deixou evidente que ainda são escassos os modelos cinéticos para o craqueamento térmico de biomassa triglicéridica, e, portanto, uma oportunidade de investigação científica surge, sendo a partir desta lacuna que o presente trabalho foi desenvolvido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente projeto foi desenvolvido no laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau em parceria com o Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

De acordo com os objetivos da pesquisa, as etapas necessárias envolveram inicialmente a alteração do reator de craqueamento térmico, de modo que se tivessem vários pontos de coleta de produtos, facilitando o entendimento das reações simultâneas que ocorrem ao longo do comprimento do reator. Em sequência foram realizados os experimentos de craqueamento térmico para obtenção de um bio-óleo proveniente do óleo de soja, com potencial para ser utilizado como combustível.

Para isto, foi elaborado um planejamento de execução de experimentos que envolveram a caracterização química de matéria-prima e produtos, especialmente a cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-MS), determinação dos rendimentos e fechamento dos balanços de massa. Com estes dados em mãos, foi feito o tratamento de dados necessário e constituição dos modelos cinéticos com base nos agrupamentos químicos identificados na cromatografia. A partir disto, foi realizada a regressão dos dados experimentais e obtenção de parâmetros cinéticos associados (constante da taxa da reação e energia de ativação). Por fim, uma comparação foi feita entre as regressões realizadas no presente trabalho com estudos anteriores, avaliando a influência da alteração da geometria do reator nos dados obtidos.

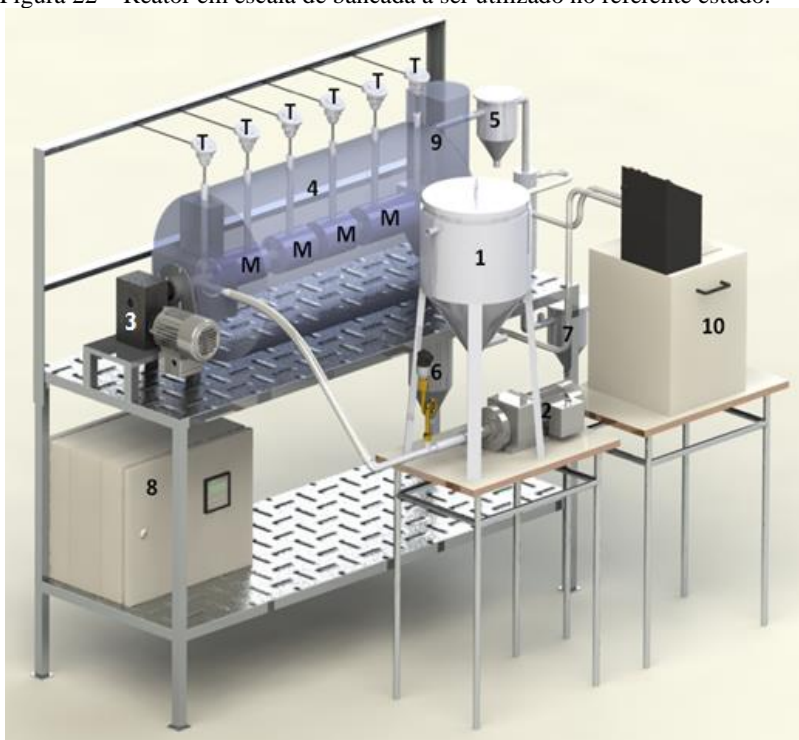
3.1 O SISTEMA REACIONAL

O reator de craqueamento térmico em escala de bancada utilizado para obtenção dos dados experimentais deste estudo pertence ao LDP/DEQ/FURB. O reator consiste num tubo cilíndrico de 92 cm de comprimento, $\frac{3}{4}$ " de diâmetro, volume reacional de $1,95 \times 10^{-3}$ m³ e foi operado em regime contínuo sob condições de estado estacionário e isotérmico. Para efeito de estudo cinético, este reator foi considerado um reator PFR (*Plug Flow Reactor*). De acordo com Fogler (1999), em sistemas nos quais o escoamento é turbulento (caso do presente estudo),

o campo de fluxo pode ser considerado uniforme, o que significa não haver variação radial na concentração no reator.

No reator tubular, as matérias-primas são consumidas à medida que avançam no reator ao longo do seu comprimento. Na modelagem do reator tubular, assume-se que a concentração varia continuamente na direção axial do reator. Consequentemente a velocidade de reação, que é função da concentração, também variará axialmente. A Figura 22 representa o esquema da unidade experimental a ser utilizado neste estudo, que em sua alteração de projeto contará com algumas modificações a serem descritas adiante.

Figura 22 – Reator em escala de bancada a ser utilizado no referente estudo.



Fonte: Frainer (2013).

A descrição da unidade do sistema reacional é a seguinte: 1) tanque de armazenamento de matéria-prima; 2) bomba de deslocamento positivo responsável pela alimentação do reator; 3) rosca transportadora; 4) seção reacional; 5), 6) e 7) tanques para armazenamento de bio-óleo

produzido; 8) painel de controle responsável por enviar as informações do software de programação ao reator; 9) condensador responsável por resfriar e condensar os vapores e gases condensáveis; 10) banho termostático que envia água gelada ao condensador; T) termopares de leitura das temperaturas de reação; M) malhas de controle que mantêm o reator isotérmico.

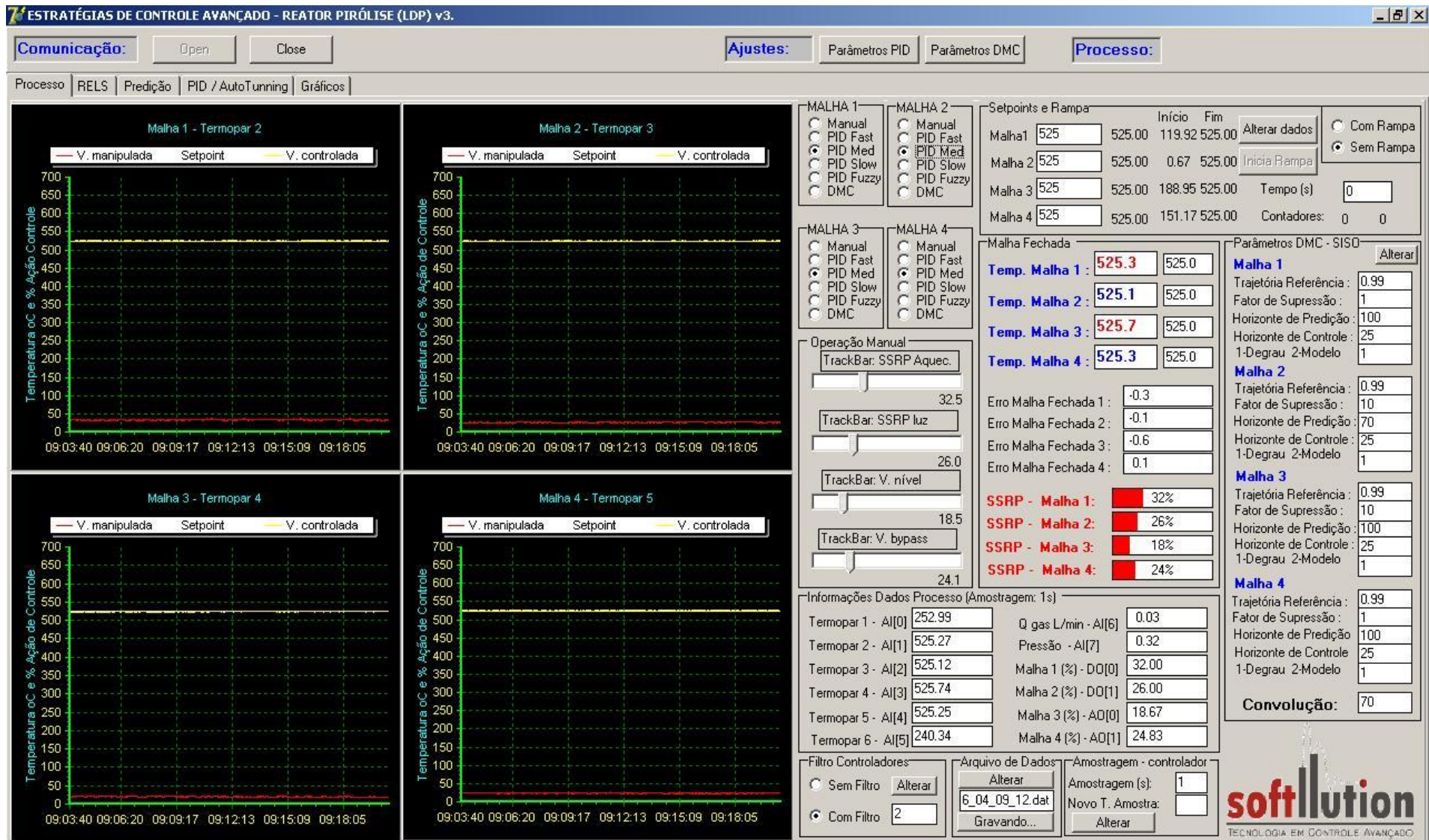
O reator conta com 6 (seis) termopares do tipo “K” (T1, T2, T3, T4, T5 e T6), para medição das temperaturas na entrada, saída e ao longo do reator, um PT 100 (T7) para medir a temperatura do condensado e um sensor “GTP1000” para monitoramento da pressão no reator. A seção reacional composta de resistências elétricas para o aquecimento da unidade foi dividida em 4 (quatro) malhas de controle (PID) distintas, com o intuito de favorecer a isotermicidade do sistema. A unidade possui um sistema SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*) dotado de um controlador lógico programável (CP1000) e um *Software (Workbench Sofillution)* que permite a manutenção das condições operacionais através do controle das variáveis manipuladas e aquisição de todas as variáveis do processo aferidas durante o experimento.

Uma vista da interface do *software* de controle utilizado para os experimentos pode ser observada na Figura 23. O controle de cada malha pode ser realizado separadamente, escolhendo-se o controlador mais adequado para cada situação. Além disso, pode-se optar por usar filtro nos controladores a fim de melhorar a resposta dos mesmos. Pode-se optar por realizar os experimentos com ou sem rampa – no caso de utilizar a rampa, o aumento de temperatura é gradual e contínuo, permitindo uma estabilização mais rápida. É possível também, através do *software*, controlar manualmente a carga enviada para cada malha de controle, se for de interesse do operador. O programa então salva os dados num arquivo de formato .dat que pode ser acessado posteriormente e fornece as informações da reação desde que o programa é iniciado até o término da reação. Por fim, é possível também alterar as equações de cada controlador e modificar os parâmetros de acordo com as operações realizadas, e os gráficos informam os dados sobre as variáveis manipuladas, controladas, e de *setpoint*.

Devido às altas temperaturas utilizadas para promover a quebra das cadeias carbônicas durante o processo de craqueamento térmico, o reator é termicamente isolado com manta de fibra cerâmica para evitar a perda de calor para o ambiente e garantir segurança operacional.

As modificações realizadas no reator estão detalhadas no Capítulo 4 – Resultados e Discussão.

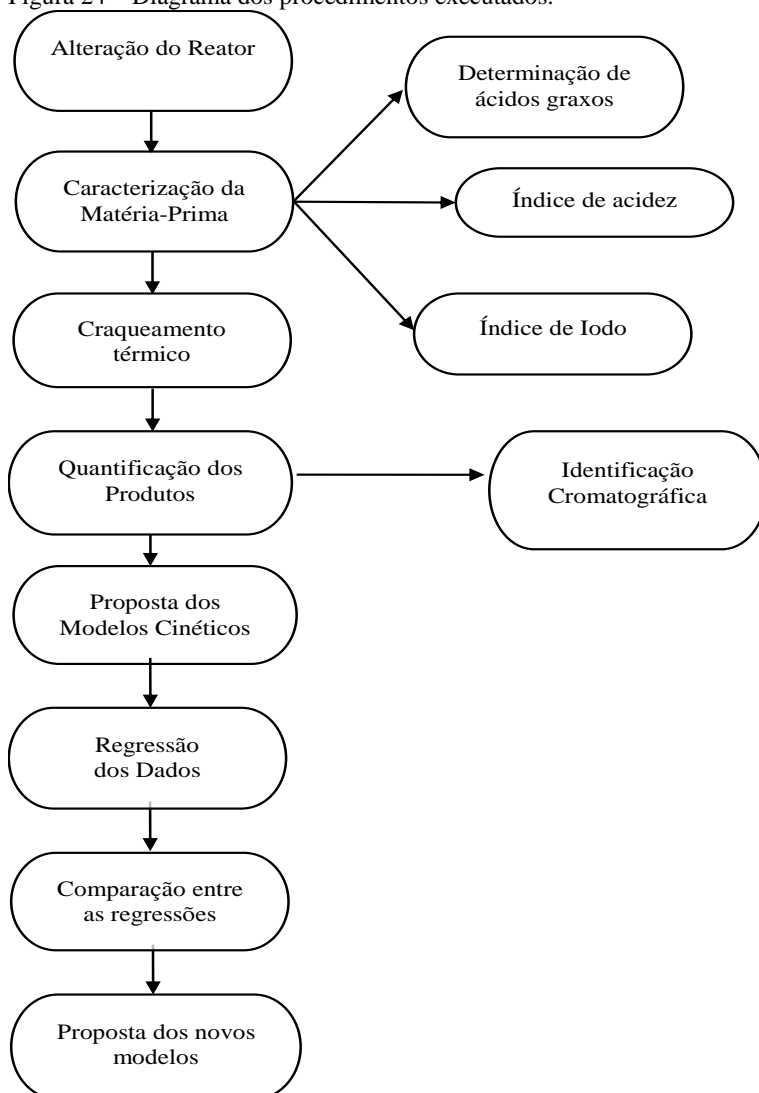
Figura 23 – Vista da interface do software.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Com o intuito de visualizar melhor as etapas que foram executadas, um diagrama foi desenvolvido, e pode ser visualizado na Figura 24.

Figura 24 – Diagrama dos procedimentos executados.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A primeira etapa do trabalho consistiu, portanto, na modificação do reator, com a inserção de pontos de coleta laterais, a fim de se obter mais tempos de residência para o estudo. Após esta etapa, foi realizada a caracterização físico-química da matéria-prima, através das análises de ácidos graxos, índice de acidez e índice de iodo a fim de garantir que a matéria-prima fosse adequada ao processo, bem como prever a formação de produtos. Após esta etapa, foram realizados os experimentos de craqueamento térmico, com caracterização cromatográfica dos produtos obtidos, fechamento dos balanços de massa e tratamento de dados a fim de se prosseguir com as regressões numéricas. Obtidos os modelos cinéticos, os mesmos foram testados e comparados – tanto em relação à geometria do reator, antes e depois das modificações – quanto com os novos modelos propostos para a cinética da reação. Todas estas etapas estão detalhadas no decorrer deste documento.

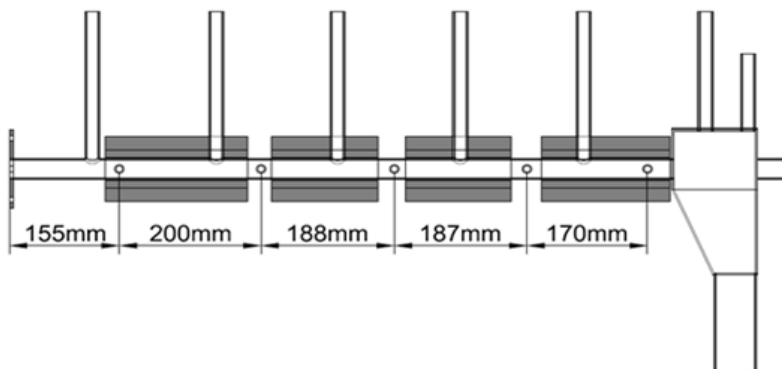
3.2 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

A sequência de experimentos que foram realizados teve por objetivo obter as melhores condições experimentais, baseando-se em estudos anteriores (ZONTA 2011; FRAINER, 2013) com o intuito de reunir dados experimentais que permitissem validar mecanismos cinéticos mais detalhados para a reação de craqueamento térmico de biomassa triglicéridica.

3.2.1 Modificações da estrutura do reator

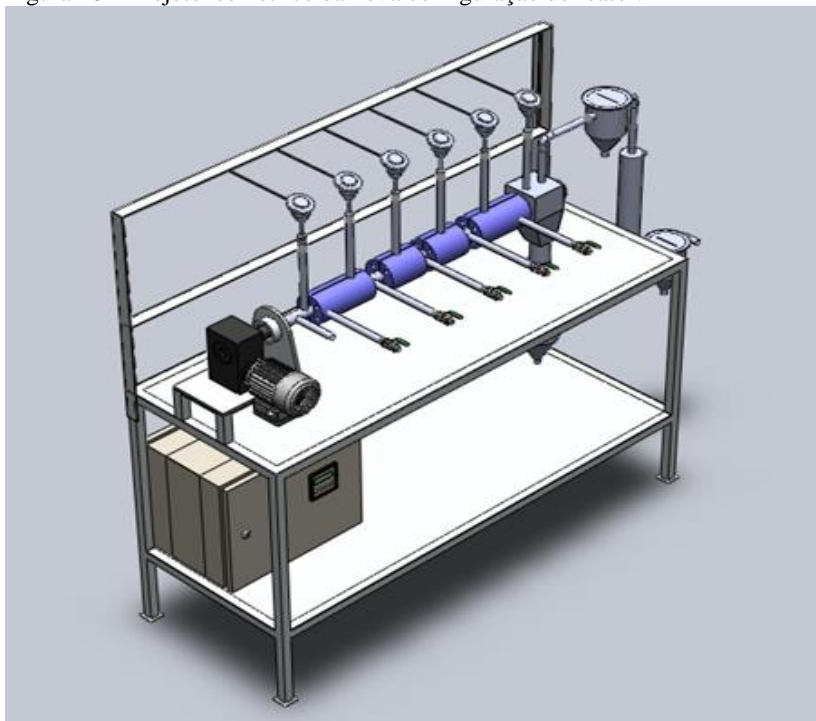
Na primeira parte deste estudo, foi projetada uma nova seção de reação para o reator de craqueamento térmico. Foram construídos mais 5 pontos de coleta de amostra, e desta maneira, através da análise cromatográfica dos produtos, pôde-se identificar os agrupamentos químicos formados ao longo do reator. A configuração original não permitia uma análise nos primeiros momentos de reação. As medidas utilizadas para o novo projeto podem ser visualizadas na Figura 25. Além disso, uma vista isométrica do reator está apresentada na Figura 26.

Figura 25 – Detalhamento em 2D do projeto do reator modificado.



Fonte: Elaborado pela Autora (2017).

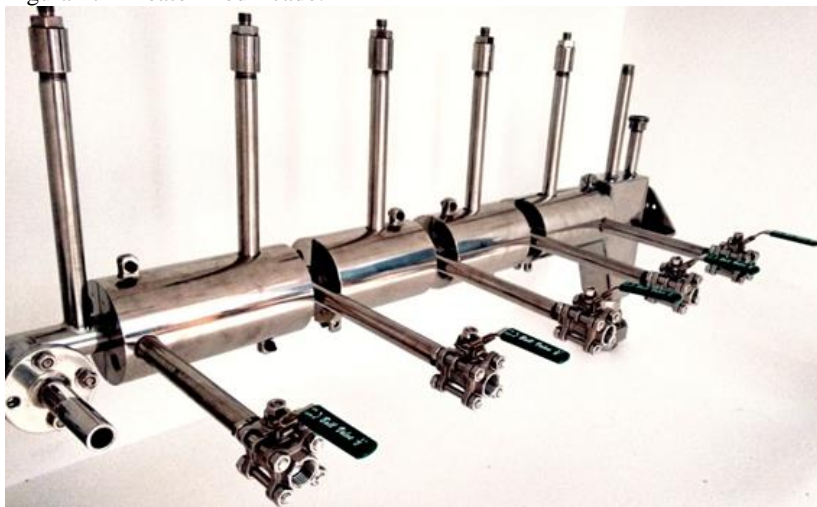
Figura 26 – Projeto isométrico da nova configuração do reator.



Fonte: Elaborado pela Autora (2017).

As saídas laterais das Figuras 25 e 26 permitem identificar os agrupamentos químicos formados ao longo do reator (eixo z) sem a necessidade de tantos experimentos para obtenção dos dados cinéticos, tornando o trabalho mais dinâmico e eficiente. Este novo formato de tubo interno do reator pode ser visualizado na Figura 27. Detalhes da rosca interna e entrada da seção de reação podem ser visualizados na Figura 28. A rosca transportadora serve para transportar o material alimentado no reator, dando assim mais homogeneidade ao processo.

Figura 27 – Reator modificado.



Fonte: da Autora (2017).

Figura 28 – Detalhamento da rosca interna.



Fonte: da autora (2017).

Foram realizados na nova configuração de reator vários testes iniciais para verificação do sistema, como por exemplo, a calibração da bomba de deslocamento positivo, a fim de definir uma curva característica que permitisse controlar e determinar as vazões a serem utilizadas nos experimentos. Em estudos anteriores constatou-se que o reator precisa ser “queimado” após cada experimento, passando-se ar na seção de alimentação, a fim de remover todo o coque que acaba se acumulando na seção reacional, assegurando a reprodutibilidade dos experimentos posteriores. Obtidas as amostras de bio-óleo em cada ponto de coleta, as mesmas passaram por análises cromatográficas para serem caracterizadas. Os resultados obtidos permitiram identificar os agrupamentos químicos formados na reação, bem como posterior regressão de dados, proposta de modelo cinético e comparação com regressões anteriores a fim de verificar a influência das modificações no reator frente aos resultados obtidos.

3.3 METODOLOGIA E OPERAÇÃO DA PLANTA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Para realização dos experimentos de craqueamento térmico, vários procedimentos foram efetuados antes e depois de cada ensaio para os mesmos serem considerados válidos.

Inicialmente, fez-se a rampa de aquecimento do reator, através do *software* de controle. Programou-se a temperatura desejada (450, 475, 500, 525, 550 ou 575 °C) e o tempo de ação da rampa, sempre superior a duas horas. Respeitar este tempo foi muito importante, pois manter o aquecimento lento e gradual garantiu um melhor controle dos valores de *set point* da unidade.

Estando o reator estabilizado na temperatura desejada, pôde-se iniciar a alimentação do sistema com o óleo de soja (350 g/h para todos os experimentos). Iniciado o experimento, seguiu-se até o esgotamento do material no sistema de alimentação. Por haver uma diferença extrema de temperatura entre a temperatura ambiente e a temperatura de operação do reator, assim que a matéria-prima entra na seção reacional ela é imediatamente vaporizada, o que garante que o regime seja turbulento. Quando toda a matéria-prima foi consumida, interrompeu-se a alimentação, indicando que a reação acabou. Em cada ponto de coleta foi retirada uma amostra composta de bio-óleo e gases não condensáveis, que foi enviada imediatamente para análise cromatográfica, a fim de identificar os agrupamentos químicos formados exatamente naquele ponto da reação. Como ponto final de cada

experimento, foi coletada também uma amostra de bio-óleo e de gases não condensáveis que também foi enviada para análise cromatográfica.

O reator foi então aquecido a 600 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 min. Passou-se água no reator, para purgar os vapores orgânicos, e então foi feita a queima controlada com ar comprimido, a fim de deixar o reator limpo para o próximo experimento. Todos os experimentos foram conduzidos de maneira análoga.

– Condições operacionais utilizadas

Foram realizados experimentos em 6 (seis) temperaturas de trabalho: 450, 475, 500, 525, 550 e 575 °C utilizando-se uma vazão constante de 350 g/h. Experimentos adicionais foram realizados nas vazões de 500 e 680 g/h em todas as temperaturas de trabalho, para obtenção de novos tempos de residência entre o quinto ponto de coleta e o ponto final, de modo a se ter mais dados experimentais.

3.3.1 Medida da massa de gases não condensáveis

Para o cálculo da vazão volumétrica de gases não condensáveis produzidos na reação de craqueamento térmico do óleo de soja, um aparato composto de mangueira de silicone e proveta graduada foi utilizado. A Figura 29 mostra a vista fotográfica do aparato.

Figura 29 – Vista fotográfica do aparato manual para medição de gás.



Fonte: Frainer (2013).

Foram realizadas a cada experimento várias aferições volumétricas da vazão de gás, da seguinte forma: abriu-se a válvula da mangueira de silicone, com a mesma inserida na proveta graduada, que estava cheia de líquido. Conforme os gases não condensáveis ocupavam espaço na proveta, a água foi sendo expulsa da mesma. O tempo foi cronometrado até o volume de gás atingir o nível de líquido. Com o volume de gases não condensáveis aferido e o tempo determinado, obteve-se a vazão volumétrica do gás. Para saber a vazão volumétrica dos gases não condensáveis ao longo do experimento fez-se uma média aritmética de todas as medidas tomadas ao longo da reação (em média 20 aferições por experimento).

Para se obter as frações mássicas dos produtos obtidos se fez necessário realizar os balanços de massa da reação. O fechamento do balanço de massa global foi realizado de acordo com os dados obtidos

no experimento e no *software* de controle. A fração mássica de bio-óleo (BO) é dada pela massa obtida ao final da reação dividida pela massa inicial de óleo de soja (OS) alimentada no reator.

$$X_{BO} = \left(\frac{\text{Massa de BO}}{\text{Massa de OS}} \right) \quad (3.1)$$

A fração mássica de gases não condensáveis (BG) foi obtida dividindo-se a massa de gases não condensáveis produzida no experimento pela massa inicial de óleo de soja (OS) alimentada no reator.

$$X_{BG} = \left(\frac{\text{Massa de BG}}{\text{Massa de OS}} \right) \quad (3.2)$$

Pela diferença deste subtotal de produtos (gases não condensáveis e bio-óleo) e sabendo a quantidade alimentada na reação (diferente para cada experimento) obtém-se a fração mássica de coque (C) produzida em cada experimento.

$$X_C = 1 - X_{BO} - X_{BG} \quad (3.3)$$

Não foi possível realizar a quantificação do coque nas amostras laterais, já que estas permitiram apenas coletar bio-óleo e bio-gás, portanto ele foi considerado constante ao longo da reação, sendo admitido o valor obtido no balanço global como sendo o mesmo produzido em cada etapa da reação. Da fração líquida, posteriormente foi quantificada via cromatografia a porção de biomassa não convertida no processo, considerada como sendo óleo de soja não reagido.

3.3.2 Metodologia para coleta das amostras laterais

A partir da nova configuração do reator, houve necessidade de se desenvolver uma metodologia para a coleta das amostras laterais de produto. Foi utilizado para isto um tubo de aço inox que alcança o interior do reator, onde foi acoplada uma seringa de três vias, a fim de se coletar a amostra de produto, inicialmente na fase gasosa. Como a amostra condensa no interior da seringa, na hora de injetar o gás no cromatógrafo gasoso estava ocorrendo entupimento com o líquido que se depositava na saída da seringa. Por conta disso, foi desenvolvida uma adaptação na seringa de coleta, onde foi feito um furo na lateral da

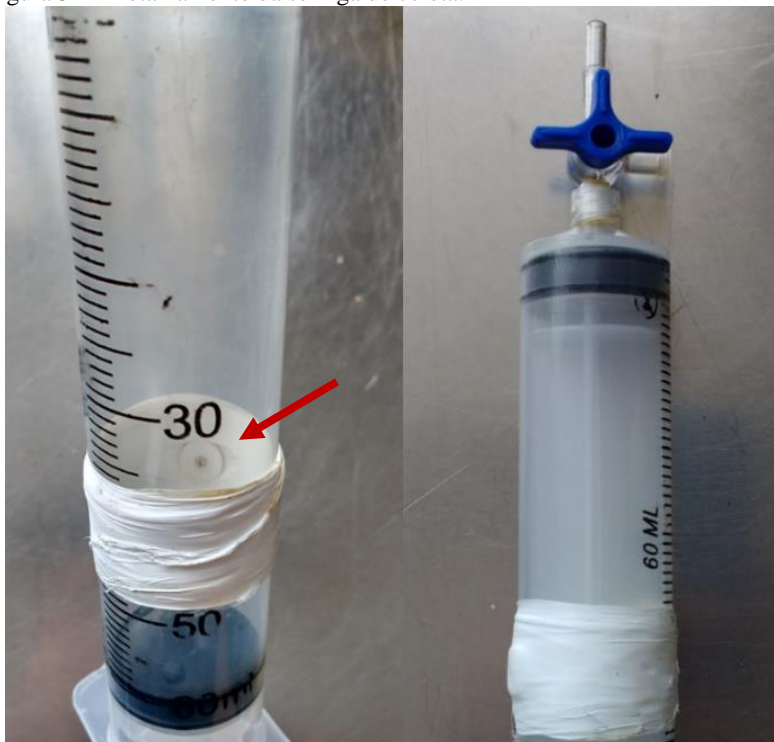
mesma, colocando-se um septo a fim de permitir que a seringa de injeção coletasse a amostra de gás sem contato com o líquido condensado. A Figura 30 ilustra o tubo de aço inox que permitiu chegar ao centro do reator, posicionado para coleta, e a Figura 31 apresenta o detalhamento da seringa adaptada.

Figura 30 – Tubo de coleta de amostra em aço inox.



Fonte: da Autora (2017).

Figura 31 – Detalhamento da seringa de coleta.



Fonte: da Autora (2017).

Os tubos utilizados para coleta de amostra passaram por limpeza com solução de hidróxido de potássio alcoólico a cada experimento, para garantir que não se contaminassem as futuras amostras coletadas. Além disso, os tubos foram numerados e utilizou-se sempre os mesmos em cada ponto de coleta, para desta maneira eliminar chance de contaminação cruzada.

Quanto à adaptação das seringas, uma análise cromatográfica prévia foi realizada com uma amostra de controle a fim de verificar se havia vazamento e também se a amostra se mantinha estável. Nenhum problema foi identificado quanto a este procedimento.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA

Para a matéria-prima foram realizados os seguintes ensaios:

- ácidos graxos;

- índice de iodo – EN14111;
- índice de acidez – ASTM D974/2008.

Os dados de cada análise juntamente com sua relevância para o presente estudo estão descritos a seguir.

3.4.1 Determinação dos ácidos graxos

A análise de ácidos graxos por cromatografia permite identificar, com bastante segurança, ácidos graxos saturados e insaturados, de cadeia curta e longa, presentes em óleos e gorduras – no caso deste estudo, óleo de soja. Esta identificação permite entender as rotas reacionais que ocorrem no craqueamento térmico de triacilgliceróis, e desta maneira torna-se possível prever quais são os produtos esperados ao final da reação.

Em um tubo de ensaio com tampa adicionou-se uma gota de óleo (virgem ou fritura), 1 mL de metanol e uma gota de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc.})$, agitou-se a mistura reacional e a mesma foi levada à estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por meia hora. Em seguida, foi adicionado 1 mL de heptano e 2 mL de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 10%, extraída a fase orgânica e submetida a alíquota em análise de cromatografia gasosa.

Nesta etapa, foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas (CGMS-QP2010PLUS). Foi usado como gás de arraste hélio 5.0 UH analítico (correspondente à pureza de 99,999%), temperatura do injetor de $250\text{ }^\circ\text{C}$, rampa de aquecimento é de $50\text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) – aumenta $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $250\text{ }^\circ\text{C}$ (27 min), com um total de análise de 70 min. A temperatura da fonte de íons foi de $260\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura da interface de $250\text{ }^\circ\text{C}$. A coluna utilizada foi uma stabilwax (30m x 0,25mm x 0,25 μm).

3.4.2 Índice de iodo – EN14111

Por definição, o índice de iodo é o número que representa a massa de iodo (em gramas) necessária para saturar os ácidos graxos não saturados presentes em cem gramas de gordura neutra. Esta análise é importante do ponto de vista de que, de acordo com a literatura, quanto maior o índice de insaturações da biomassa triglicéridica, melhor a conversão em produtos de interesse no processo de craqueamento térmico. Ou seja, de maneira geral, uma biomassa saturada não permite

obter um bom rendimento neste tipo de reação, mesmo em temperaturas e tempos de residência considerados adequados.

Para esta análise, pesou-se entre 0,13 e 0,15 g da amostra num béquer pequeno, em seguida adicionou-se 20 mL de solução solvente (ciclohexano e ácido acético glacial 1:1) e transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 25 mL da solução de Wijs (comercial), tampou-se o frasco e deixou-se o mesmo no escuro por 1 h. Fez-se o mesmo procedimento com o testemunho. Após o tempo de reação adicionou-se 20 mL de KI 100 g/L + 150 mL de H₂O destilada. Então, realizou-se uma titulação com o tiosulfato padronizado até o ponto de viragem (amarelo pálido – transparente). Adicionou-se então 2 mL da solução de amido e titulou-se até ficar transparente.

Cálculo do índice de iodo:

$$II = \frac{12,69 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (3.4)$$

Unidade: g I₂/100 g de FAME

onde:

II = índice de iodo;

C = concentração;

V₁ = volume em mL de tiosulfato gasto na titulação do branco;

V₂ = volume em mL de tiosulfato gasto na titulação da amostra;

m = massa em g da porção de amostra.

3.4.3 Determinação do Índice de acidez – ASTM D 974/2008.

O índice de acidez fornece dados importantes para avaliação do estado de conservação dos produtos. O índice de acidez é definido como a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra.

O ensaio para a determinação do índice de acidez foi realizado conforme as normas estabelecidas pela ASTM D 974/2008. Uma amostra de 2 g foi colocada em um frasco erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 25 mL de solução éter-álcool na proporção de 2:1. Nesta mistura foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e feita a

titulação com solução de hidróxido de potássio, até o aparecimento da cor rósea. Para o cálculo do índice de acidez foi utilizada a Equação 3.5:

$$I_a = \frac{V \times f \times 56,11}{m} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) \quad (3.5)$$

Onde: V é o volume em mL da solução de hidróxido de potássio consumido na titulação; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e m é a massa em gramas da amostra.

3.5 CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS OBTIDOS NO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE SOJA

A cromatografia é uma técnica de análise utilizada para a identificação e quantificação de espécies químicas presentes em misturas de gases ou líquidos. Esta análise foi utilizada, neste trabalho, para avaliar o teor de hidrocarbonetos presentes na amostra da fase orgânica dos produtos de craqueamento térmico do óleo de soja, em termos de número de carbonos na cadeia carbônica e também em termos de agrupamentos químicos. Desta maneira, pode-se dizer que esta análise foi crucial para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que sem os dados obtidos através dela – como massas molares médias e massas específicas dos componentes – não seria possível obter os tempos de residência para cada ponto experimental, e as regressões não poderiam ter sido realizadas.

Foi utilizado para a análise dos gases não condensáveis um cromatógrafo gasoso Shimadzu® modelo GC-17A. A coluna utilizada foi uma 60/80 Carboxen 1000 (5 m x 2 mm em tubo de aço inoxidável). A injeção da amostra foi Splitless (volume de 50 µL com seringa tipo Gastight®). A temperatura do injetor foi de 250 °C, utilizando-se como gás de arraste o Argônio. A composição da amostra de gases não condensáveis foi determinada por comparação da amostra com o padrão de análise (oxigênio, nitrogênio, metano, etano, eteno, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e a fração não identificada foi classificada como uma mistura de frações de Propano e Butano). A quantificação de cada fração presente nos gases não condensáveis foi realizada através de uma relação linear obtida através das áreas de cada cromatograma comparados com a curva de calibração inicial.

O equipamento para a análise da fase líquida é um cromatógrafo a gás acoplado a Espectrometria de Massas modelo GCMS-QP2010 Plus da marca Shimadzu®. A coluna cromatográfica (RTX-1) possui 30

m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e espessura da parede de 3 μm . Modo de injeção *split* 1:90 e temperatura do injetor de 250 °C. O gás de arraste é o Hélio (He) com um fluxo de 1 mL/min. Para a rampa de aquecimento do forno utilizou-se a temperatura inicial de 50 °C permanecendo-se por três minutos seguindo-se com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 250 °C ser atingida, e nela permaneceu por 17 minutos. Injetou-se o bio-óleo de forma pura no cromatógrafo, sem necessidade alguma de extração com solventes, e o volume de injeção da amostra foi de 0,2 μL . Na aquisição de dados, utilizou-se o software *GC-MS Solution*. O resultado foi extraído em forma de um gráfico de superfície (bandas), que através da calibração do equipamento para a amostra que foi analisada, pôde-se determinar a concentração volumétrica por número de Carbonos (C_5 a C_{19}) da cadeia alifática de *n*-alcanos (para a amostra de bio-óleo). A quantificação destes compostos foi dada através das áreas dos picos do gráfico individual do composto comparado com a área total do cromatograma.

Todas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Cromatografia da Universidade Regional de Blumenau – FURB.

3.6 CÁLCULO DAS MASSAS ESPECÍFICAS E MASSAS MOLARES MÉDIAS DAS AMOSTRAS

Em cada posição axial de amostragem foram calculadas a massa específica da amostra e as massas molares através de uma média ponderada, considerando o sistema sob condição isotérmica, pressão atmosférica, fluxo de massa constante em estado estacionário, e que os compostos nas amostras podem ser bem representados por um padrão de *n*-alcanos com os respectivos pesos moleculares. Posteriormente, supõe-se que a mistura de vapores se comporta como uma mistura ideal de gases ideais e segue a lei dos gases ideais para calcular a massa específica das amostras em suas respectivas posições axiais no reator.

3.7 CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

O tempo de residência em qualquer posição do reator é necessário para definir os dados experimentais que são necessários para a constituição dos modelos cinéticos. Esta questão, no entanto, não é simples de ser abordada, e neste trabalho foi proposto um procedimento para lidar com este desafio. A Figura 32 apresenta um esquema de discretização do reator de acordo com os pontos onde as amostras foram coletadas para análise por meio de balanço de massa em termos de

quantidade de bio-óleo e de biogás e cromatografia para medir o número de carbonos e as respectivas frações mássicas de cada amostra.

Conhecendo a massa específica e a posição axial é possível calcular o fluxo volumétrico pela seguinte expressão

$$Q_i = \frac{\dot{m}}{\rho_i} \quad \text{para } i = 1 \text{ a } 5, \quad (3.6)$$

Onde \dot{m} é a taxa mássica alimentada no reator e Q_i e ρ_i são a vazão volumétrica e massa específica na posição axial i do reator, respectivamente.

A partir da Equação 3.6 o intervalo de tempo de residência discretizado na posição axial i do reator (Δtr_i) pode ser calculado pela definição da seguinte expressão:

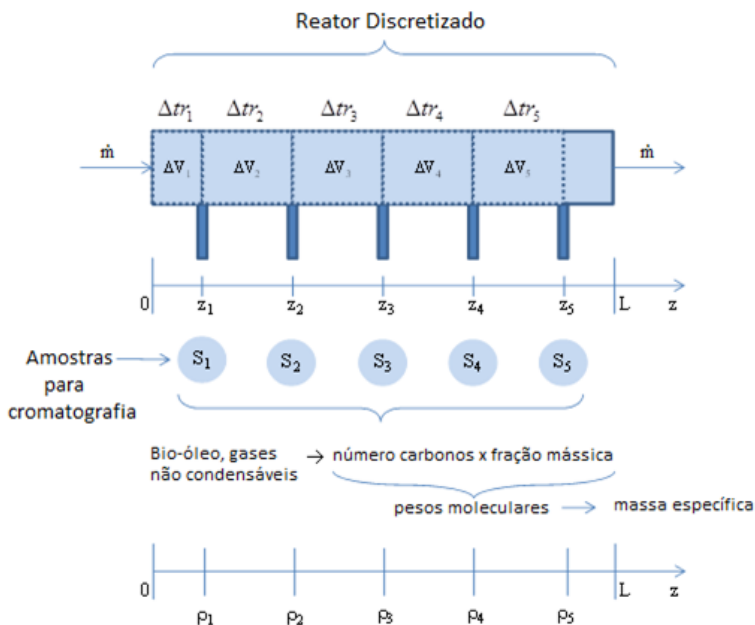
$$\Delta tr_i = \frac{\Delta V_i \rho_i}{\dot{m}} \quad \text{para } i = 1 \text{ a } 5 \quad (3.7)$$

Onde ΔV_i é o volume do reator entre a posição i e a posição $i-1$ (ver Figura 32) onde cada massa específica é considerada constante.

Finalmente, o tempo de residência na posição de amostragem j (tr_j) é calculado pela seguinte equação:

$$tr_j = \sum_{i=1}^j \Delta tr_i \quad (3.8)$$

Figura 32 – Procedimento para determinação do tempo de residência



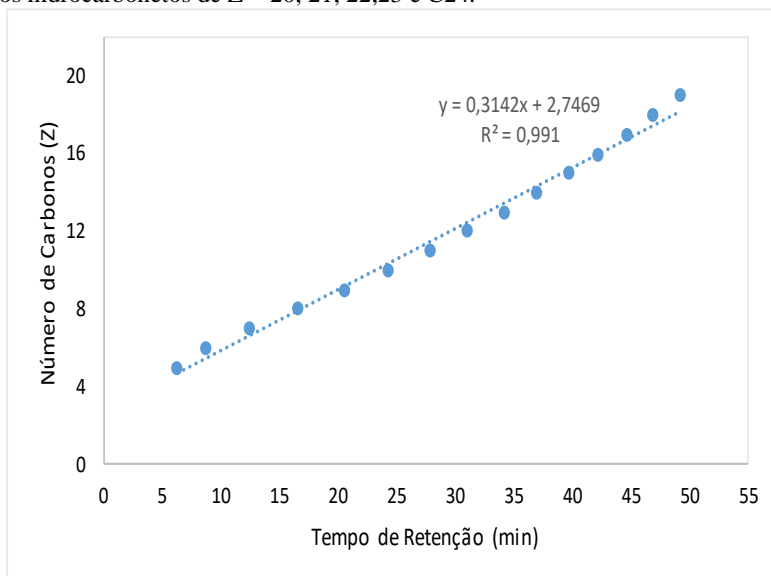
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

3.8 METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS AGRUPAMENTOS QUÍMICOS – “LUMPS”

A definição dos agrupamentos químicos serve de base para a identificação dos *lumps* a serem propostos, e foi feita com a análise detalhada de hidrocarbonetos – ASTM D 6730 utilizando um padrão de n-alcenos, que identifica os compostos nas faixas de carbonos de C_5 até C_{19} , onde estão os produtos de interesse, em se tratando de biocombustíveis (biogolina, greendiesel e querosene). A divisão de *lumps* foi feita com base nos números de carbonos identificados através de cromatografia, sendo a fração gasosa com compostos com quantidade de carbonos ($<C_5$), a fração compreendida entre 5 e 11 carbonos (C_5 a C_{11}) foi considerada a fase leve (bio-óleo leve); a faixa com compostos de 12 a 18 carbonos (C_{12} e C_{18}) foi denominada de fase pesada (bio-óleo pesado) e a fração com compostos contendo 19 ou mais carbonos ($C_{19}>$) foi considerada óleo de soja, ou seja, a biomassa que não foi convertida no processo. Para obtenção dos tempos de retenção superiores a 19 carbonos ($C_{19}>$), ausentes na mistura de padrões de hidrocarbonetos

(faixa de C_5 a C_{19}) foi utilizada uma extrapolação, empregando a equação da reta gerada pelo *plot* dos tempos de retenção *versus* os respectivos números de carbonos dos hidrocarbonetos. Tal artifício foi utilizado para poder prever a massa molar das frações mais pesadas das amostras obtidas no craqueamento térmico de óleo de soja, de maneira a compreender melhor o comportamento de tais frações ao longo dos experimentos.

Figura 33 – Curva gerada pelo *plot* do tempo de retenção (TR) *versus* o número de carbonos (Z) de hidrocarbonetos lineares para determinação do TR dos hidrocarbonetos de Z = 20, 21, 22,23 e C24.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

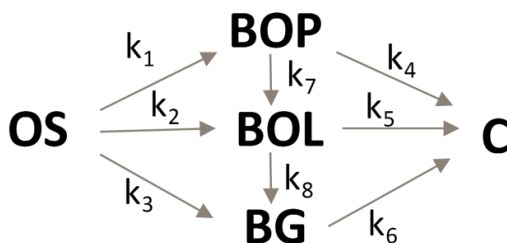
3.9 PROPOSTA DE MECANISMOS PARA A REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE SOJA BASEADO EM AGRUPAMENTOS QUÍMICOS

Para o presente estudo, foram propostos quatro mecanismos cinéticos para a reação de craqueamento térmico do óleo de soja, sendo dois compostos de 5 *lumps* e dois com 6 *lumps*. As reações são consideradas como sendo de primeira ordem e irreversíveis. O detalhamento de cada mecanismo é feito a seguir.

3.9.1 Mecanismo com 5 *lumps* e 8 constantes cinéticas (Mec 1)

O primeiro mecanismo proposto para a reação de craqueamento térmico de óleo de soja é composto por 5 *lumps* a 8 constantes, de decomposição em série-paralelo, que segue o esquema da Figura 34. Este modelo foi baseado no esquema reacional apresentado nas Figuras 3 e 4, que trazem as etapas de reação primária e secundária ocorridas. Na primeira etapa, ocorre a formação dos ácidos carboxílicos pelo rompimento de ligações de carbono e oxigênio, entre a parte glicérida e o resto da cadeia carbônica. Posteriormente, os ácidos carboxílicos sofrem desoxigenação, que pode ocorrer por duas rotas (Figura 4), sendo que nos dois casos são formados produtos gasosos além de demais hidrocarbonetos leves.

Figura 34 – Mecanismo de 5 *lumps* com 8 parâmetros (Mec 1)



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Para o presente mecanismo, OS é a biomassa alimentada no reator (óleo de soja); BOP a fração de bio-óleo pesado, BOL a fração de bio-óleo leve, BG a fração de gases não condensáveis e C a fração de coque produzido no processo. Nesta análise foram levadas em consideração as composições químicas obtidas pelos resultados das análises cromatográficas de cada bio-óleo obtido pelo processo de craqueamento térmico. Por definição, ao bio-óleo pesado são relacionados os compostos que contém de 12 a 18 carbonos na sua cadeia carbônica. Ao bio-óleo leve, por sua vez, são relacionados os compostos que contém de 5 a 11 carbonos em sua cadeia carbônica. Nesta proposta de mecanismo, a biomassa gera bio-óleo pesado, bio-óleo leve e gases não condensáveis ($< C_5$). A fração gasosa é proveniente da biomassa e da fração de bio-óleo leve, que advém tanto da fração de biomassa, quanto da fração de bio-óleo pesado. A fração de

coque é gerada pelas frações de bio-óleo pesado, bio-óleo leve e gases não condensáveis.

As expressões para a velocidade da reação contêm 8 constantes cinéticas a serem determinados, sendo estes as constantes da taxa da reação: $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ e k_8 . As Equações 3.9 a 3.13 apresentam as expressões da cinética da reação para os diferentes *lumps* do modelo, considerando serem todas reações de primeira ordem e as concentrações em g/mol.

$$(-r_{OS}) = \frac{dC_{OS}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)C_{OS} \quad (3.9)$$

$$(r_{BOP}) = \frac{dC_{BOP}}{dt} = k_1C_{OS} - (k_4 + k_7)C_{BOP} \quad (3.10)$$

$$(r_{BOL}) = \frac{dC_{BOL}}{dt} = k_2C_{OS} + k_7C_{BOP} - (k_5 + k_8)C_{BOL} \quad (3.11)$$

$$(r_{BG}) = \frac{dC_{BG}}{dt} = k_3C_{OS} + k_8C_{BOL} - k_6C_{BG} \quad (3.12)$$

$$(r_C) = \frac{dC_C}{dt} = k_4C_{BOP} + k_5C_{BOL} + k_6C_{BG} \quad (3.13)$$

As constantes das taxas de reação são expressas pela lei de Arrhenius (Equação 3.14) e pode ser linearizada para obtenção dos parâmetros cinéticos experimentais:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_i = k_{i_0} e^{\frac{-E_{a_i}}{RT}} ; i = 1, \dots, 8 \\ \ln k_i = \ln k_{i_0} - \frac{E_{a_i}}{RT} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Onde k_i é a constante cinética da taxa da reação, k_0 é o fator pré-exponencial, E_{a_i} é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da reação. A equação segue de maneira análoga para todas as constantes cinéticas da taxa da reação, sendo que para cada uma delas, há um fator pré-exponencial e energia de ativação diferentes. Este procedimento foi repetido analogamente para todos os mecanismos propostos.

Considerando uma massa específica média constante, as expressões de velocidade da reação podem ser escritas em termos das frações mássicas dos *lumps*, produzindo o seguinte sistema de equações diferenciais de primeira ordem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{OS}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)X_{OS}; X_{OS}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOP}}{dt} = k_1X_{OS} - (k_4 + k_7)X_{BOP}; X_{BOP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOL}}{dt} = k_2X_{OS} + k_7X_{BOP} - (k_5 + k_8)X_{BOL}; X_{BOL}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BG}}{dt} = k_3X_{OS} + k_8X_{BOL} - k_6X_{BG}; X_{BG}(t); t > 0 \\ \frac{dX_C}{dt} = k_4X_{BOP} + k_5X_{BOL} + k_6X_{BG}; X_C(t); t > 0 \end{array} \right. \quad (3.15)$$

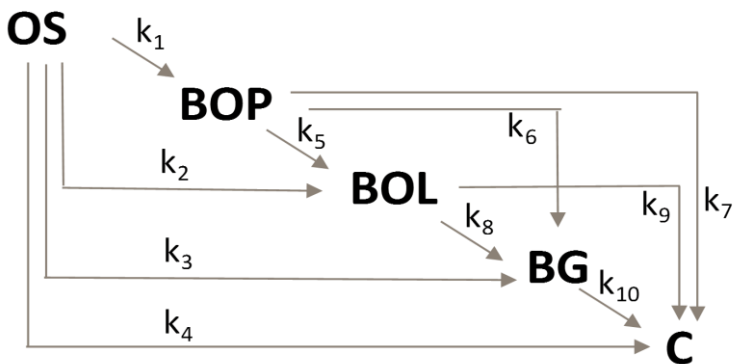
Com as seguintes condições iniciais admitindo-se o óleo de soja puro no início da reação:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{OS}(0) = 1,0 \\ X_{BOP}(0) = 0,0 \\ X_{BOL}(0) = 0,0 \\ X_{BG}(0) = 0,0 \\ X_C(0) = 0,0 \end{array} \right. \quad (3.16)$$

3.9.2 Mecanismo com 5 *lumps* e 10 constantes cinéticas (Mec 2)

Este mecanismo selecionado para a reação de craqueamento térmico do óleo de soja é também composto por 5 *lumps* e é um mecanismo de decomposição em série-paralelo, que segue o esquema da Figura 35.

Figura 35 – Mecanismo de 5 *lumps* com 10 constantes (Mec 2).



Este modelo, além de levar em consideração as reações primárias e secundárias ocorridas no craqueamento térmico de triacilgliceróis, foi baseado num modelo proposto por Martinez e Ancheyta (2012) para o craqueamento térmico de gásóleo de vácuo. Nesta proposta, todos os *lumps* são formados a partir da fração mais pesada da matéria-prima, e as quebras subsequentes geram reações paralelas, indicando que cada fração mais pesada é convertida nos produtos mais leves, não havendo formação preferencial de nenhum composto, e todas as frações acabam por produzir coque no processo. Portanto, de acordo com o modelo, a biomassa alimentada no reator (OS) é convertida em bio-óleo pesado (BOP), bio-óleo leve (BOL), gases não condensáveis (BG), e coque (C). Cada fração leve é proveniente da quebra das frações mais pesadas que ela, por exemplo: a fração BOP é proveniente do craqueamento térmico da biomassa OS. Já a fração BOL é formada tanto pela quebra da fração BOP quanto por OS. A fração de gases é gerada no craqueamento tanto da fração OS, quanto das frações BOP e BOL. Por fim, todas estas frações formam coque no craqueamento. Assim como para todos os outros modelos, a divisão dos *lumps* não levou em consideração as classes químicas formadas, apenas a classificação pelo número de carbonos presente nas moléculas.

No Mec 2, 10 parâmetros cinéticos foram determinados, de k_1 , a k_{10} . As Equações 3.17 a 3.21 apresentam as expressões da cinética da reação para os diferentes *lumps* do modelo, considerando serem todas reações de primeira ordem:

$$(-r_{OS}) = \frac{dC_{OS}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_{OS} \quad (3.17)$$

$$(r_{BOP}) = \frac{dC_{BOP}}{dt} = k_1C_{OS} - (k_5 + k_6 + k_7)C_{BOP} \quad (3.18)$$

$$(r_{BOL}) = \frac{dC_{BOL}}{dt} = k_2C_{OS} + k_5C_{BOP} - (k_8 + k_9)C_{BOL} \quad (3.19)$$

$$(r_{BG}) = \frac{dC_{BG}}{dt} = k_3C_{OS} + k_6C_{BOP} + k_8C_{BOL} - k_{10}C_{BG} \quad (3.20)$$

$$(r_C) = \frac{dC_C}{dt} = k_4C_{OS} + k_7C_{BOP} + k_9C_{BOL} + k_{10}C_{BG} \quad (3.21)$$

Assim, escrevendo as equações de velocidade em termos de fração mássica dos *lumps* tem-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{OS}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)X_{OS}; X_{OS}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOP}}{dt} = k_1X_{OS} - (k_5 + k_6 + k_7)X_{BOP}; X_{BOP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOL}}{dt} = k_2X_{OS} + k_5X_{BOP} - (k_8 + k_9)X_{BOL}; X_{BOL}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BG}}{dt} = k_3X_{OS} + k_6X_{BOP} + k_8X_{BOL} - k_{10}X_{BG}; X_{BG}(t); t > 0 \\ \frac{dX_C}{dt} = k_4X_{OS} + k_7X_{BOP} + k_9X_{BOL} + k_{10}X_{BG}; X_C(t); t > 0 \end{array} \right. \quad (3.22)$$

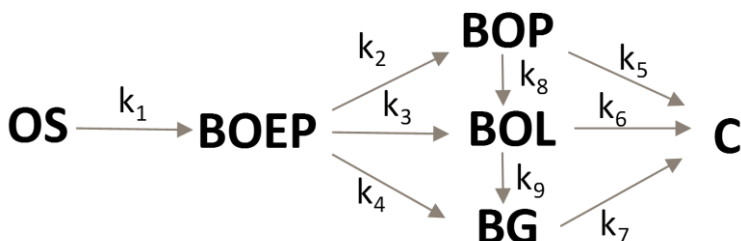
Com as condições iniciais descritas pela Equação 3.16. Com base nos resultados obtidos para as regressões nestes dois modelos cinéticos supracitados, foram propostos outros dois modelos cinéticos, a fim de melhorar os resultados das regressões, principalmente em relação ao consumo da biomassa ao longo da reação. Estes dois modelos serão tratados a seguir.

3.9.3 Mecanismo com 6 *lumps* e 9 constantes cinéticas (Mec 3)

O terceiro mecanismo proposto para a reação de craqueamento térmico de óleo de soja é composto por 6 *lumps* a 9 parâmetros, de decomposição em série-paralelo, que segue o esquema da Figura 36. Ao primeiro modelo (de 8 parâmetros) foi acrescentado um *lump* adicional, chamado de BOEP – bio-óleo extrapesado, composto majoritariamente de ácidos graxos livres e ácidos carbônicos de cadeia longa (C₁₉-C₂₂), entre os *lumps* OS e BOP.

Esta opção foi introduzida para levar em consideração que parte da biomassa triglicéridica não convertida e presente na fase líquida (bio-óleo) já sofreu processo de craqueamento nos instantes iniciais de reação, conforme proposto por Idem et al. (1996), apresentado na Figura 5.

Figura 36 – Mecanismo de 6 *lumps* com 9 parâmetros (Mec 3).



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Sendo OS a biomassa alimentada no reator; BOEP a fração de bio-óleo extrapesado, BOP a fração de bio-óleo pesado, BOL a fração de bio-óleo leve, BG a fração de gases não condensáveis, e C a fração de coque gerado no processo. Nesta análise foram levadas em consideração as composições químicas obtidas pelos resultados das análises cromatográficas de cada bio-óleo obtido pelo processo de craqueamento térmico. Por definição, ao bio-óleo extrapesado são relacionados compostos que contém de 19 a 22 carbonos na composição. Nesta proposta de mecanismo, a biomassa gera bio-óleo extrapesado, que se decompõe em bio-óleo pesado, bio-óleo leve e gases não condensáveis (<C₅). A fração gasosa é proveniente da biomassa e da fração de bio-óleo leve, que advém tanto da fração de biomassa, quanto da fração de bio-óleo pesado. A fração de coque é gerada pelas frações de bio-óleo pesado, bio-óleo leve e gases não condensáveis.

A cinética da reação conta com 9 parâmetros cinéticos a serem determinados, sendo estes as constantes da taxa da reação: k₁ a k₉. As Equações 3.23 a 3.28 apresentam as expressões da cinética da reação para os diferentes *lumps* do modelo, considerando serem todas reações de primeira ordem.

$$(-r_{OS}) = \frac{dC_{OS}}{dt} = -k_1 C_{OS} \quad (3.23)$$

$$(r_{BOEP}) = \frac{dC_{BOEP}}{dt} = k_1 C_{OS} - (k_2 + k_3 + k_4) C_{BOEP} \quad (3.24)$$

$$(r_{BOP}) = \frac{dC_{BOP}}{dt} = k_2 C_{BOEP} - (k_5 + k_8) C_{BOP} \quad (3.25)$$

$$(r_{BOL}) = \frac{dC_{BOL}}{dt} = k_3 C_{BOEP} + k_8 C_{BOP} - (k_6 + k_9) C_{BOL} \quad (3.26)$$

$$(r_{BG}) = \frac{dC_{BG}}{dt} = k_4 C_{BOEP} + k_9 C_{BOL} - k_7 C_{BG} \quad (3.27)$$

$$(r_C) = \frac{dC_C}{dt} = k_5 C_{BOP} + k_6 C_{BOL} + k_7 C_{BG} \quad (3.28)$$

Assim, pode-se escrever as equações de velocidade em termos de fração mássica dos *lumps* obtendo-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{OS}}{dt} = -k_1 X_{OS}; X_{OS}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOEP}}{dt} = k_1 X_{OS} - (k_2 + k_3 + k_4) X_{BOEP}; X_{BOEP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOP}}{dt} = k_2 X_{BOEP} - (k_5 + k_8) X_{BOP}; X_{BOP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOL}}{dt} = k_3 X_{BOEP} + k_8 X_{BOP} - (k_6 + k_9) X_{BOL}; X_{BOL}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BG}}{dt} = k_4 X_{BOEP} + k_9 X_{BOL} - k_7 X_{BG}; X_{BG}(t); t > 0 \\ \frac{dX_C}{dt} = k_5 X_{BOP} + k_6 X_{BOL} + k_7 X_{BG}; X_C(t); t > 0 \end{array} \right. \quad (3.29)$$

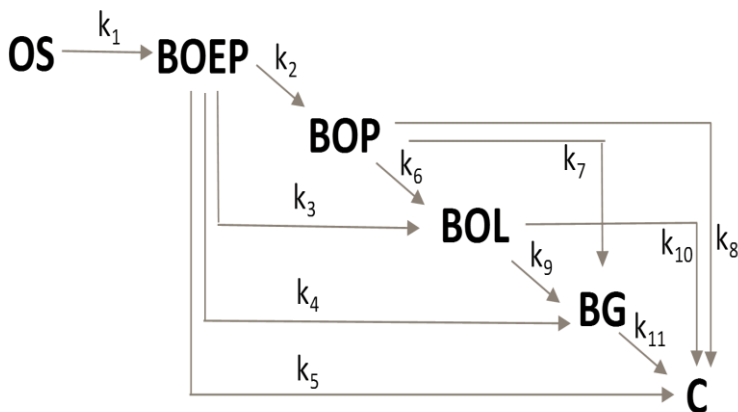
Sendo as seguintes condições iniciais para uma alimentação de óleo de soja puro no início da reação:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{OS}(0) = 1,0 \\ X_{BOEP}(0) = 0,0 \\ X_{BOP}(0) = 0,0 \\ X_{BOL}(0) = 0,0 \\ X_{BG}(0) = 0,0 \\ X_C(0) = 0,0 \end{array} \right. \quad (3.30)$$

3.9.4 Mecanismo com 6 *lumps* e 11 parâmetros cinéticos (Mec 4)

O quarto mecanismo proposto para a reação de craqueamento térmico de óleo de soja é composto por 6 *lumps* a 11 parâmetros, de decomposição em série-paralelo, que segue o esquema da Figura 37. Ao segundo modelo (de 11 parâmetros), Mec 2 foi acrescentado um *lump* adicional, chamado de BOEP – bio-óleo extrapesado, composto majoritariamente de ácidos graxos livres e ácidos carbônicos de cadeia longa (C₁₉-C₂₂), entre os *lumps* OS e BOP, conforme proposição discutida no Mec 3.

Figura 37 – Mecanismo de 6 *lumps* com 11 parâmetros (Mec 4).



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A cinética da reação conta com 11 parâmetros cinéticos a serem determinados, sendo estes as constantes da taxa da reação: k_1 a k_{11} . As Equações 3.31 a 3.36 apresentam as expressões da cinética da reação para os diferentes *lumps* do modelo, considerando serem todas reações de primeira ordem.

$$(-r_{OS}) = \frac{dC_{OS}}{dt} = -k_1 C_{OS} \quad (3.31)$$

$$(r_{BOEP}) = \frac{dC_{BOEP}}{dt} = k_1 C_{OS} - (k_2 + k_3 + k_4 + k_5) C_{BOEP} \quad (3.32)$$

$$(r_{BOP}) = \frac{dC_{BOP}}{dt} = k_2 C_{BOEP} - (k_6 + k_7 + k_8) C_{BOP} \quad (3.33)$$

$$(r_{BOL}) = \frac{dC_{BOL}}{dt} = k_3 C_{BOEP} + k_6 C_{BOP} - (k_9 + k_{10}) C_{BOL} \quad (3.34)$$

$$(r_{BG}) = \frac{dC_{BG}}{dt} = k_4 C_{BOEP} + k_7 C_{BOP} + k_9 C_{BOL} - k_{11} C_{BG} \quad (3.35)$$

$$(r_C) = \frac{dC_C}{dt} = k_5 C_{BOEP} + k_8 C_{BOP} + k_{10} C_{BOL} + k_{11} C_{BG} \quad (3.36)$$

Para o cálculo das constantes da taxa da reação, podem-se utilizar a Equação 3.11.

Desta maneira, torna-se possível escrever as equações de velocidade em termos de fração mássica dos *lumps* obtendo-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{OS}}{dt} = -k_1 X_{OS}; X_{OS}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOEP}}{dt} = k_1 X_{OS} - (k_2 + k_3 + k_4 + k_5) X_{BOEP}; X_{BOEP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOP}}{dt} = k_2 X_{BOEP} - (k_6 + k_7 + k_8) X_{BOP}; X_{BOP}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BOL}}{dt} = k_3 X_{BOEP} + k_4 X_{BOP} - (k_9 + k_{10}) X_{BOL}; X_{BOL}(t); t > 0 \\ \frac{dX_{BG}}{dt} = k_4 X_{BOEP} + k_7 X_{BOP} + k_9 X_{BOL} - k_{11} X_{BG}; X_{BG}(t); t > 0 \\ \frac{dX_C}{dt} = k_5 X_{BOEP} + k_8 X_{BOP} + k_{10} X_{BOL} + k_{11} X_{BG}; X_C(t); t > 0 \end{array} \right. \quad (37)$$

Fazendo-se uso das condições iniciais descritas pela Equação 3.30.

3.10 METODOLOGIA PARA A REGRESSÃO NUMÉRICA

Quando uma ou mais propriedades não são conhecidas, mas medidas experimentais estão disponíveis, pode-se tentar estimar grandezas desconhecidas. Neste caso, tem-se um problema inverso, que por definição, ocorre quando se tem uma informação incompleta e imprecisa dos dados de um problema (TITO, 2003). De acordo com Alifanov (1994), “a solução de um problema inverso consiste em determinar causas baseado na observação de seus efeitos”.

Os modelos matemáticos de um processo físico geralmente possuem difícil resolução analítica, por envolverem um grande número de variáveis e equações constitutivas. A maioria desses modelos engloba a resolução de conjuntos de equações diferenciais ordinárias lineares e não lineares.

Algumas técnicas utilizadas para a solução de problemas inversos têm como primeiro passo a solução do problema direto. O problema direto está baseado nas equações de balanço de massa dos produtos formados na reação de craqueamento térmico do óleo de soja que ocorre em regime estacionário. As equações diferenciais ordinárias deste modelo foram resolvidas através do método de Runge-Kutta-Felberg de quarta ordem. Para a solução dos problemas inversos apresentados neste trabalho, visando a estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de craqueamento térmico de óleo de soja, se utilizou o método de mínimos quadrados.

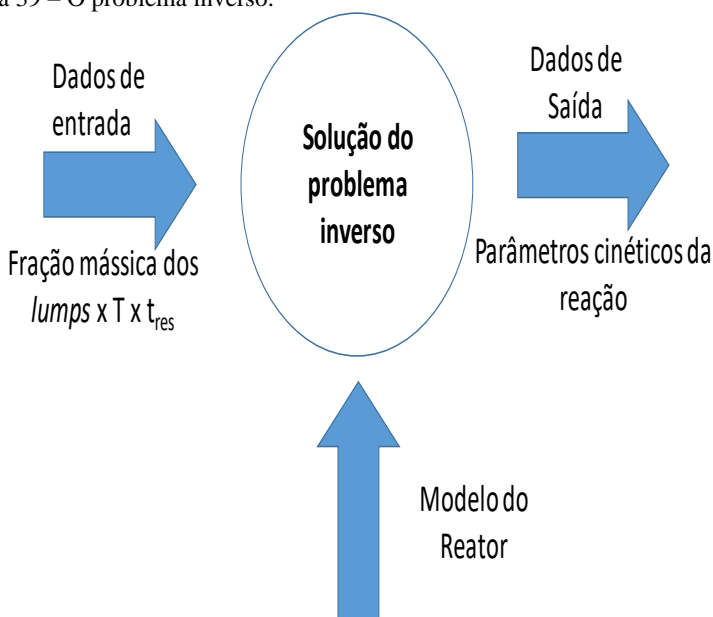
As Figuras 38 e 39 referem-se à definição de problema direto e inverso, respectivamente.

Figura 38 – O problema direto.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 39 – O problema inverso.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Para poder realizar a regressão da reação de craqueamento térmico do óleo de soja, neste trabalho serão utilizados métodos numéricos de solução do sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem que representam a cinética de cada modelo proposto. Para os modelos propostos no presente trabalho, foi analisada a influência de duas variáveis de processo (a temperatura de reação e o tempo de

residência) e, em posse da solução dos modelos cinéticos, foi determinado qual dos modelos teve uma melhor aproximação do problema físico em questão, além de ter sido feita uma comparação entre os experimentos realizados nas duas geometrias utilizadas. Para a resolução deste problema, há que se conhecer e dimensionar o tipo de reator que foi utilizado no processo. Tal equacionamento está representado a seguir.

– Modelo de reator PFR, isotérmico e estacionário

Um reator de fluxo empistonado (PFR) consiste de um tubo vazio por onde passa a mistura reacional. No caso deste estudo, há uma rosca do tipo sem fim que auxilia o transporte da matéria prima, e que tem o mesmo comprimento do reator. Os reagentes são continuamente consumidos à medida que avançam no reator ao longo de seu comprimento. Seu equacionamento pode ser representado da seguinte maneira:

$$\bullet \text{ para o } lump \ i: \quad \frac{d\bar{v}C_i}{dz} = (r_i)^* \quad \text{com} \quad C_i = \bar{\rho}X_i \quad (3.38)$$

Onde \bar{v} é a vazão volumétrica média do reator, C_i é a concentração do *lump* (que é função de uma massa específica média $\bar{\rho}$ e da fração mássica X_i do *lump*), z é o comprimento do reator e r_i corresponde a uma taxa de reação.

Reescrevendo a concentração como função da massa específica média e fração mássica do *lump* i , tem-se:

$$\frac{\bar{\rho}\bar{v}dX_i}{dz} = (r_i)^* \quad (3.39)$$

Rearranjando a equação:

$$\frac{\bar{v}dX_i}{dz} = \frac{(r_i)^*}{\bar{\rho}} = (r_i) \quad (3.40)$$

onde r_i é a taxa da reação. Rearranjando os termos para definição do tempo de residência:

$$\frac{dX_i}{dZ/\bar{v}} = \frac{dX_i}{dt} = (r_i) \quad (3.41)$$

obtendo-se assim o seguinte equacionamento:

$$\begin{cases} \frac{dX_i}{dt} = (r_i); X_i(t); 0 < t < t_{res} \\ \text{para } t = 0, \quad t(0) = 0 \end{cases} \quad (3.42)$$

Portanto, chegando-se a uma modelagem matemática igual à demonstrada nas Equações 3.15, 3.22, 3.29 e 3.37.

Uma estratégia que pode ser utilizada para a constituição do modelo cinético em questão consiste em resolver um problema numérico representado pelo seguinte problema de otimização:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar a Função Objetivo} = \sum_{i=1}^{n_{exp}} \sum_{j=1}^{n_{lump}} \left[(x_{ji})_{Exp} - (x_{ji})_{Num} \right]^2 \\ \text{Sujeita às Restrições de Inequalidade,} \\ (k_l)_{\min} < k_l < (k_l)_{\max} \text{ com } l = 1, n_{par} \\ \text{E sujeita ao modelo numérico do reator,} \\ \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_j}{dt} = f\left(\sum_{l=1}^{n_{par}} k_l, \sum_{j=1}^{n_{lump}} x_j\right); x_j(t); t > 0; j = 1, n_{lump} \\ t = 0 \rightarrow x_j(0) = x_{j0} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (3.43)$$

Para a solução do problema representado pelas Equações (3.40), foi utilizado um procedimento numérico composto por um algoritmo para o problema de otimização baseado no método Nelder-Mead-Simplex (NELDER; MEAD, 1965) acoplado a um *solver* para equações diferenciais ordinárias (EDO's) para obter a solução do modelo numérico do reator, baseado no método Runge-Kutta-Felberg de quarta ordem. Considerou-se um valor “ótimo” de função objetivo após o procedimento ser repetido diversas vezes para cada temperatura e em

todas as vezes os mesmos valores serem obtidos. Os programas de solução do problema inverso foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa CraqTerm do LDP/DEQ/FURB em linguagem FORTRAN.

3.11 CONSIDERAÇÕES

Esta metodologia apresentada foi utilizada na condução dos trabalhos. A análise e tratamento dos dados experimentais para a construção dos modelos cinéticos necessitaram de informações como as frações mássicas e propriedades físico-químicas dos produtos líquidos e gasosos e tempos de residência para cada experimento a determinadas temperaturas. No capítulo seguinte, estes dados são apresentados e discutidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos neste estudo, desde a análise das matérias-primas e produtos, ensaios experimentais realizados, como também o desenvolvimento dos modelos cinéticos para o craqueamento térmico do óleo de soja, os estudos de regressão para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação, explicitando a contribuição científica deste trabalho de Tese de Doutorado

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada nos experimentos de craqueamento térmico foi o óleo de soja, da marca Soya, lote 416B, fabricado em 26 de abril de 2016. Os testes realizados no óleo de soja foram de índice de acidez, índice de iodo e caracterização de ácidos graxos. A metodologia para estes procedimentos foi descrita no Capítulo 3 – Materiais e Métodos.

4.1.1 Índice de Acidez

O índice de acidez da amostra óleo de soja analisada foi de $0,28 \pm 0,02$ mgKOH/g. Este valor é considerado baixo, representando que na matéria prima há uma quantidade pequena de ácidos graxos livres. Este valor aumenta consideravelmente após a reação de craqueamento térmico; no entanto, esta medida não foi realizada para os produtos obtidos no presente estudo por não ser foco do mesmo. De acordo com limites estabelecidos pela legislação, este valor encontra-se dentro do esperado para uma amostra de óleo vegetal não processado, que é de no máximo 0,3 para os óleos de soja, milho, girassol e arroz (ANVISA, 2004).

4.1.2 Índice de Iodo

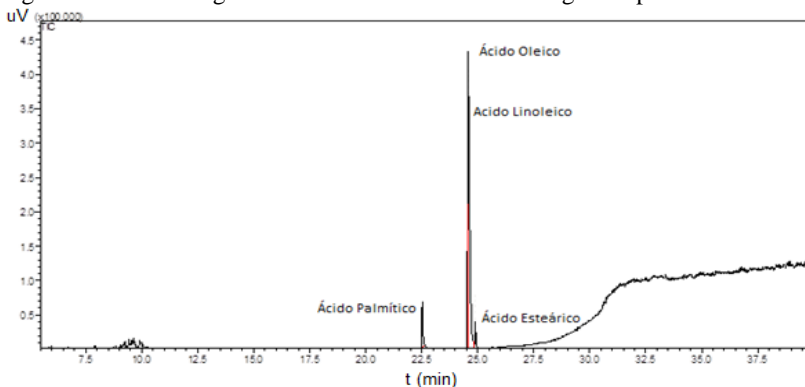
O índice de iodo é utilizado como estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras. Segundo Maia (2006), quanto maior o índice de iodo, maior o número de duplas ligações (insaturações) presentes no óleo. O resultado obtido para a amostra de óleo de soja foi de 134,62 g I₂/100g. Este resultado se mostrou de acordo com o esperado para um óleo vegetal não processado (100-150 g I₂/100 g) de acordo com a legislação (ANVISA, 2004). Tal fato corrobora com o que

já foi discutido no Capítulo 3 – Materiais e Métodos, de que um óleo com um grau de insaturação elevado se trata de uma matéria-prima adequada para o craqueamento térmico de óleo de fritura, já que permite uma conversão mais elevada do que quando se utiliza uma matéria-prima que apresente valores menores para este índice – como é o caso das gorduras saturadas, que apresentam valores de índice de iodo próximos de zero.

4.1.3 Ácidos Graxos

Através de ensaios de cromatografia puderam-se identificar os ácidos graxos presentes no óleo de soja. Na Figura 40 está apresentado o cromatograma obtido na análise.

Figura 40 – Cromatograma obtido na análise de ácidos graxos por GC-MS.



Fonte: da Autora (2017).

Os picos identificados, em sequência de tempo de retenção, foram: ácido palmítico, linoleico, ácido oleico e ácido esteárico. A porcentagem em que cada um aparece na amostra (perfil FAME da amostra) está detalhada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do óleo de soja.

Ácido Graxo	Amostra (%)
Ácido palmítico	7,24
Ácido linoleico	38,57
Ácido oleico	49,70
Ácido esteárico	4,49

Fonte: Elaborado pela Autora (2017).

Com estes dados torna-se possível avaliar os resultados obtidos no craqueamento térmico do óleo de soja, no que diz respeito à quantidade e tipos de produtos formados neste tipo de reação.

Estes ensaios permitiram, portanto, validar o óleo de soja como boa fonte de biomassa triglicéridica nos ensaios de craqueamento térmico, haja vista serem conhecidas as propriedades iniciais, podendo-se assim analisar os resultados dos produtos obtidos.

4.2 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

De acordo com os dados informados no Capítulo 3 – Materiais e Métodos – foram realizados ensaios de craqueamento térmico em 6 diferentes temperaturas e em triplicata, com uma vazão mássica de óleo de soja constante e fixa de 350 g/h. Por uma limitação física do reator, que não permitiu o uso de vazões menores para os experimentos, e a fim de se obter mais pontos experimentais para as regressões numéricas que seriam posteriormente realizadas, foram executados experimentos adicionais para a obtenção de pontos intermediários entre o quinto e sexto ponto de coleta (ponto final), totalizando então 8 tempos de residência para cada temperatura avaliada. Desta maneira, do primeiro ao quinto ponto de coleta, os dados foram obtidos sempre no mesmo experimento, através das coletas laterais. Os pontos seguintes de análise foram obtidos através de experimentos independentes, onde foi variada a vazão mássica (680 e 500 g/h, respectivamente) e obtidos novos tempos de residência, a partir da coleta apenas da amostra final para análise. Por fim, o último ponto de cada sequência de experimentos foi a coleta do produto final em cada temperatura com a vazão fixa de 350 g/h.

4.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DOS PRODUTOS

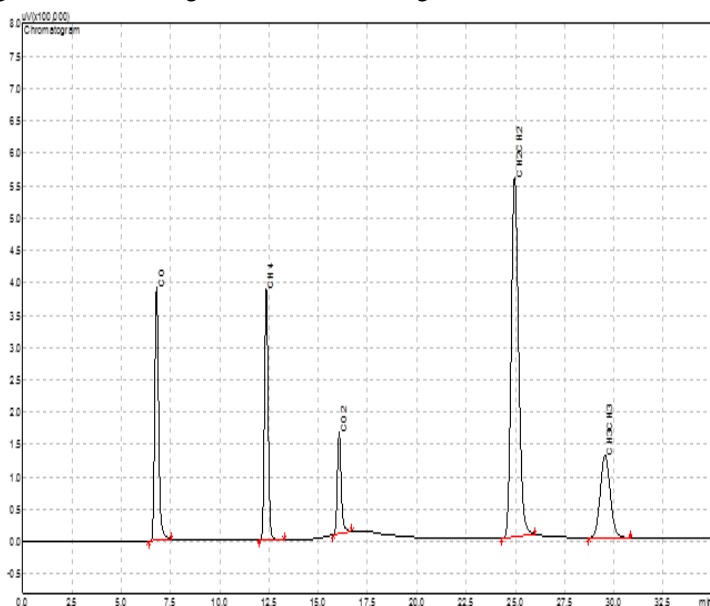
Os produtos líquidos (bio-óleo) e gasosos (gases não condensáveis) dos experimentos de craqueamento térmico foram caracterizados através de análises cromatográficas, realizadas no Laboratório de Cromatografia (LCR/FURB) da Universidade Regional de Blumenau conforme metodologia apresentada no Capítulo 3 desta Tese de Doutorado.

4.3.1 Análise dos Gases Não Condensáveis

Para os gases não condensáveis, a análise de cada amostra quantifica em percentual volumétrico a presença de 6 compostos: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4). Estes são os compostos calibrados no equipamento para identificação (a partir de amostra padrão com composição conhecida). O percentual restante da amostra que não foi identificado é considerado como sendo compostos com 3 e 4 carbonos (propano e n-butano).

A Figura 41 traz o cromatograma dos gases não condensáveis a $550\text{ }^\circ\text{C}$ e no ponto final de coleta. Todos os outros cromatogramas são semelhantes e foram interpretados de maneira análoga.

Figura 41 – Cromatograma referente à fase gasosa.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

No que diz respeito à análise dos gases produzidos na reação de craqueamento térmico, uma avaliação foi realizada a fim de verificar se o tempo de residência e as temperaturas alteravam a composição das amostras. As Tabelas 2 a 7 trazem as frações volumétricas obtidas

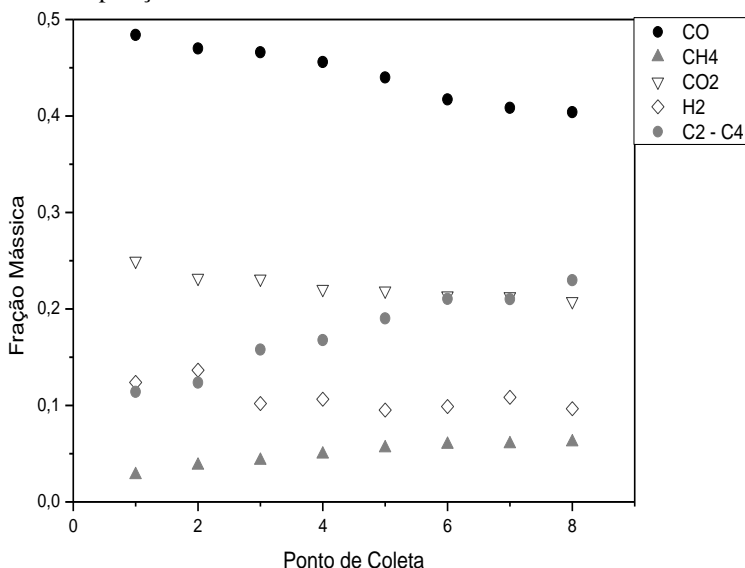
através da cromatografia gasosa e as Figuras 42 a 47 a distribuição por componente identificado na amostra. A fração gasosa foi identificada em monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e a fração correspondente a propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), etano (CH₂CH₂) e eteno (CH₃CH₃) foi agrupada e denominada C₂-C₄.

Tabela 2 – Composição dos Gases a 450 °C.

Ponto de coleta axial	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ – C ₄
1	0,4841	0,0280	0,2498	0,1240	0,1140
2	0,4700	0,0378	0,2321	0,1365	0,1236
3	0,4660	0,0430	0,2312	0,1021	0,1578
4	0,4558	0,0495	0,2204	0,1066	0,1677
5	0,4400	0,0559	0,2189	0,0951	0,1902
6	0,4172	0,0595	0,2139	0,0990	0,2103
7	0,4084	0,0601	0,2130	0,1084	0,2101
8	0,4038	0,0621	0,2078	0,0965	0,2299

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 42 – Composição dos Gases a 450 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

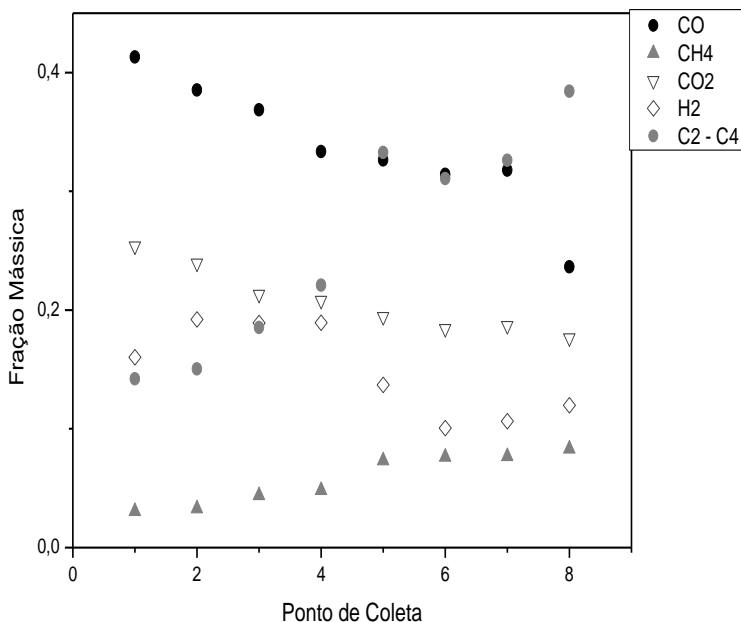
Pode-se observar na Figura 42 que há uma queda na quantidade de CO e CO₂, enquanto que a fração de CH₄ e C₂-C₄ aumenta, ao longo do tempo de residência. O hidrogênio não segue uma tendência específica.

Tabela 3 – Composição dos gases a 475 °C.

Ponto de coleta axial	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ - C ₄
1	0,4131	0,0307	0,2538	0,1603	0,1421
2	0,3852	0,0329	0,2393	0,1922	0,1504
3	0,3685	0,0440	0,2130	0,1892	0,1853
4	0,3334	0,0483	0,2080	0,1893	0,2210
5	0,3263	0,0734	0,1944	0,1370	0,3328
6	0,3142	0,0764	0,1844	0,1006	0,3106
7	0,3177	0,0769	0,1868	0,1064	0,3260
8	0,2364	0,0832	0,1764	0,1198	0,3842

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 43 – Composição dos Gases a 475 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

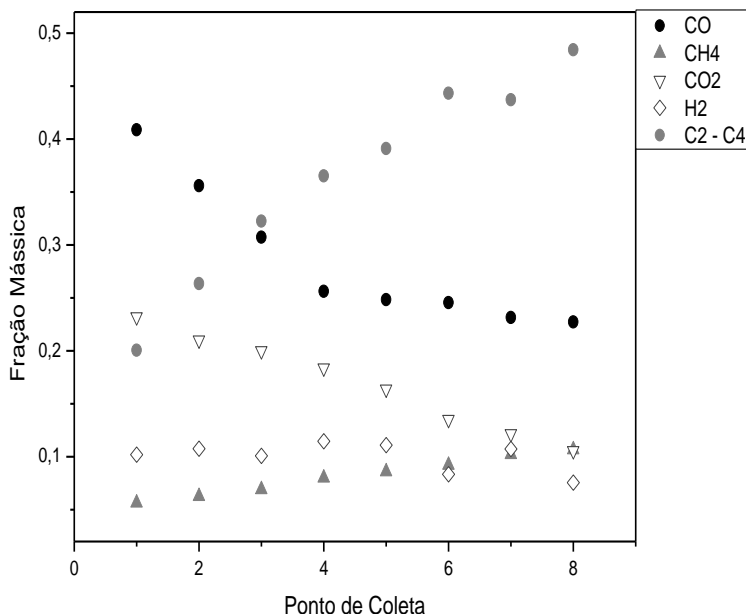
É possível verificar que na temperatura de 475 °C as frações de CO e CO₂ mantêm o mesmo comportamento da temperatura de 450 °C, embora a formação de CO seja menor, e a fração que compreende os compostos C₂-C₄ (propano, butano, etano e eteno) tenha um aumento expressivo se comparada à temperatura de 450 °C.

Tabela 4 – Composição dos Gases a 500 °C.

Ponto de coleta axial	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ – C ₄
1	0,4087	0,0565	0,2322	0,1021	0,2005
2	0,3560	0,0626	0,2101	0,1077	0,2636
3	0,3073	0,0691	0,2001	0,1009	0,3226
4	0,2562	0,0801	0,1838	0,1147	0,3652
5	0,2484	0,0860	0,1637	0,1109	0,3910
6	0,2455	0,0922	0,1353	0,0836	0,4433
7	0,2315	0,1022	0,1216	0,1075	0,4372
8	0,2274	0,1069	0,1058	0,0757	0,4842

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 44 – Composição dos Gases a 500 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

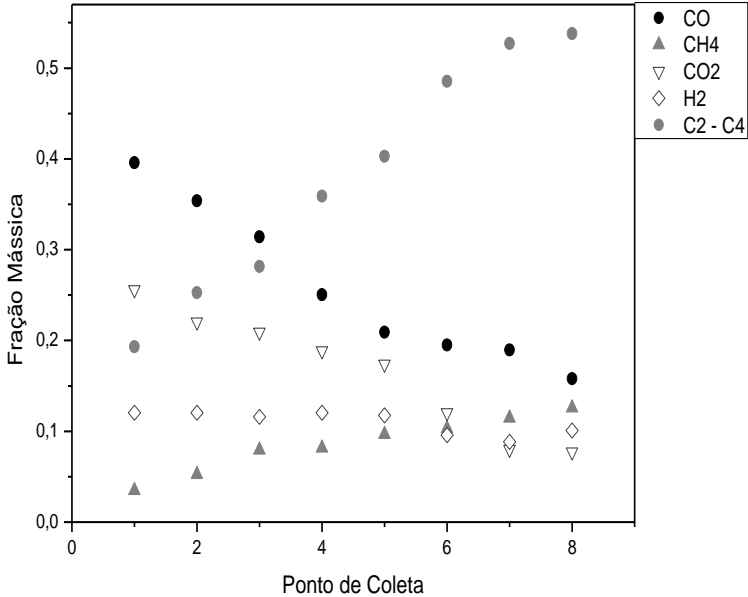
Percebe-se que na temperatura de 500 °C, a queda da formação de CO é acentuada, assim como a de CO₂, favorecendo a formação de compostos C₂-C₄ nesta temperatura. O perfil dos outros compostos segue a mesma tendência das análises anteriores.

Tabela 5 – Composição dos Gases a 525 °C.

Ponto de coleta axial	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ – C ₄
1	0,3957	0,0348	0,2559	0,1205	0,1931
2	0,3540	0,0525	0,2203	0,1204	0,2528
3	0,3142	0,0794	0,2092	0,1158	0,2814
4	0,2503	0,0817	0,1885	0,1205	0,3589
5	0,2092	0,0967	0,1739	0,1174	0,4028
6	0,1951	0,1032	0,1205	0,0959	0,4854
7	0,1896	0,1146	0,0801	0,0884	0,5272
8	0,1579	0,1259	0,0772	0,1010	0,5380

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 45 – Composição dos Gases a 525 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

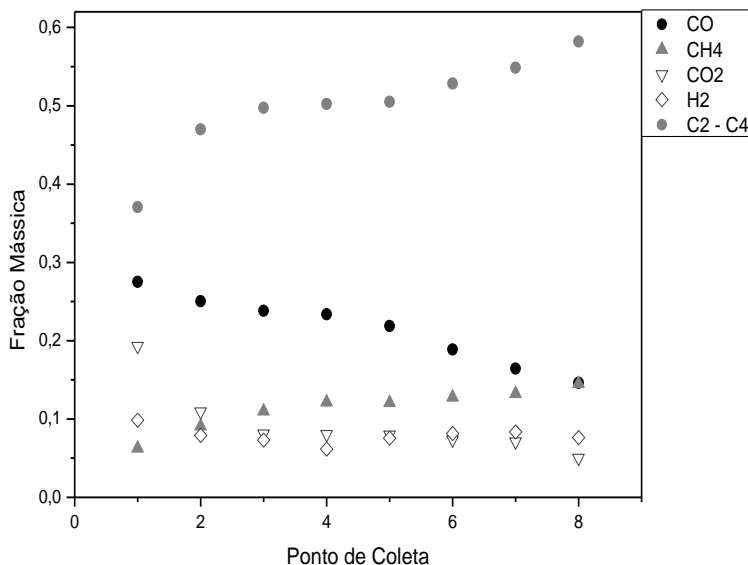
Conforme a temperatura aumenta, maior a queda na formação de CO e CO₂, além do aumento da formação de CH₄ e compostos compreendidos na faixa C₂-C₄. No processo de craqueamento térmico, CO e CO₂ são formados através das reações de descarbonilação e descarboxilação, porém, a medida em que o tempo de residência aumenta, estes compostos vão sendo consumidos na formação de outros produtos, como é o caso dos ácidos carboxílicos e aldeídos.

Tabela 6 – Composição dos Gases a 550 °C.

Ponto de coleta	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ – C ₄
1	0,2753	0,0627	0,1929	0,0984	0,3707
2	0,2506	0,0910	0,1094	0,0789	0,4700
3	0,2383	0,1101	0,0810	0,0733	0,4974
4	0,2337	0,1217	0,0805	0,0618	0,5023
5	0,2189	0,1209	0,0796	0,0756	0,5051
6	0,1887	0,1278	0,0736	0,0816	0,5283
7	0,1643	0,1323	0,0712	0,0835	0,5487
8	0,1462	0,1454	0,0503	0,0762	0,5819

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 46 – Composição dos Gases a 550 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

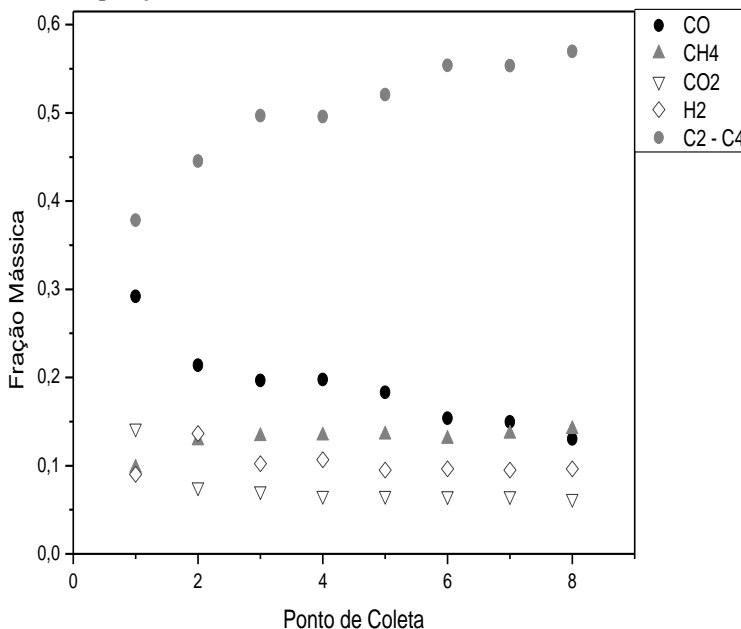
Nota-se através da análise da Figura 47, que desde os primeiros momentos de reação a produção de CO e CO₂ já é expressivamente menor, enquanto as faixas de CH₄ e C₂-C₄ além de iniciarem acima dos valores em outras temperaturas, sofrem um aumento acentuado de produção ao longo do reator. Isso deve-se ao fato de que a reação de craqueamento térmico a temperaturas acima de 525 °C favorece a formação de gases frente à formação de produtos líquidos, já que a quebra dos ácidos graxos da matéria-prima é mais eficiente nestas temperaturas.

Tabela 7 – Composição dos Gases a 575 °C.

Ponto de coleta axial	Fração Volumétrica				
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ – C ₄
1	0,2919	0,0975	0,1422	0,0902	0,3782
2	0,2139	0,1287	0,0757	0,1365	0,4453
3	0,1966	0,1333	0,0711	0,1021	0,4969
4	0,1977	0,1340	0,0659	0,1066	0,4958
5	0,1830	0,1351	0,0661	0,0951	0,5207
6	0,1538	0,1304	0,0655	0,0965	0,5538
7	0,1497	0,1362	0,0655	0,0951	0,5535
8	0,1301	0,1412	0,0626	0,0965	0,5696

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 47 – Composição dos Gases a 575 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Assim como na temperatura de 575 °C, verifica-se a diminuição na formação de CO e CO₂, e um acréscimo nas frações de C₂-C₄ e CH₄. A fração de hidrogênio, assim como em todas as outras análises, não apresentou uma tendência definida, podendo ser considerada constante ao longo do processo.

A análise dos gases além de permitir um melhor entendimento das reações sucessivas que ocorrem no processo de craqueamento térmico, permite obter as massas específicas dos gases, necessárias para a obtenção das frações mássicas de cada um, permitindo assim o fechamento do balanço de massa do processo. Esta massa específica refere-se ao gás na saída do reator, em temperatura ambiente, e foi determinada através dos resultados do balanço de massa das espécies químicas, da composição dos produtos e obtida pela equação dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

$$n = \frac{m}{PM} \quad (4.2)$$

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{R \cdot T} \quad (4.3)$$

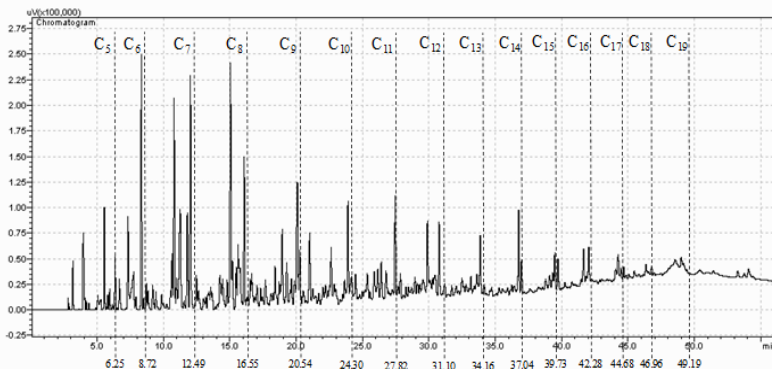
Onde P é a pressão do sistema (atm), PM é o peso molecular médio dos produtos (g/gmol), T é a temperatura de saída do gás do reator (K), R é a constante universal dos gases (0,082 L.atm/K.gmol) e ρ é a massa específica dos produtos na saída do reator (g/L ou kg/m³).

4.3.2 Análise do Bio-óleo

Para o bio-óleo, a análise de cada amostra consiste na determinação em percentual volumétrico do número de carbonos presentes, agrupados em frações de abaixo de 6 carbonos na cadeia (<C₆) até frações com 19 carbonos na cadeia (C₁₉) e posterior extrapolação dos dados para 24 carbonos na cadeia (C₂₄), permitindo assim a identificação do percentual de hidrocarbonetos leves e pesados. É importante ressaltar que esta análise não qualifica os compostos de acordo com a função orgânica (alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, ésteres, aldeídos etc.) e sim, utiliza um padrão de n-alcanos alifáticos como calibração.

A Figura 48 traz o cromatograma do bio-óleo a 550 °C e no ponto final de coleta. Todos os outros cromatogramas são semelhantes e foram interpretados de maneira análoga.

Figura 48 – Cromatograma referente à fase líquida.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A seguir, serão apresentados os resultados da análise cromatográfica dos produtos obtidos por ponto de coleta axial, em termos de fração volumétrica relativa.

Tabela 8 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 450 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	5,325	5,892	6,780	8,514	9,833	11,910	12,106	12,228
C6 a C7	4,902	5,634	6,605	6,661	6,980	10,533	10,478	10,825
C7 a C8	4,989	6,332	7,140	7,838	8,110	8,228	8,413	8,500
C8 a C9	5,617	6,291	6,765	6,847	7,398	8,134	8,293	8,357
C9 a C10	4,015	4,131	4,633	4,777	5,447	5,723	5,887	6,154
C10 a C11	3,340	3,386	4,513	4,612	4,841	4,968	5,666	6,293
C11 a C12	6,144	6,481	6,598	6,700	6,725	6,950	6,964	7,319
C12 a C13	2,179	2,069	2,266	2,388	2,983	2,123	2,973	2,078
C13 a C14	3,099	2,667	2,779	3,258	3,863	3,578	3,460	3,675
C14 a C15	4,243	4,675	4,449	4,296	5,154	5,584	5,983	5,612
C15 a C16	6,927	6,082	6,548	6,713	7,025	6,347	6,376	7,384
C16 a C17	2,633	2,358	2,381	2,840	3,185	3,005	2,266	2,165
C17 a C18	6,993	6,071	6,082	6,059	6,093	5,976	5,323	5,282
C18 a C19	3,433	3,452	2,943	2,395	2,199	1,888	1,866	1,496
C19 a C20	7,550	6,902	5,935	5,875	5,779	4,382	4,205	3,418
C20 a C21	0,969	0,884	0,889	0,782	0,987	0,778	0,908	0,987
C21 a C22	12,763	12,350	10,149	8,945	6,718	5,952	5,320	5,002
C22 a C23	1,400	1,171	0,883	0,789	0,731	0,270	0,250	0,231
C23 a C24	6,859	6,750	6,641	5,476	3,679	2,500	2,312	2,314
Acima C24	6,621	6,423	5,021	4,234	2,270	1,170	0,950	0,680

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 9 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 475 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	7,034	8,272	9,257	9,640	10,865	11,956	13,560	14,012
C6 a C7	5,170	5,815	5,913	6,620	7,939	8,783	9,131	10,782
C7 a C8	5,775	6,232	6,405	6,631	6,513	6,747	7,807	8,737
C8 a C9	6,092	6,641	6,277	6,784	6,972	7,540	7,928	8,129
C9 a C10	4,633	5,878	5,244	5,715	5,312	5,429	5,580	5,359
C10 a C11	5,143	5,367	5,063	5,690	6,403	6,469	6,500	6,556
C11 a C12	6,694	6,990	7,735	7,570	7,470	6,913	7,413	7,153
C12 a C13	2,024	2,639	2,939	2,832	2,582	2,602	2,282	2,706
C13 a C14	3,333	2,953	3,858	3,731	3,498	3,835	3,879	3,121
C14 a C15	4,170	4,720	4,680	4,228	4,162	4,788	4,324	4,681
C15 a C16	6,138	6,231	6,294	5,993	5,290	5,489	4,215	3,659
C16 a C17	2,419	2,844	3,489	3,206	3,301	2,935	2,846	2,316
C17 a C18	6,213	6,520	6,410	5,930	5,850	4,691	3,878	3,728
C18 a C19	5,479	4,532	4,351	4,268	4,024	3,335	3,647	2,913
C19 a C20	6,439	5,871	5,832	4,750	4,389	4,168	3,033	3,096
C20 a C21	0,969	1,111	0,912	1,089	0,917	0,978	0,992	0,955
C21 a C22	11,797	9,592	9,215	8,937	8,775	8,421	8,291	8,325
C22 a C23	0,947	0,880	0,798	0,736	0,776	0,773	0,775	0,701
C23 a C24	4,886	3,400	3,076	3,107	2,964	2,932	2,800	2,715
Acima C24	4,645	3,512	2,254	2,542	1,998	1,218	1,119	0,356

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 10 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 500 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	10,671	10,720	11,626	12,021	12,725	14,443	15,022	15,411
C6 a C7	5,273	5,697	6,718	7,376	9,399	10,066	12,131	12,212
C7 a C8	5,503	5,724	6,108	6,837	7,020	7,895	9,459	10,413
C8 a C9	5,134	6,106	6,293	6,340	7,708	7,638	8,326	9,081
C9 a C10	5,079	5,620	5,936	6,509	7,062	7,365	7,208	7,303
C10 a C11	5,611	6,581	6,832	7,697	8,126	8,414	8,441	8,070
C11 a C12	5,750	6,111	6,555	6,774	7,773	7,750	7,120	7,303
C12 a C13	2,475	2,604	2,578	2,326	2,880	2,369	2,809	2,415
C13 a C14	2,670	2,775	2,826	2,594	2,570	2,850	2,212	2,061
C14 a C15	8,346	8,122	8,876	8,317	8,010	8,057	8,330	8,775
C15 a C16	7,699	7,578	6,293	6,521	5,085	4,343	4,183	4,057
C16 a C17	3,442	2,102	2,030	2,750	2,139	2,274	1,952	1,951
C17 a C18	5,789	5,365	5,133	4,900	5,029	5,259	4,728	4,092
C18 a C19	2,253	2,147	2,118	2,036	1,819	1,266	0,994	0,981
C19 a C20	5,746	5,874	5,059	4,268	3,966	3,278	2,530	2,361
C20 a C21	2,294	1,987	1,291	1,102	0,982	0,744	0,650	0,452
C21 a C22	8,646	7,982	7,170	6,512	4,804	4,202	2,550	2,021
C22 a C23	1,209	0,998	0,769	0,412	0,377	0,225	0,220	0,173
C23 a C24	3,385	2,904	2,724	2,398	2,013	1,518	1,112	0,868
Acima C24	3,025	3,002	3,064	2,310	0,514	0,045	0,023	0,000

Fonte: elaborado pela Autora (2017)

Tabela 11 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 525 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	11,292	11,395	12,530	14,020	14,320	15,123	16,513	17,250
C6 a C7	7,832	8,482	8,709	10,435	11,411	12,532	13,473	14,818
C7 a C8	6,447	6,579	6,088	6,247	7,491	8,824	9,134	9,200
C8 a C9	6,530	6,459	6,681	7,458	7,453	9,612	9,267	9,581
C9 a C10	4,023	5,591	6,503	6,667	7,208	7,792	7,716	7,802
C10 a C11	6,213	6,687	6,462	6,465	6,457	6,604	6,367	6,150
C11 a C12	5,923	6,178	6,617	6,056	6,692	6,054	6,907	6,303
C12 a C13	1,823	2,442	2,250	2,147	2,199	4,267	2,852	2,415
C13 a C14	3,172	3,700	4,059	4,388	5,010	2,841	3,032	2,761
C14 a C15	6,494	6,211	7,632	7,970	7,564	7,887	7,987	8,775
C15 a C16	7,030	6,902	6,516	5,303	4,300	3,931	3,730	3,560
C16 a C17	2,303	2,823	2,220	2,405	2,304	1,950	1,752	1,453
C17 a C18	6,637	6,476	5,989	5,597	4,932	3,357	3,375	3,092
C18 a C19	2,028	1,528	1,441	1,247	1,397	1,213	0,998	0,965
C19 a C20	5,427	5,184	5,016	4,308	3,755	2,954	2,484	2,361
C20 a C21	1,564	1,181	0,947	0,885	0,761	0,651	0,552	0,452
C21 a C22	6,381	6,153	5,724	4,907	3,685	2,484	2,334	2,021
C22 a C23	1,454	0,820	0,482	0,314	0,228	0,200	0,198	0,173
C23 a C24	3,147	2,080	2,147	1,733	1,508	0,903	0,899	0,868
Acima C24	4,280	3,129	1,987	1,447	1,325	0,820	0,430	0,000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 12 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 550 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	13,572	13,725	14,707	15,298	16,245	17,950	18,862	19,221
C6 a C7	8,423	8,547	9,864	10,064	11,022	13,210	15,274	15,821
C7 a C8	8,107	8,407	8,515	8,487	9,221	12,031	12,553	12,993
C8 a C9	8,505	8,413	8,913	9,637	8,351	10,197	10,963	11,487
C9 a C10	5,205	6,263	7,367	6,522	7,162	7,716	7,612	7,622
C10 a C11	6,210	7,368	7,425	8,131	8,812	8,419	8,818	9,011
C11 a C12	7,257	7,261	7,560	7,550	6,447	7,061	7,091	7,207
C12 a C13	3,185	2,961	2,911	2,574	2,548	2,477	2,342	2,220
C13 a C14	3,342	3,724	3,609	3,275	3,348	3,806	3,107	3,026
C14 a C15	4,414	4,170	4,196	4,628	4,503	4,726	4,202	4,035
C15 a C16	6,021	5,612	5,120	4,842	3,986	3,248	2,387	2,190
C16 a C17	2,343	2,689	2,388	2,599	2,455	1,810	1,445	1,003
C17 a C18	4,057	4,067	4,038	3,219	3,214	2,244	1,629	1,258
C18 a C19	1,608	1,492	1,261	1,197	1,064	0,845	0,720	0,500
C19 a C20	5,912	5,584	4,023	4,527	6,045	1,454	1,118	1,226
C20 a C21	0,989	0,705	0,579	0,437	0,260	0,067	0,035	0,024
C21 a C22	5,807	5,201	4,133	3,930	3,091	1,944	1,325	0,840
C22 a C23	0,863	0,290	0,347	0,295	0,281	0,120	0,098	0,047
C23 a C24	1,548	1,459	1,362	1,532	0,948	0,652	0,420	0,269
Acima C24	2,633	2,061	1,681	1,255	0,998	0,023	0,000	0,000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 13 – Composição em fração volumétrica relativa do bio-óleo por número de carbonos a 575 °C.

Ponto de Coleta	1	2	3	4	5	6	7	8
Abaixo C6	16,525	16,016	15,587	14,275	16,264	16,077	17,183	18,397
C6 a C7	13,012	12,128	13,717	14,711	17,023	18,506	19,066	19,230
C7 a C8	6,279	6,668	5,487	9,029	7,610	11,869	11,978	12,044
C8 a C9	5,066	6,410	7,412	8,461	8,398	10,913	11,103	12,029
C9 a C10	5,546	5,699	6,120	6,335	6,447	6,905	6,611	6,255
C10 a C11	5,357	7,519	8,037	8,377	9,841	9,872	10,111	10,023
C11 a C12	6,049	6,109	6,256	6,276	6,411	6,276	6,325	5,935
C12 a C13	5,603	6,014	5,611	4,975	4,983	4,333	4,216	3,818
C13 a C14	3,342	3,281	3,062	2,744	2,863	2,428	2,383	2,145
C14 a C15	4,926	4,775	4,866	4,908	4,154	4,384	3,908	4,179
C15 a C16	5,021	4,509	4,229	4,297	3,825	2,887	2,554	2,256
C16 a C17	2,210	2,164	2,155	2,132	1,985	1,111	1,085	1,077
C17 a C18	3,312	3,251	3,054	2,766	2,793	1,945	1,896	1,399
C18 a C19	1,468	1,515	1,200	0,946	0,799	0,480	0,359	0,321
C19 a C20	4,070	3,985	3,321	2,780	1,579	0,856	0,721	0,632
C20 a C21	1,263	0,910	0,873	0,831	0,832	0,047	0,048	0,025
C21 a C22	3,423	3,039	4,550	3,254	2,773	1,112	0,452	0,234
C22 a C23	0,962	0,639	0,593	0,499	0,310	0,000	0,000	0,000
C23 a C24	3,666	2,565	1,545	1,201	0,760	0,000	0,000	0,000
Acima C24	2,900	2,805	2,323	1,203	0,350	0,000	0,000	0,000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Pode-se perceber que o aumento da temperatura favorece as reações de craqueamento térmico, onde as frações mais leves aumentam, e as frações mais pesadas se convertem mais rapidamente, enquanto as frações intermediárias se mantêm. Isto pode ser reflexo das reações de polimerização que ocorrem paralelas às de craqueamento térmico, como discutido anteriormente.

Estes valores são volumétricos e relativos, necessitando, portanto que seja feita a conversão para frações mássicas, com base nas massas molares dos compostos envolvidos. Assim, torna-se possível obter as frações mássicas de gás (BG), bio-óleo leve (BOL), bio-óleo pesado (BOP) e de biomassa não convertida (OS), que permitem a proposição de modelos cinéticos para a reação de craqueamento térmico do óleo de soja.

As Tabelas 14 e 15 permitem visualizar a distribuição da massa específica e da massa molar, respectivamente, ao longo dos pontos de coleta no reator de craqueamento. Percebe-se que os valores diminuam tanto em relação ao aumento da temperatura, quanto ao o aumento do tempo de residência, corroborando os resultados esperados, de que quanto maiores estes dois parâmetros, maior a conversão, e consequentemente, menores as massas específicas e moleculares obtidas.

Tabela 14 – Massa específica da mistura (em g/cm³) ao longo do reator, por temperatura.

Ponto de Coleta	Temperatura (°C)					
	450	475	500	525	550	575
1	4,15	3,83	3,53	3,36	3,01	2,90
2	4,09	3,66	3,45	3,22	2,92	2,81
3	3,95	3,58	3,37	3,12	2,78	2,75
4	3,83	3,55	3,26	3,00	2,76	2,58
5	3,61	3,49	3,05	2,89	2,70	2,41
6	3,74	3,40	2,91	2,69	2,34	2,09
7	3,35	3,31	2,75	2,62	2,19	2,02
8	3,27	3,25	2,68	2,54	2,12	1,97

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

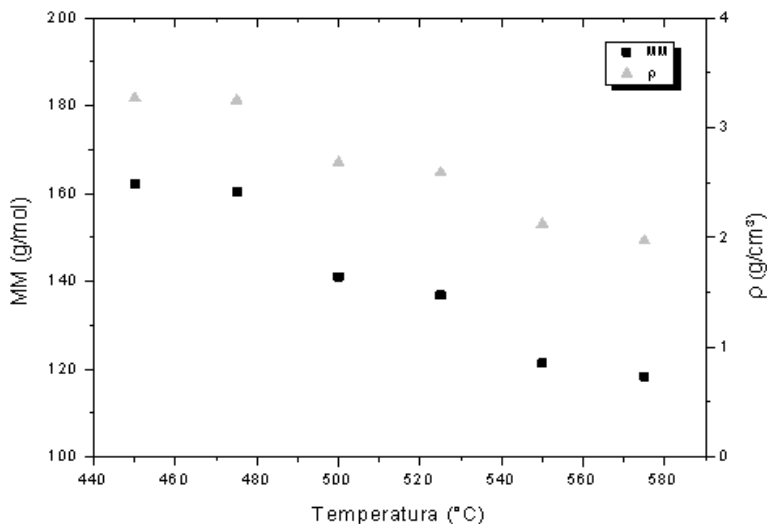
Tabela 15 – Massa molar média (g/mol) ao longo do reator, por temperatura.

Ponto de Coleta	Temperatura (°C)					
	450	475	500	525	550	575
1	212,17	199,92	188,03	181,17	165,26	160,13
2	206,38	189,17	183,01	173,92	160,68	156,15
3	196,36	185,19	176,91	168,65	154,59	153,42
4	188,78	181,81	170,89	160,83	151,33	145,52
5	177,97	176,98	159,70	154,77	147,74	137,31
6	165,91	171,41	152,61	144,59	131,01	124,07
7	163,67	165,69	144,48	170,56	124,54	120,92
8	162,21	160,46	141,01	136,82	121,37	118,31

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 49 traz a distribuição das massas molar e específica, por temperatura, nos pontos finais de coleta no reator para cada análise.

Figura 49 – Massa molar (MM) e massa específica (ρ) como função da temperatura no craqueamento térmico de óleo de soja.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Pode-se perceber, pela tendência dos pontos experimentais, que os resultados encontrados foram coerentes para esta reação, ou seja, conforme a temperatura aumentava, menores os valores de massa

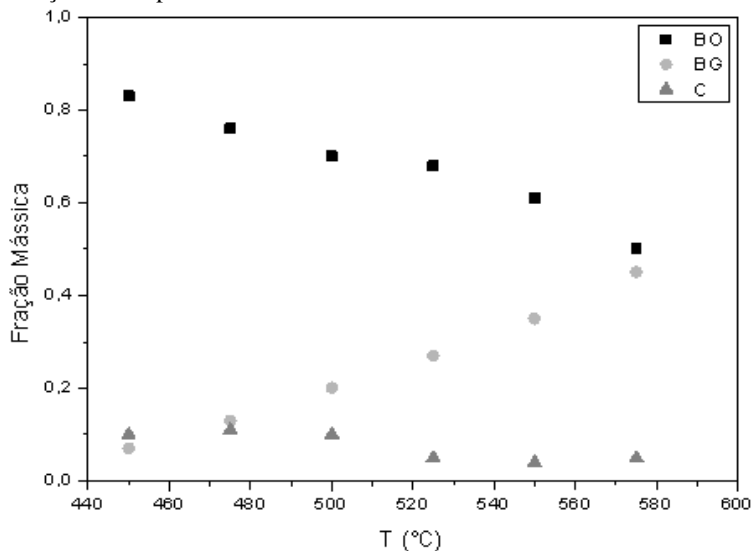
específica e massa molar média das amostras. Este fato evidencia que o craqueamento térmico de fato ocorreu, já que os valores diminuíram progressivamente com o aumento da temperatura de reação.

4.4 BALANÇO DE MASSA

Para cada ponto de coleta ao longo do reator, amostras de líquido e gás foram obtidas e quantificadas, para realizar o fechamento do balanço de massa da reação. Todas as seringas foram pesadas vazias, com amostra de gás e líquido, e com esgotamento do gás, para a determinação de cada fração. A quantificação do coque foi feita no ponto final da reação, e este valor foi considerado constante para cada ponto de coleta, visto que não havia como determinar esta fração nos pontos intermediários ao longo do reator. Em todas as análises do balanço de massa, as frações mássicas são definidas como a conversão em produtos (bio-óleo, gases não condensáveis e coque) em função do tempo de residência, ou seja, do tempo em que a matéria-prima permanece em reação dentro do reator.

Como uma tendência principal, a fração em massa do produto líquido diminuiu com a temperatura em função do aumento da fração mássica de gases não condensáveis. Analisando os resultados de cada amostra final (ponto de coleta número 8) percebe-se que em temperaturas mais baixas (475 e 500 °C), a fração mássica de coque permaneceu quase constante (em 0,1) e, em seguida, diminuiu abruptamente para cerca de metade desse valor (0,05) em temperaturas mais elevadas (525 e 575 °C), como pode ser visualizado na Figura 50.

Figura 50 – Frações mássicas globais do craqueamento térmico do óleo de soja em função da temperatura.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Esse comportamento pode ser explicado considerando o mecanismo de craqueamento térmico proposto por Idem et al. (1996) onde o coque é produzido diretamente do óleo por uma reação de poli condensação, e a partir da divisão de hidrocarbonetos de cadeia longa na primeira etapa do craqueamento térmico. A diminuição abrupta na fração de massa de bio-óleo também é uma evidência desse mecanismo. Em temperaturas mais altas, a rota de produção de coque está relacionada à condensação de poli aromáticos produzidos nas etapas finais do craqueamento térmico. De fato, a composição química do óleo de canola é bastante semelhante à do óleo de soja em termos de perfil FAME, e o mecanismo para o craqueamento térmico do óleo de canola pode, portanto, ser utilizado para a interpretação dos resultados obtidos neste estudo.

As Tabelas 16 a 21 trazem as frações mássicas obtidas para cada produto gerado na reação de craqueamento térmico do óleo de soja quando analisados os pontos de coletas laterais.

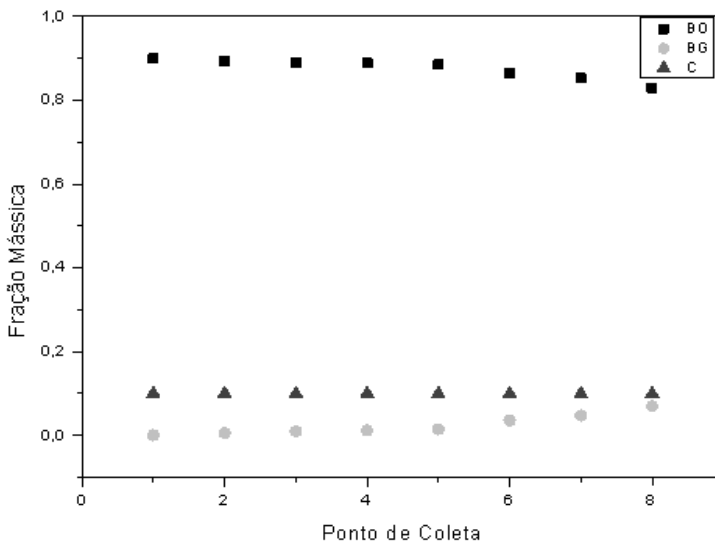
Tabela 16 – Rendimento dos experimentos a temperatura de 450 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,8990	0,0010	0,1000
2	0,8943	0,0057	0,1000
3	0,8900	0,0100	0,1000
4	0,8881	0,0119	0,1000
5	0,8851	0,0148	0,1000
6	0,8641	0,0360	0,1000
7	0,8520	0,0480	0,1000
8	0,8299	0,0700	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 51 traz a fração mássica dos produtos em função dos pontos de coleta laterais para a temperatura de 450 °C. Pode-se perceber que à medida que se avançam nos pontos de coleta, diminui a formação de líquidos, favorecendo a produção de gases (foi admitida a formação constante de coque, para efeitos de cálculo). A reação de craqueamento térmico em temperaturas próximas de 450 °C favorece a formação de líquidos (IDEM et al., 1996), o que justifica seu elevado rendimento.

Figura 51 – Fração Mássica dos experimentos a 450 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

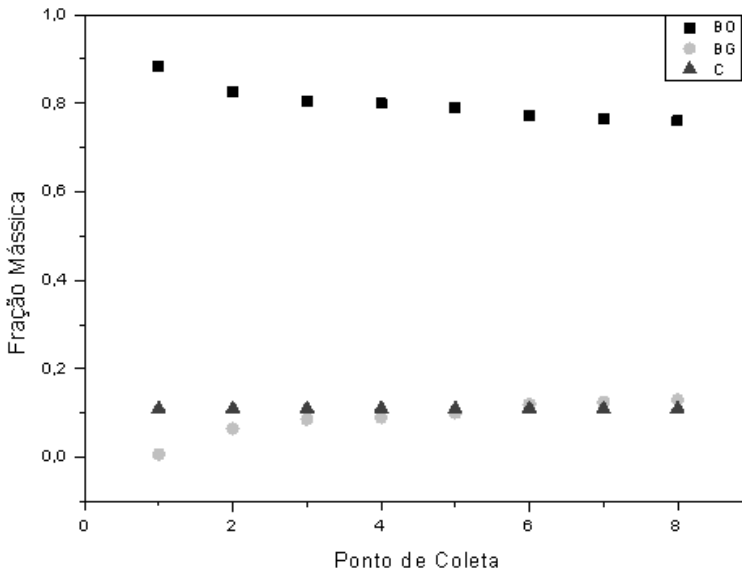
Tabela 17 – Rendimento dos experimentos a temperatura de 475 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,8829	0,0071	0,1100
2	0,8249	0,0652	0,1100
3	0,8045	0,0855	0,1100
4	0,8000	0,0900	0,1100
5	0,7900	0,1000	0,1100
6	0,7700	0,1200	0,1100
7	0,7650	0,1250	0,1100
8	0,7600	0,1300	0,1100

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 52 traz a fração mássica dos produtos em função dos pontos de coleta na direção axial para a temperatura de 475 °C. Pode-se perceber, de maneira similar à análise de 450 °C que à medida que o tempo de residência aumenta (ao longo da direção axial de coleta), diminui a formação de líquidos, favorecendo a produção de gases (foi admitida a formação constante de coque, para efeitos de cálculo).

Figura 52 – Fração Mássica dos experimentos a 475 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

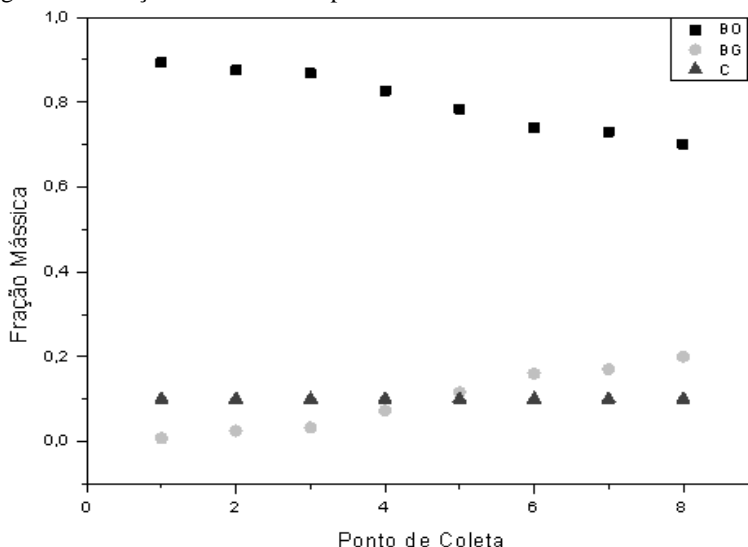
Tabela 18 – Fração mássica dos experimentos a temperatura de 500 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,8923	0,0077	0,1000
2	0,8744	0,0256	0,1000
3	0,8673	0,0327	0,1000
4	0,8271	0,0729	0,1000
5	0,7845	0,1155	0,1000
6	0,7400	0,1600	0,1000
7	0,7300	0,1700	0,1000
8	0,7000	0,2000	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Na Figura 53 estão apresentadas as frações mássicas dos produtos em função do ponto de coleta, em segundos para a temperatura de 500 °C. Nesta temperatura, também na medida em que o tempo de residência aumenta, diminui a formação de líquidos, favorecendo a produção de gases. Além disso, percebe-se uma queda mais acentuada na formação de líquidos, e conseqüentemente um aumento mais expressivo na formação de gases, o que, de acordo com Idem et al. (1996) é o que acontece em temperaturas acima de 500 °C.

Figura 53 – Fração mássica dos experimentos a 500 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

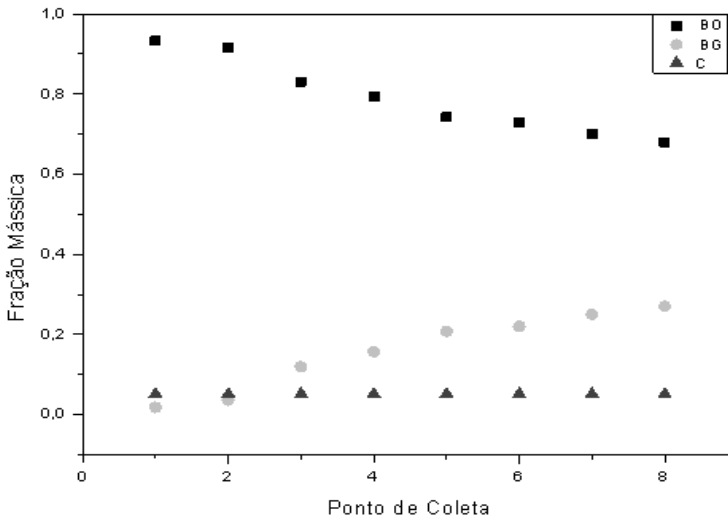
Tabela 19 – Fração mássica dos experimentos a temperatura de 525 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,9322	0,0179	0,0500
2	0,9149	0,0351	0,0500
3	0,8304	0,1195	0,0500
4	0,7937	0,1562	0,0500
5	0,7424	0,2076	0,0500
6	0,7300	0,2200	0,0500
7	0,7000	0,2500	0,0500
8	0,6800	0,2700	0,0500

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 54 traz as frações mássicas dos produtos em função dos pontos de coleta laterais para a temperatura de 525 °C. O comportamento das frações é similar aos outros experimentos, onde a formação de gás aumenta conforme o aumento do tempo de residência, e o rendimento em líquidos diminui. Percebe-se uma diminuição do rendimento líquido mais acentuada nos primeiros momentos de reação, seguindo para um equilíbrio ao longo do reator.

Figura 54 – Fração Mássica dos experimentos a 525 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

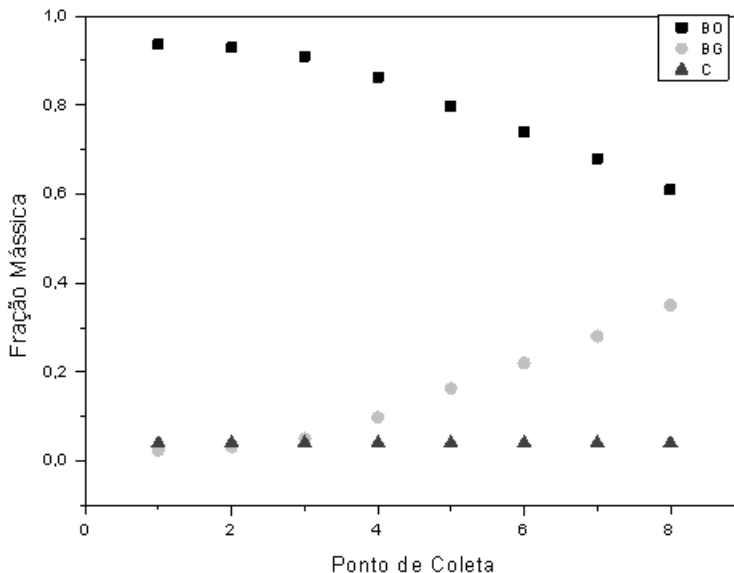
Tabela 20 – Fração Mássica dos experimentos a temperatura de 550 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,9364	0,0236	0,0400
2	0,9285	0,0315	0,0400
3	0,9096	0,0504	0,0400
4	0,8620	0,0980	0,0400
5	0,7976	0,1624	0,0400
6	0,7400	0,2200	0,0400
7	0,6800	0,2800	0,0400
8	0,6100	0,3500	0,0400

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 55 traz a fração mássica dos produtos em função dos pontos de coleta a temperatura de 550 °C. Nesta temperatura, pode-se perceber que o aumento na produção de gás (e conseqüente diminuição do rendimento líquido, já que a produção de coque é assumida como constante) é acentuado e constante, não demonstrando tendência à estabilização ao longo do reator.

Figura 55 – Fração Mássica dos experimentos a 550 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

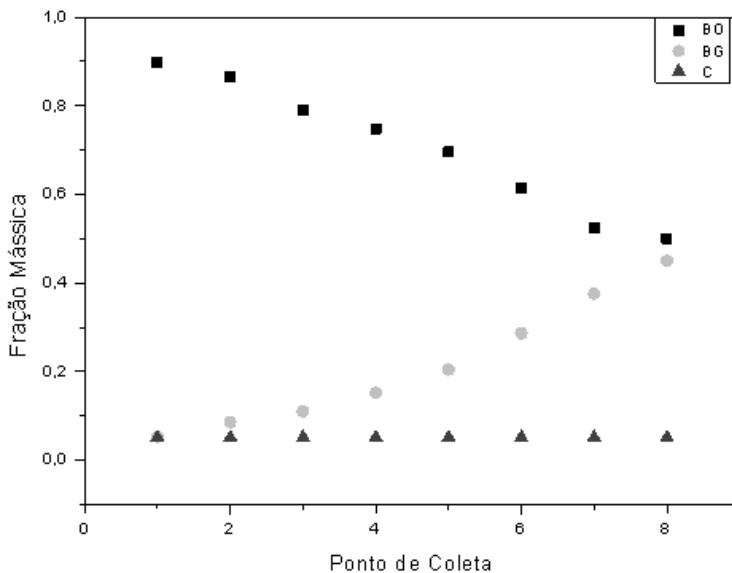
Tabela 21 – Fração Mássica dos experimentos a temperatura de 575 °C.

Ponto de Coleta	X_{BO}	X_{BG}	X_c
1	0,8975	0,0525	0,0500
2	0,8643	0,0857	0,0500
3	0,7900	0,1100	0,0500
4	0,7481	0,1519	0,0500
5	0,6951	0,2048	0,0500
6	0,6141	0,2860	0,0500
7	0,5240	0,3760	0,0500
8	0,5000	0,4500	0,0500

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 56 traz a fração mássica dos produtos em função dos pontos de coleta para a temperatura de 575 °C. Nestas condições, a formação de gases é favorecida, levando o rendimento em líquido de acima de 90% para praticamente a metade disto ao final da reação

Figura 56 – Fração Mássica dos experimentos a 575 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

De posse dos resultados de cromatografia, dos balanços de massa globais, massas específicas médias e massas molares médias,

pôde-se fazer o detalhamento da fração líquida para a definição dos *lumps* que constituirão os modelos cinéticos da reação de craqueamento térmico do óleo de soja. Como explanado anteriormente, A fração de bio-óleo (BO) foi dividida em óleo de soja (OS) – fração não convertida, bio-óleo pesado (BOP) – fração de 12 a 18 carbonos, e bio-óleo leve (BOL) – fração de 5 a 11 carbonos.

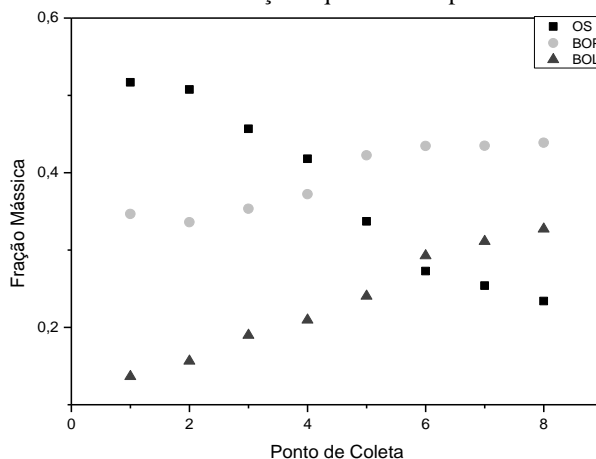
As Tabelas 22 a 27 trazem a distribuição da fase líquida em biomassa não convertida, bio-óleo leve e bio-óleo pesado. Essa distribuição pode ser visualizada através das Figuras 57 a 62.

Tabela 22 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 450 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	BOL
1	0,5170	0,3466	0,1365
2	0,5076	0,3360	0,1564
3	0,4567	0,3534	0,1898
4	0,4181	0,3723	0,2096
5	0,3372	0,4224	0,2404
6	0,2728	0,4344	0,2928
7	0,2539	0,4348	0,3113
8	0,2340	0,4387	0,3272

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 57 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 450 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

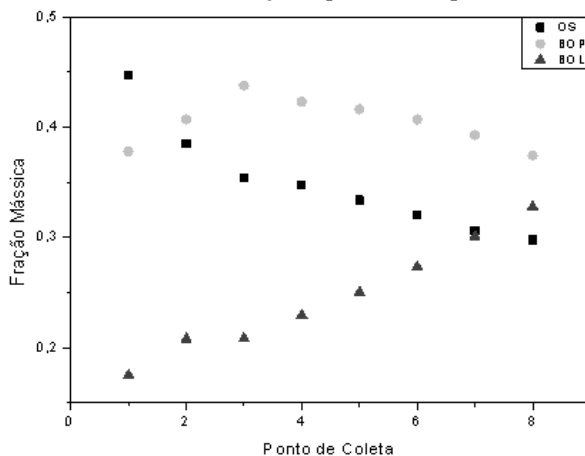
Percebe-se que ao longo dos pontos de coleta, ou seja, ao longo do comprimento do reator, a fração de biomassa não convertida (OS) vai caindo constantemente até atingir valores em torno de 23%. A fração leve (BOL) apresenta um aumento constante, e por sua vez, a fração pesada (BOP) inicia subindo, e estabiliza. Esse aumento da fração pesada pode ser explicado com base no estudo realizado por Idem e colaboradores (1996) onde os autores propõem um esquema reacional detalhado para o craqueamento de biomassa triglicéridica – no caso, óleo de canola – (Figura 5), e afirmam que ao longo da reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis, muitas reações paralelas ocorrem, entre elas, reações de polimerização (principalmente devido aos elevados teores de olefinas formados), o que justificaria este aumento da fração pesada, uma vez que o comportamento esperado era de que essa fração entrasse em queda devido à quebra das cadeias carbônicas maiores no processo de craqueamento. O mesmo vale para a fração de biomassa não convertida (OS). Acredita-se que devido às baixas temperaturas, as reações de polimerização são favorecidas e por conta disso, a fração não decai conforme o esperado.

Tabela 23 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 475 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	BOL
1	0,4470	0,3780	0,1749
2	0,3852	0,4069	0,2079
3	0,3539	0,4379	0,2082
4	0,3476	0,4229	0,2295
5	0,3338	0,4162	0,2500
6	0,3201	0,4069	0,2730
7	0,3061	0,3928	0,3011
8	0,2979	0,3746	0,3275

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 58 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 475 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

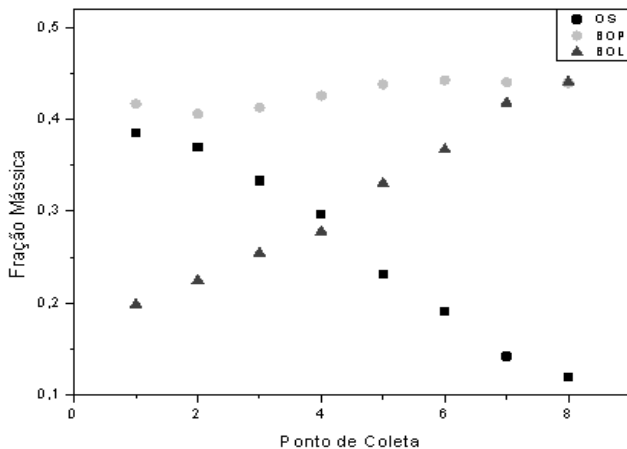
Assim como na temperatura de 450 °C, a fração de biomassa não convertida apresentou uma queda constante, a fração leve demonstrou um aumento suave nos primeiros momentos de reação, e em seguida uma subida mais acentuada, enquanto a fração pesada por sua vez, aumentou até determinado momento, quando passou a diminuir.

Tabela 24 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 500 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	BOL
1	0,3850	0,4166	0,1984
2	0,3695	0,4060	0,2245
3	0,3331	0,4127	0,2542
4	0,2965	0,4256	0,2779
5	0,2320	0,4378	0,3302
6	0,1906	0,4423	0,3671
7	0,1421	0,4402	0,4178
8	0,1201	0,4396	0,4403

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 59 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 500 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

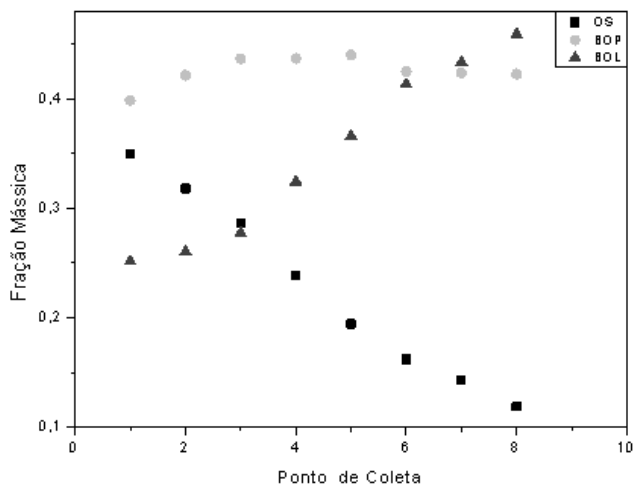
De maneira similar às outras temperaturas, a fração de biomassa não convertida apresentou uma queda constante, a fração leve demonstrou um aumento suave nos primeiros momentos de reação, e em seguida uma subida mais acentuada, enquanto a fração pesada por sua vez, apresentou uma leve queda ao final da reação. É interessante observar que nesta temperatura, as frações leve e pesada quase se sobrepuseram, evidenciando que o aumento de temperatura, assim como o tempo de residência, influencia nos produtos formados na reação de craqueamento térmico.

Tabela 25 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 525 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	BOL
1	0,3499	0,3986	0,2515
2	0,3179	0,4216	0,2604
3	0,2859	0,4364	0,2777
4	0,2390	0,4367	0,3243
5	0,1944	0,4399	0,3657
6	0,1620	0,4248	0,4132
7	0,1430	0,4234	0,4335
8	0,1187	0,4223	0,4590

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 60 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 525 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

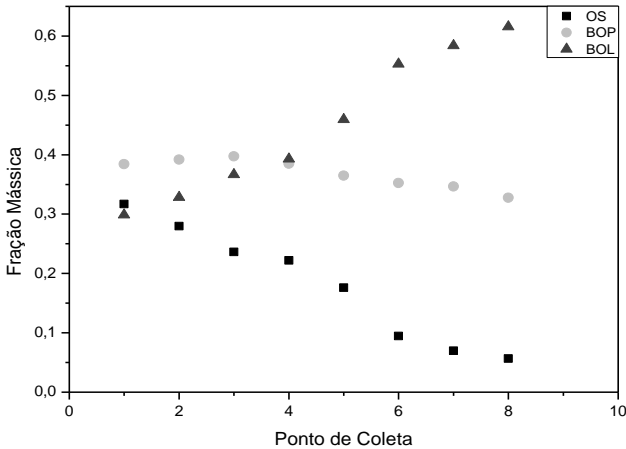
Na temperatura de 525 °C pode-se perceber que a fração de biomassa não convertida assume valores menores desde o começo da reação em comparação com as outras temperaturas, demonstrando assim que tão logo quanto a matéria-prima entra no reator, a quebra das cadeias maiores de carbono já se mostra significativa. Ao mesmo tempo, as frações de bio-óleo leve e pesado mostraram comportamentos similares às outras temperaturas analisadas anteriormente.

Tabela 26 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 550 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	OL
1	0,3171	0,3843	0,2986
2	0,2797	0,3920	0,3283
3	0,2363	0,3972	0,3665
4	0,2221	0,3849	0,3930
5	0,1761	0,3647	0,4592
6	0,0947	0,3524	0,5530
7	0,0697	0,3464	0,5838
8	0,0565	0,3277	0,6158

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 61 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 550 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

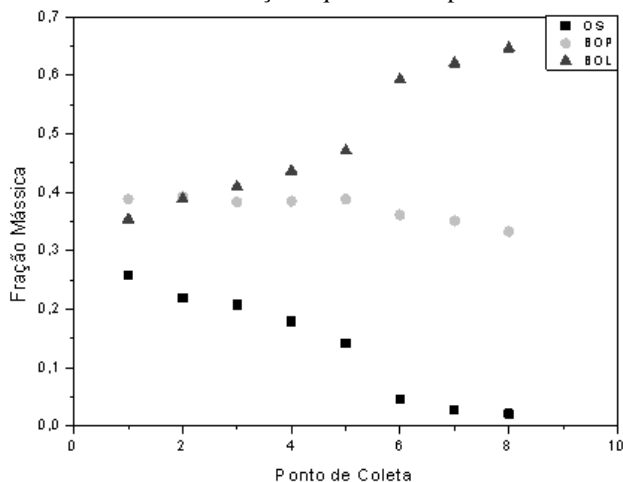
Em 550 °C pode-se observar que a fração de bio-óleo leve apresentou um aumento expressivo, frente a queda das outras frações, evidenciando que o aumento de temperatura leva a formação de compostos com menores cadeias carbônicas.

Tabela 27 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 575 °C.

Ponto de Coleta	Fração Mássica		
	OS	BOP	BOL
1	0,2576	0,3883	0,3541
2	0,2191	0,3929	0,3881
3	0,2076	0,3831	0,4092
4	0,1788	0,3847	0,4365
5	0,1412	0,3881	0,4706
6	0,0461	0,3613	0,5927
7	0,0282	0,3514	0,6204
8	0,0208	0,3327	0,6465

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 62 – Detalhamento da fração líquida na temperatura de 575 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Em 575 °C é possível visualizar, na Tabela 27, que a partir do sexto ponto de coleta a fração mássica de biomassa não convertida é praticamente zerada, ou seja, toda a matéria-prima é consumida. Isto sugere que à estas temperaturas, a vazão empregada pode ser maior, já que a alteração deste parâmetro não influencia mais na fração líquida dos produtos obtidos.

De posse dos resultados de cromatografia, dos balanços de massa globais, massas específicas médias e massas molares médias, foi possível proceder com os cálculos dos tempos de residência, conforme metodologia apresentada no Capítulo 3 – Materiais e Métodos. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 28.

Tabela 28 – Tempos de residência e temperaturas utilizadas para o craqueamento térmico.

Ponto de Coleta	Tempo de Residência (s)					
	450 °C	475 °C	500 °C	525 °C	550 °C	575 °C
1	1,58	1,43	1,33	1,32	1,20	1,10
2	3,58	3,10	2,99	2,95	2,69	2,49
3	5,09	4,36	4,25	4,09	3,79	3,56
4	6,83	5,84	5,63	5,35	5,03	4,77
5	8,32	7,15	6,76	6,41	6,07	5,80
6	40,32	33,50	28,63	26,69	24,09	18,60
7	78,44	68,70	56,59	52,92	45,87	35,24
8	132,43	117,74	95,84	90,47	77,89	59,16

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Com estes dados, enfim, procedeu-se com as regressões numéricas que estão detalhadas a seguir.

4.5 REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PROPOSTA DE MODELOS CINÉTICOS

Na regressão dos dados experimentais para avaliação dos modelos cinéticos propostos para o craqueamento térmico do óleo de soja, foram utilizadas frações mássicas dos produtos como sendo as variáveis dependentes do modelo, e como variável independente, o tempo de residência, relacionado com a posição no reator, com as propriedades do material que está reagindo (como massa específica) e com a velocidade média da corrente gasosa.

Os dados regredidos são relativos às médias em 6 temperaturas, utilizando-se para cada uma, 8 pontos experimentais. Como explicado anteriormente, os cinco primeiros pontos experimentais advêm das coletas ao longo do comprimento do reator, e os 3 últimos, coletas do produto final da reação, variando-se a vazão empregada na alimentação do reator para a obtenção de novos tempos de residência.

As Tabelas 29 a 34 apresentam os resultados experimentais obtidos nas 6 temperaturas de operação com os cálculos

auxiliares de tempos de residência e frações mássicas auxiliados pelos balanços de massa e análises cromatográficas.

Tabela 29 – Fração mássica dos produtos a 450 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOP	BOL	BG	C
1,58	0,4648	0,3116	0,1227	0,0010	0,1000
3,58	0,4539	0,3005	0,1398	0,0057	0,1000
5,09	0,4065	0,3146	0,1690	0,0100	0,1000
6,83	0,3713	0,3307	0,1862	0,0119	0,1000
8,32	0,2985	0,3739	0,2128	0,0148	0,1000
40,32	0,2357	0,3753	0,2529	0,0360	0,1000
78,44	0,2164	0,3704	0,2652	0,0480	0,1000
132,43	0,1943	0,3641	0,2716	0,0700	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 30 – Fração mássica dos produtos a 475 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOP	BOL	BG	C
1,43	0,3947	0,3338	0,1544	0,0071	0,1100
3,10	0,3177	0,3356	0,1715	0,0652	0,1100
4,36	0,2847	0,3523	0,1675	0,0855	0,1100
5,84	0,2781	0,3383	0,1836	0,0900	0,1100
7,15	0,2637	0,3288	0,1975	0,1000	0,1100
33,50	0,2268	0,3231	0,2201	0,1200	0,1100
68,70	0,1948	0,3202	0,2500	0,1250	0,1100
117,74	0,1623	0,3167	0,2810	0,1300	0,1100

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 31 – Fração mássica dos produtos a 500 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOP	BOL	BG	C
1,33	0,3529	0,3717	0,1676	0,0077	0,1000
2,99	0,3231	0,3550	0,1963	0,0256	0,1000
4,25	0,2941	0,3579	0,2153	0,0327	0,1000
5,63	0,2423	0,3478	0,2270	0,0829	0,1000
6,76	0,1773	0,3347	0,2525	0,1355	0,1000
28,63	0,1411	0,3273	0,2716	0,1600	0,1000
56,59	0,1037	0,3213	0,3050	0,1700	0,1000
95,84	0,0840	0,3077	0,3082	0,2000	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 32 – Fração mássica dos produtos a 525 °C

Tempo de Residência (s)	BO	BOP	BOL	BG	C
1,32	0,3448	0,3716	0,2158	0,0179	0,0500
2,95	0,2909	0,3858	0,2383	0,0351	0,0500
4,09	0,2375	0,3624	0,2306	0,1195	0,0500
5,35	0,1976	0,3466	0,2495	0,1562	0,0500
6,41	0,1592	0,3266	0,2567	0,2076	0,0500
26,69	0,1183	0,3101	0,3016	0,2200	0,0500
52,92	0,1001	0,2964	0,3035	0,2500	0,0500
90,47	0,0841	0,2838	0,3121	0,2700	0,0500

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 33 – Fração mássica dos produtos a 550 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOP	BOL	BG	C
1,20	0,2970	0,3598	0,2796	0,0236	0,0400
2,69	0,2597	0,3640	0,3048	0,0315	0,0400
3,79	0,2149	0,3613	0,3333	0,0504	0,0400
5,03	0,2001	0,3318	0,3302	0,0979	0,0400
6,07	0,1803	0,2909	0,3264	0,1624	0,0400
24,09	0,0701	0,2829	0,3870	0,2200	0,0400
45,87	0,0474	0,2356	0,3970	0,2800	0,0400
77,89	0,0345	0,1999	0,3756	0,3500	0,0400

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

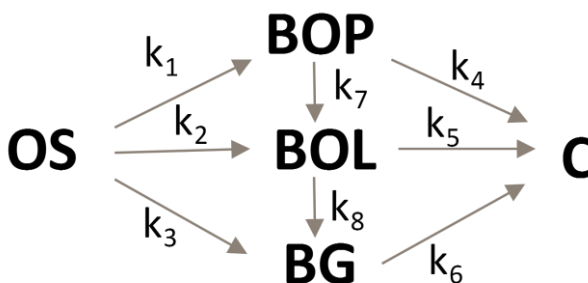
Tabela 34 – Fração mássica dos produtos a 575 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOP	BOL	BG	C
1,10	0,2766	0,3741	0,2983	0,0010	0,0500
2,49	0,2280	0,3580	0,3115	0,0525	0,0500
3,56	0,2098	0,3370	0,3175	0,0857	0,0500
4,77	0,1571	0,3289	0,3540	0,1100	0,0500
5,80	0,1057	0,3154	0,3771	0,1519	0,0500
18,60	0,0251	0,2215	0,3474	0,3560	0,0500
35,24	0,0148	0,2091	0,3501	0,3760	0,0500
59,16	0,0127	0,1747	0,3126	0,4500	0,0500

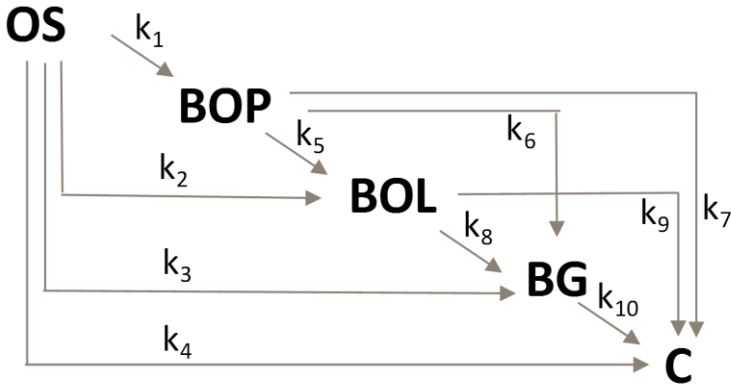
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

De posse destes dados, foram iniciadas as regressões com o emprego da solução de problema inverso, descrito no Capítulo 3 – Materiais e Métodos. Ao todo, foram quatro modelos cinéticos escolhidos, sendo dois com base nos resultados de Frainer (2013) e dois sugeridos posteriormente. As Figuras 63 e 64 ilustram os dois primeiros mecanismos propostos inicialmente neste trabalho.

Figura 63 – Mecanismo de 5 *lumps* com 8 constantes (Mec 1).



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

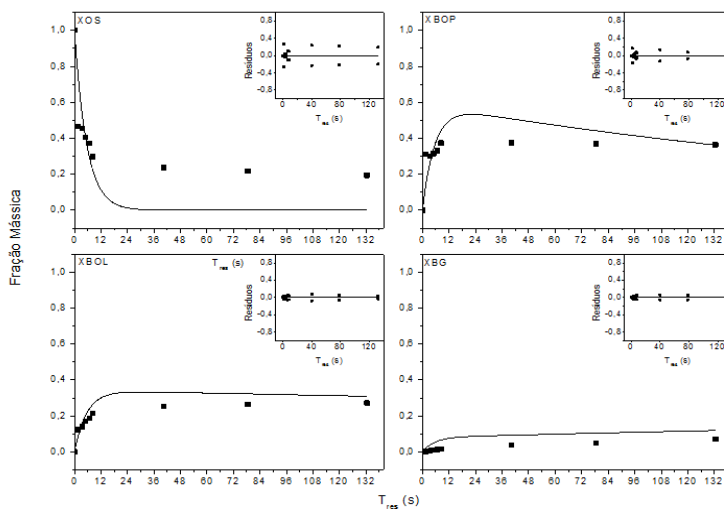
Figura 64 – Mecanismo de 5 *lumps* com 10 constantes (Mec 2).

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

4.5.1 Mecanismo com 5 *lumps* e 8 constantes (Mec 1)

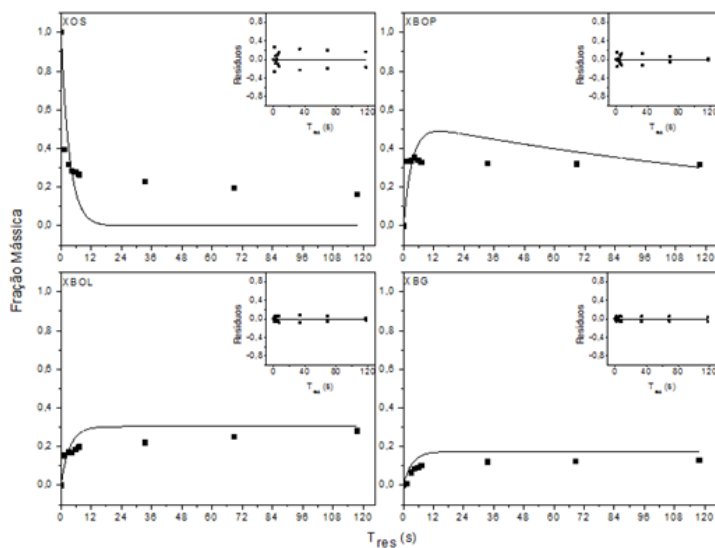
O primeiro mecanismo avaliado trata-se de uma proposta de modelo cinético de cinco *lumps* para o craqueamento térmico do óleo de soja, conforme descrito no Capítulo 3 – Materiais e Métodos. As Figuras 65 a 70 apresentam as frações mássicas experimentais e numéricas com um gráfico auxiliar de resíduos, fazendo um comparativo a fim de avaliar a qualidade da regressão numérica, para as 6 temperaturas utilizadas nos experimentos. Pelo fato de ser mantido a fração de coque constante ao longo do experimento, não foi feita a análise da regressão para a mesma.

Figura 65 – Regressão e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.



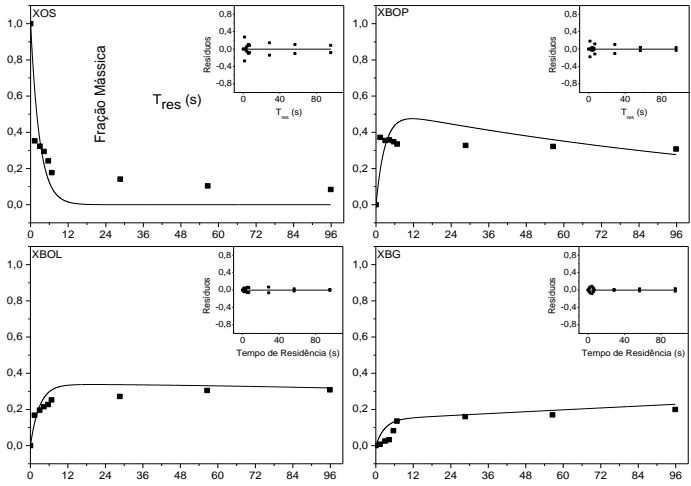
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 66 – Regressão e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.



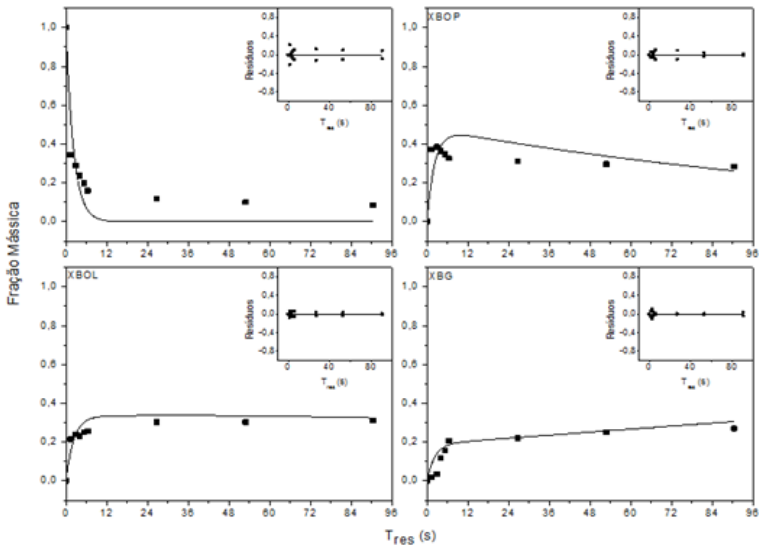
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 67 – Regressão e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.



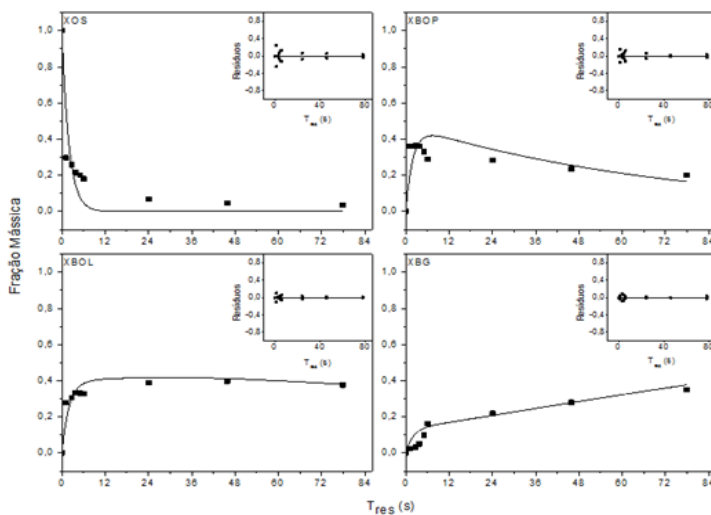
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 68 – Regressão e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.



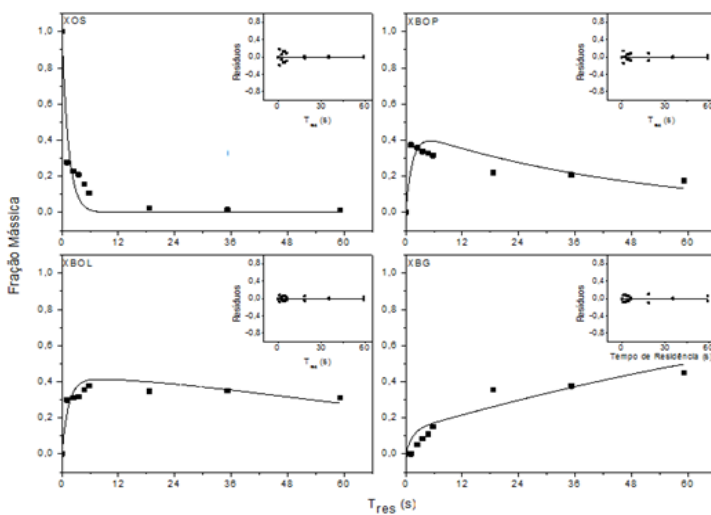
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 69 – Regressão e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 70 – Regressão e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A comparação entre os dados numéricos e experimentais não foi feita para a fração de coque, uma vez que esta foi assumida constante ao longo da reação. Não foi possível quantificar o coque em cada ponto de coleta lateral e, portanto, os valores para esta fração foram assumidos iguais ao ponto final, que foi obtido por diferença através do balanço de massa global da reação de craqueamento térmico.

Como se pode observar, os valores numéricos seguiram a tendência dos dados experimentais em todas as temperaturas de operação. Nas temperaturas mais altas (acima de 500 °C) o ajuste do modelo foi mais satisfatório. Em todas as temperaturas, a fração de biomassa não convertida pela regressão numérica deveria ter sido consumida nos primeiros 30 s de tempo de residência, mas os dados experimentais (de 450 a 550 °C) mostram que acima deste tempo de residência ainda havia biomassa não convertida nas amostras coletadas. Como este comportamento se repete na análise do mecanismo a 10 parâmetros (pois tem-se os mesmos pontos experimentais), tal fato será discutido adiante.

As maiores diferenças entre os resultados ocorreram em baixas temperaturas. Isto ocorre porque algumas reações, tais como polimerização, são favorecidas nestas condições, e este fato não é levado em conta na regressão numérica. Como o modelo não leva em consideração estas particularidades, acaba ocorrendo esta disparidade entre os valores numéricos e experimentais.

A Tabela 35 apresenta os valores das constantes de velocidade da reação (k_1 a k_8) do Mecanismo 1 como função da temperatura reacional, obtidas por regressão não-linear.

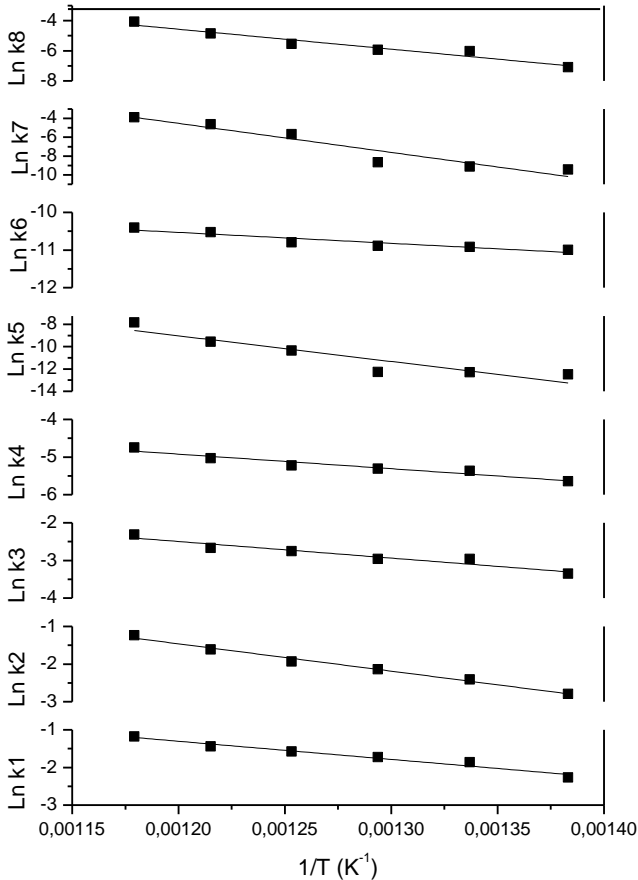
Tabela 35 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear.

Constante da Taxa	Temperatura (°C)							
	450	475	500	525	550	575		
k_1	1,04E-01	1,55E-01	1,78E-01	2,07E-01	2,37E-01	3,08E-01		
k_2	6,14E-02	8,98E-02	1,18E-01	1,45E-01	1,99E-01	2,91E-01		
k_3	3,49E-02	5,17E-02	5,18E-02	6,36E-02	6,93E-02	9,90E-02		
k_4	3,54E-03	4,68E-03	4,96E-03	5,38E-03	6,52E-03	8,66E-03		
k_5	3,82E-06	4,58E-06	4,64E-06	3,24E-05	7,12E-05	3,98E-04		
k_6	1,68E-05	1,81E-05	1,87E-05	2,05E-05	2,68E-05	3,02E-05		
k_7	7,98E-05	1,08E-04	1,71E-04	3,47E-03	9,96E-03	2,06E-02		
k_8	8,36E-04	2,42E-03	2,64E-03	3,93E-03	7,77E-03	1,70E-02		
Função Objetivo	3,98E-01	4,00E-01	2,92E-01	2,09E-01	1,98E-01	1,79E-01		
Nº de Iterações	1046	901	1300	841	1329	877		

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 71 apresenta os resultados gráficos da regressão linear das constantes da taxa em função da temperatura para determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial da Lei de Arrhenius.

Figura 71 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Pela inclinação da reta e através dos coeficientes de correlação (R^2) apresentados na Tabela 36 pode-se concluir que a regressão obteve um bom ajuste nos parâmetros obtidos.

Através dos dados obtidos na regressão (constantes de velocidade da reação da Tabela 35), pode-se através da equação de

Arrhenius linearizada (Equação 3.11) obter os parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação.

A Tabela 36 apresenta os dados obtidos através da equação de Arrhenius linearizada, utilizados para compor o equacionamento matemático da cinética da reação.

Tabela 36 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 1.

Fator pré-exponencial (min^{-1})	Ea (J/mol)	R ²	
k₀₁	8,82E+01	4,01E+04	0,969
k₀₂	1,40E+03	6,03E+04	0,989
k₀₃	1,63E+01	3,66E+04	0,927
k₀₄	7,56E-01	3,22E+04	0,937
k₀₅	1,26E+08	1,92E+05	0,867
k₀₆	8,73E-04	2,42E+04	0,891
k₀₇	1,37E+14	2,57E+05	0,912
k₀₈	8,31E+04	1,10E+04	0,948

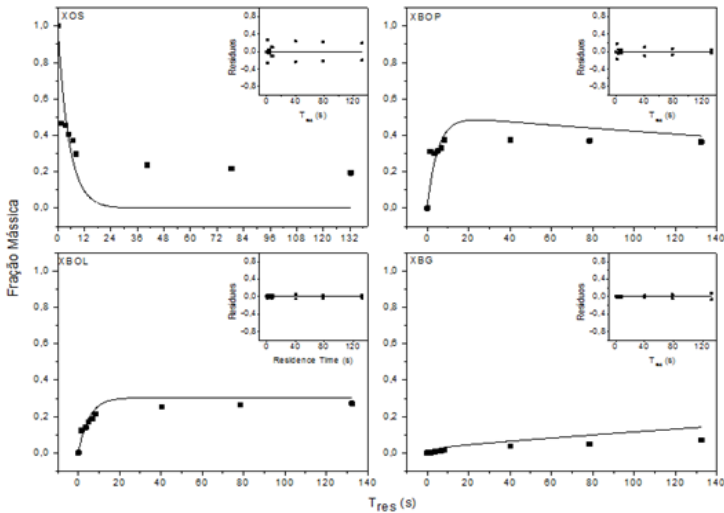
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Percebe-se que as constantes da taxa aumentam com o aumento de temperatura, e as constantes com os valores mais altos representam as reações majoritárias, ou seja, as mais favorecidas no processo. Além disso, as constantes k_5 e k_7 apresentam as maiores energias de ativação, o que significa que são estas as etapas mais lentas da reação.

4.5.2 Mecanismo de 5 *lumps* com 10 parâmetros (Mec 2)

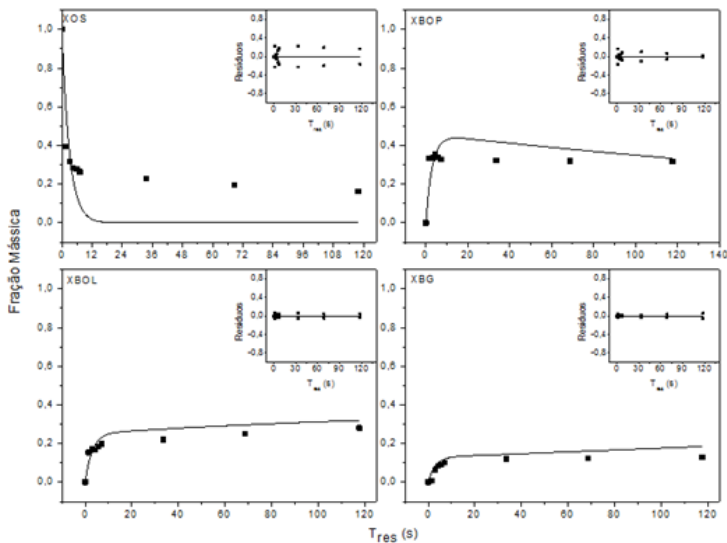
Conforme detalhado no Capítulo 3 – Materiais e Métodos, o segundo mecanismo regredido apresenta uma proposta com 5 *lumps* a 10 parâmetros, onde todas as frações acabam gerando As Figuras 72 a 77 apresentam as frações mássicas experimentais e numéricas com um gráfico auxiliar de resíduos, o que torna possível comparar os resultados a fim de avaliar a qualidade da regressão numérica, nas 6 temperaturas utilizadas no craqueamento térmico.

Figura 72 – Regressão e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.



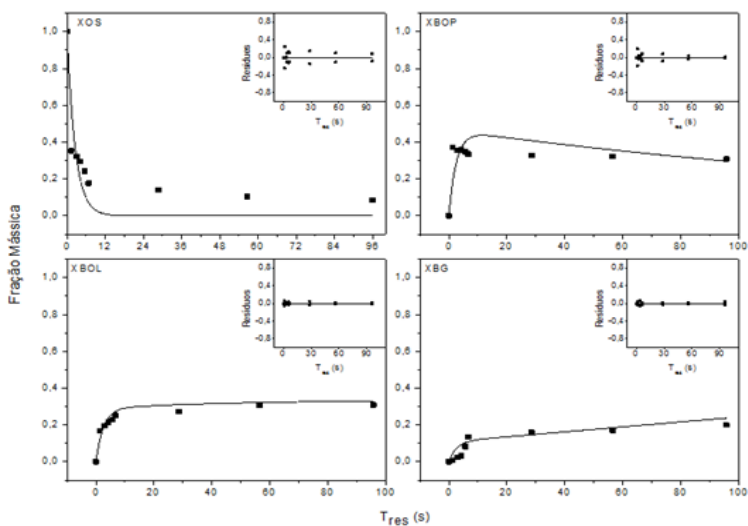
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 73 – Regressão e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.



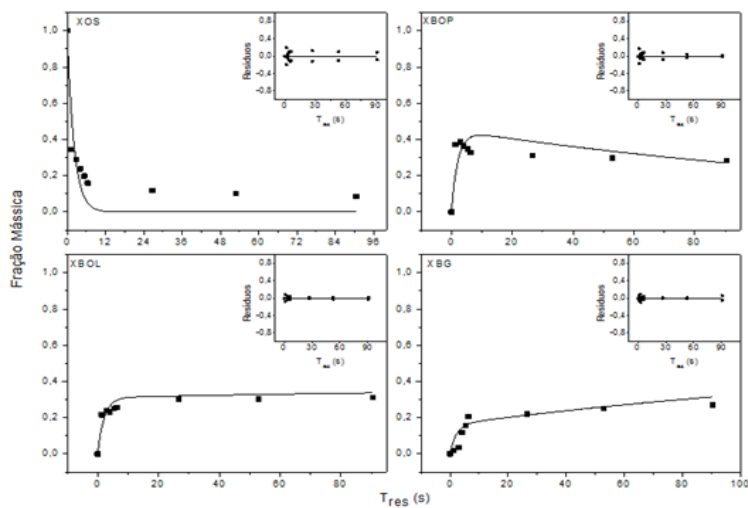
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 74 – Regressão e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.



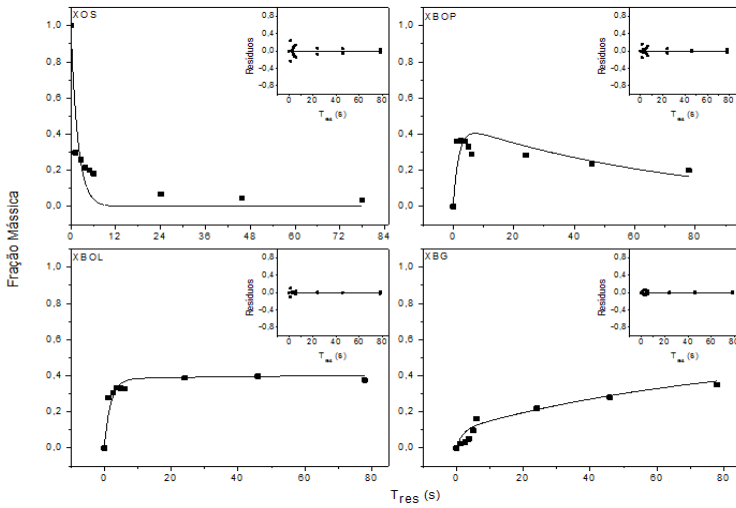
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 75 – Regressão e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.



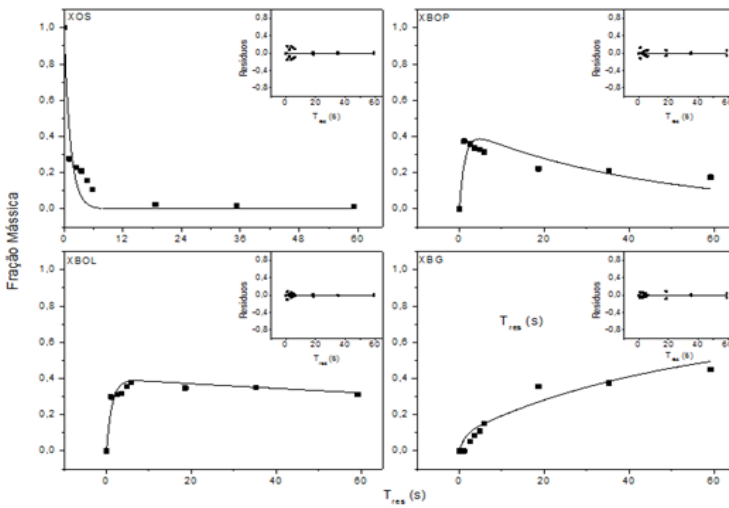
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 76 – Regressão e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 77 – Regressão e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Novamente, os valores numéricos seguiram a tendência dos dados experimentais em todas as temperaturas de operação. Assim como no Mecanismo 1, em temperaturas mais altas (acima de 500 °C) o ajuste do modelo ficou melhor do que às baixas temperaturas. Além disso, novamente, ao final das reações todas elas apresentaram alguma quantidade de biomassa não convertida no processo, alterando para cada temperatura (sendo menor quanto maior a temperatura empregada).

As questões acerca das possíveis reações de polimerização estão presentes na discussão deste mecanismo, assim como na primeira proposta, e as maiores diferenças entre os resultados foram à baixas temperaturas.

As constantes cinéticas (k_1 a k_{10}) obtidas pela regressão do Mecanismo 2 como função da temperatura reacional foram obtidas por regressão não-linear com a metodologia de solução de problemas inversos e podem ser visualizadas na Tabela 37.

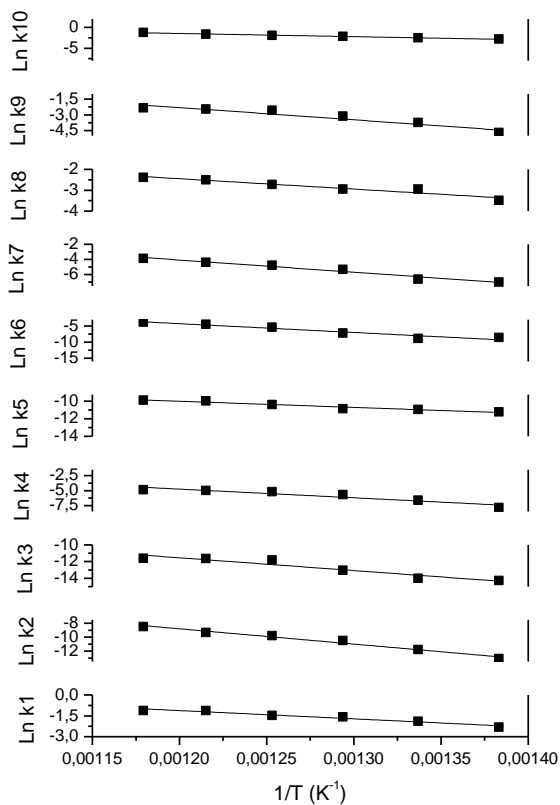
Tabela 37 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear.

Constante da Taxa	Temperatura (°C)						
	450	475	500	525	550	575	
k_1	9,89E-02	1,51E-01	2,08E-01	2,31E-01	3,27E-01	3,27E-01	3,27E-01
k_2	5,94E-02	8,34E-02	1,13E-01	1,44E-01	1,99E-01	1,99E-01	2,99E-01
k_3	9,17E-03	2,36E-02	4,39E-02	7,63E-02	8,71E-02	8,71E-02	9,76E-02
k_4	3,08E-02	5,23E-02	5,25E-02	6,58E-02	8,23E-02	8,23E-02	9,18E-02
k_5	9,37E-04	1,34E-03	4,95E-03	8,51E-03	1,26E-02	1,26E-02	2,12E-02
k_6	1,88E-04	1,45E-04	7,69E-04	4,84E-03	1,16E-02	1,16E-02	2,37E-02
k_7	1,33E-05	1,78E-05	1,91E-05	3,11E-05	4,61E-05	4,61E-05	5,08E-05
k_8	3,84E-04	1,32E-03	3,41E-03	5,54E-03	6,94E-03	6,94E-03	7,66E-03
K_9	6,39E-07	8,37E-07	2,16E-06	7,51E-06	8,95E-06	8,95E-06	9,12E-06
K_{10}	2,06E-06	7,74E-06	2,83E-05	5,72E-05	8,95E-05	8,95E-05	2,09E-04
Função Objetivo	1,69E-01	1,29E-01	8,21E-02	2,39E-01	1,67E-01	1,67E-01	1,61E-01
Nº de Iterações	1516	1772	1001	2297	1203	1203	2164

Fonte: elaborado pela Autora (2017)

A Figura 78 permite visualizar o resultado da linearização das constantes da taxa em função da temperatura para determinação do fator pré-exponencial e da energia de ativação pela Lei de Arrhenius.

Figura 78 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Por fim, na Tabela 38 pode-se visualizar os parâmetros obtidos pela linearização da equação de Arrhenius, que compõe o equacionamento matemático da cinética da reação.

Tabela 38 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 2.

Fator pré-exponencial (min^{-1})		Ea (J/mol)	R ²
k₀₁	4,06E+02	4,94E+04	0,955
k₀₂	2,24E+03	6,35E+04	0,990
k₀₃	1,14E+05	9,64E+04	0,920
k₀₄	3,36E+01	4,13E+04	0,935
k₀₅	1,14E+00	7,96E+02	0,893
k₀₆	2,58E+12	2,27E+05	0,936
k₀₇	2,05E-01	5,84E+04	0,958
k₀₈	3,34E+05	1,21E+05	0,899
k₀₉	8,82E+02	1,27E+05	0,917
k₁₀	4,31E+07	1,83E+05	0,978

Fonte: elaborado pela Autora (2016).

Assim como no mecanismo com 8 parâmetros, a maior diferença ocorreu em baixas temperaturas. Como a regressão para os dois mecanismos é similar, as reações simultâneas que podem ocorrer à baixas temperaturas não são levadas em consideração no modelo empregado, justificando as diferenças encontradas.

Percebe-se através dos valores de função objetivo e correlações obtidas através da linearização de Arrhenius que o ajuste para este modelo ficou melhor do que para o mecanismo a 8 constantes. Assim como no outro ajuste, os valores numéricos seguiram a tendência dos dados experimentais. É possível perceber que os três últimos pontos experimentais se deslocam da tendência dos demais, principalmente na questão da biomassa não convertida, e isso deve-se ao fato de que estes três últimos pontos foram feitos de coletas da amostra final, ou seja, esperou-se a reação terminar para coletar a amostra dos tanques reservatórios.

Foi observado que estes tanques de coleta sempre estavam quentes, o que sugere que o sistema de condensação (que tem por objetivo interromper rapidamente a reação) não foi tão eficiente, e a reação continuou ocorrendo dentro dos tanques. Gray e McCaffrey (2002) afirmam em seu trabalho que em baixas temperaturas a

polimerização de radicais livres é favorecida frente ao craqueamento térmico. Além disto, a presença de elevado teor de olefinas justifica a ocorrência de reações de polimerização (IDEM et al., 1996).

Considera-se para o presente estudo que todos os hidrocarbonetos com mais de 19 carbonos são biomassa não convertida, então há possibilidade de que por conta da polimerização ocorrida, tenham se formado outros compostos que nesta análise foram tratados como borra oleosa. Portanto, presume-se que a reação tenha continuado mesmo após a área de seção reacional e que isto tenha alterado os dados cromatográficos, e por consequência, a regressão, apesar de que nenhum deles se mostrou completamente fora de tendência. O maior parâmetro afetado aqui no caso, foi o tempo de residência. Inclusive, Gray e McCaffrey (2002) sugerem que a remoção das olefinas permite uma maior conversão de resíduos em produtos líquidos de interesse, quando o objetivo é a obtenção de combustíveis líquidos.

4.5.3 Comparação entre as regressões conforme geometria do reator

Para analisar as principais diferenças entre as regressões de Frainer (2013) e este presente estudo, uma comparação nas mesmas temperaturas de trabalho é apresentada, a fim de identificar o real impacto da alteração na geometria do reator nos resultados obtidos.

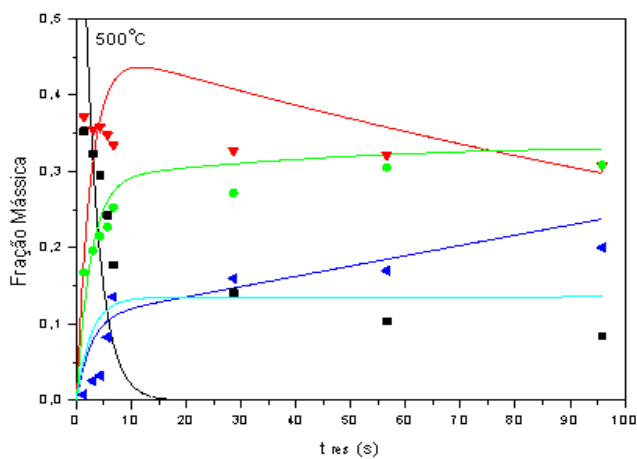
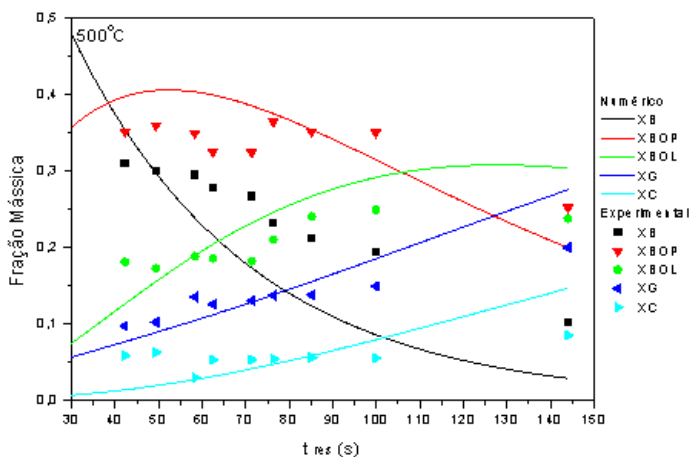
As Figuras 79, 80 e 81 trazem a comparação entre as regressões com 10 parâmetros antes da mudança da geometria do reator (a) e depois da modificação (b). A Tabela 39 traz a comparação entre os parâmetros obtidos para cada regressão.

Tabela 39 – Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem do mecanismo com 10 parâmetros nas duas regressões.

Geometria Original (2013)										Geometria Modificada (2017)									
Parâmetros Cinéticos					Parâmetros de Arrhenius					Parâmetros Cinéticos					Parâmetros de Arrhenius				
Constante da taxa (s^{-1})	500 °C	525 °C	550 °C	Energia de Ativação (J/mol)	Fator Pré-Exponencial (s^{-1})	Constante da taxa (s^{-1})	500 °C	525 °C	550 °C	Energia de Ativação (J/mol)	Fator Pré-Exponencial (s^{-1})	Constante da taxa (s^{-1})	500 °C	525 °C	550 °C	Energia de Ativação (J/mol)	Fator Pré-Exponencial (s^{-1})		
k_1	1,07E-02	1,73E-02	2,23E-02	7,82E+04	k_{10}	k_1	2,08E-01	2,31E-01	3,27E-01	4,94E+04	k_{10}	k_1	2,08E-01	2,31E-01	3,27E-01	4,94E+04	k_{10}	4,06E+02	
k_2	3,44E-03	1,12E-02	2,27E-02	1,99E+05	k_{20}	k_2	1,13E-01	1,44E-01	1,99E-01	6,35E+04	k_{20}	k_2	1,13E-01	1,44E-01	1,99E-01	6,35E+04	k_{20}	2,24E+03	
k_3	2,74E-03	4,24E-03	9,65E-03	1,33E+05	k_{30}	k_3	4,39E-02	7,63E-02	8,71E-02	9,64E+04	k_{30}	k_3	4,39E-02	7,63E-02	8,71E-02	9,64E+04	k_{30}	1,14E+05	
k_4	1,28E-03	1,53E-03	1,90E-03	4,19E+04	k_{40}	k_4	5,25E-02	6,58E-02	8,23E-02	4,13E+04	k_{40}	k_4	5,25E-02	6,58E-02	8,23E-02	4,13E+04	k_{40}	3,36E+01	
k_5	2,37E-03	3,57E-03	4,48E-03	6,76E+04	k_{50}	k_5	4,95E-03	8,51E-03	1,26E-02	7,96E+02	k_{50}	k_5	4,95E-03	8,51E-03	1,26E-02	7,96E+02	k_{50}	1,14E+00	
k_6	1,32E-03	1,74E-03	2,11E-03	4,97E+04	k_{60}	k_6	7,69E-04	4,84E-03	1,16E-02	2,27E+05	k_{60}	k_6	7,69E-04	4,84E-03	1,16E-02	2,27E+05	k_{60}	2,58E+12	
k_7	1,08E-04	1,06E-03	7,41E-03	4,48E+05	k_{70}	k_7	1,91E-05	3,11E-05	4,61E-05	5,84E+04	k_{70}	k_7	1,91E-05	3,11E-05	4,61E-05	5,84E+04	k_{70}	2,05E-01	
k_8	4,65E-03	4,96E-03	5,33E-03	1,44E+04	k_{80}	k_8	3,41E-03	5,54E-03	6,94E-03	1,21E+05	k_{80}	k_8	3,41E-03	5,54E-03	6,94E-03	1,21E+05	k_{80}	3,34E+05	
k_9	4,42E-05	5,94E-05	6,99E-05	4,86E+04	k_{90}	k_9	2,16E-06	7,51E-06	8,95E-06	1,27E+05	k_{90}	k_9	2,16E-06	7,51E-06	8,95E-06	1,27E+05	k_{90}	8,82E+02	
k_{10}	5,77E-06	6,97E-06	8,64E-06	4,27E+04	k_{100}	k_{10}	2,83E-05	5,72E-05	8,95E-05	1,83E+05	k_{100}	k_{10}	2,83E-05	5,72E-05	8,95E-05	1,83E+05	k_{100}	4,31E+07	

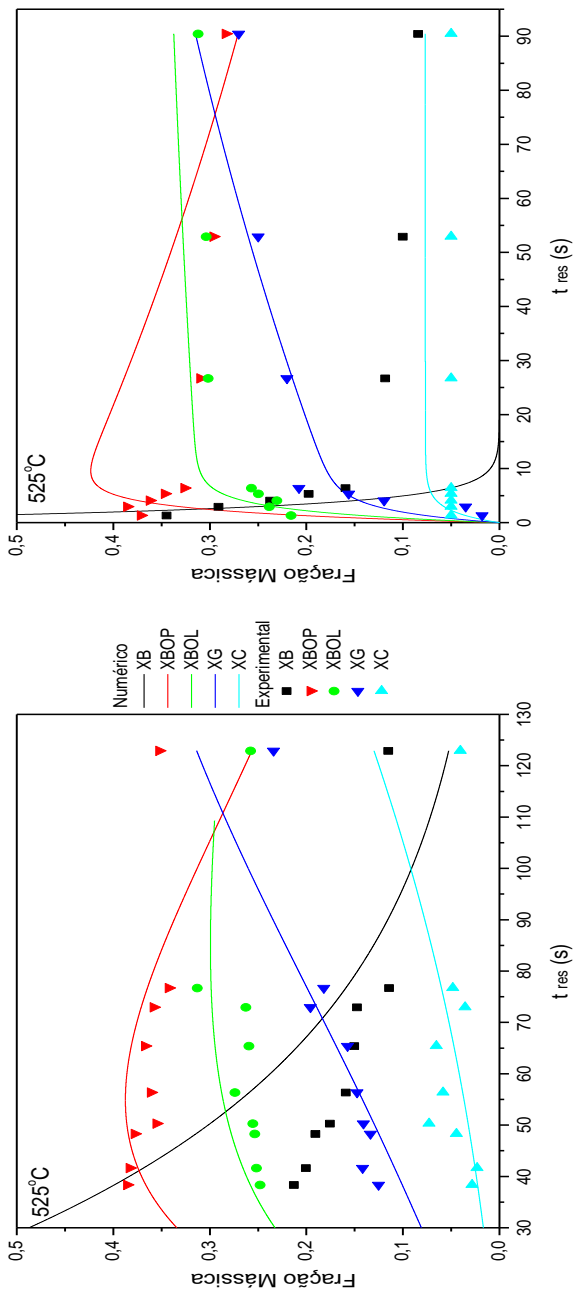
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 79 – Comparação entre as regressões a 500 °C.



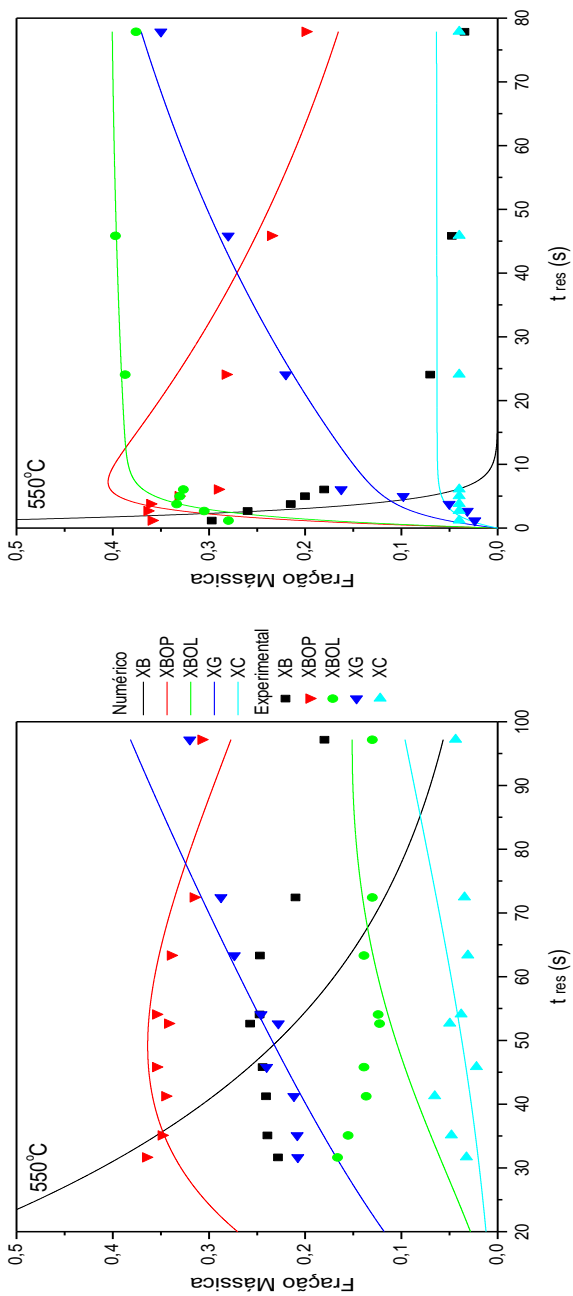
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 80 — Comparação entre as regressões a 525 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2017).

Figura 81 — Comparação entre as regressões a 550 °C.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Percebe-se, nas três temperaturas avaliadas, que a primeira contribuição significativa foi a obtenção de dados experimentais nos primeiros momentos de reação. A geometria antiga do reator não permitia que se conseguisse atingir baixos tempos de residência, por conta da impossibilidade de alterar a vazão mássica a esse nível. Além disso, altas vazões implicariam em alta formação de coque, o que inviabilizaria a análise neste tipo de reator. Portanto, o perfil atingido nas novas regressões numéricas abrange praticamente o tempo total de reação, desde os primeiros momentos. Além disso, nos experimentos com a geometria antiga, tratava-se o reator como um reator de mistura perfeita CSTR para coleta de amostras, embora para efeitos de regressão numérica ele fosse tratado como sendo um reator de fluxo empistonado (PFR). Para os experimentos com a nova geometria, conseguiu-se avaliar tanto experimentalmente quanto numericamente, o reator como sendo de fluxo empistonado, já que as coletas das amostras se deram ao longo do comprimento do reator, variando a reação axialmente, o que caracteriza esse tipo de reator.

A Tabela 40 permite visualizar os tempos de residência para as duas geometrias trabalhadas.

Tabela 40 – Comparação entre os tempos de residência dos dois estudos.

Tempos de Residência (s)					
500 °C		525 °C		550 °C	
2013	2017	2013	2017	2013	2017
42,21	1,33	38,38	1,32	31,68	1,20
49,37	2,99	41,65	2,95	35,12	2,69
58,30	4,25	48,32	4,09	41,25	3,79
62,46	5,63	50,29	5,35	45,85	5,03
71,37	6,76	56,35	6,41	52,65	6,07
76,32	28,63	65,41	26,69	54,08	24,09
85,12	56,59	72,98	52,92	63,33	45,87
99,90	95,84	76,70	90,47	72,46	77,89
144,05	-	122,91	-	97,19	-

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

O que chamou atenção foi a diferença entre os tempos de residência entre as duas regressões. Esperava-se que num mesmo tempo de residência, fossem encontradas frações semelhantes de produtos obtidos, mas isso não ocorreu. Muito embora o comportamento das regressões de maneira geral tenha seguido a mesma tendência, variações

expressivas podem ser identificadas, como é o caso da fração de óleo de soja (OS). Para a primeira geometria, a biomassa foi consumida muito mais lentamente, e além disso, não chegava a esgotar conforme a regressão numérica previa. Pelo fato de a fração líquida ser formada por biomassa não convertida (OS), fração leve (BOL) e fração pesada (BOP), uma variação expressiva em uma das propriedades acaba por afetar diretamente as outras. Ao se identificar este comportamento, o primeiro comportamento adotado foi verificar se as condições de análise eram as mesmas (mesmos padrões, mesma coluna), e constatando-se que as análises cromatográficas foram feitas nas mesmas condições, passou-se para uma discussão de que outros fatores poderiam ter influenciado para a ocorrência desta discrepância. Conforme citado na Seção 4.6.2, observou-se que as amostras nos pontos finais (coletadas ao final da reação, sendo para todas as análises os três últimos pontos de residência) sempre estavam quentes ao serem coletadas, e que uma parte da amostra recolhida não chegava a passar pelo sistema de condensação, o que implicava, portanto, que enquanto a amostra líquida estava nos tanques de armazenamento, ela poderia estar ainda reagindo. O levantamento bibliográfico mostrou que temperaturas abaixo de 150 °C favorecem reações de polimerização frente às reações de craqueamento (GRAY; McCAFFREY, 2002) e que além disto, pelo fato de o teor de olefinas ser elevado em amostras de bio-óleo (oriundas tanto de craqueamento térmico de frações de petróleo quanto de triacilgliceróis) poderia realmente ocorrer polimerização (IDEM et al. 1996).

Nos experimentos prévios realizados por Frainer (2013), para se alcançar altos tempos de residência, as vazões empregadas eram muito baixas, então para se obter uma amostra suficiente de produto, as reações eram extremamente longas, ficando o material aquecido por longos tempos dentro dos tanques de armazenamento. Todos estes fatos corroboraram para afirmar que mesmo aparentemente esgotada a reação (terminada a seção reacional, ou seja, o volume do reator), reações paralelas como polimerização continuaram ocorrendo, o que explica também que mesmo nas novas análises, nos momentos onde a borra oleosa já deveria ter sido totalmente consumida, ainda havia material não craqueado dentro da amostra, já que para obtenção dos três últimos tempos de residência utilizou-se coletas nos pontos finais. Todos estes resultados inspiraram considerações e sugestões que serão tratadas no Capítulo a seguir.

Diante do exposto, para considerar a presença de material craqueado (polimerizado ou não) no bio-óleo com mais de 19 carbonos (>C₁₉) foram sugeridos mais dois mecanismos cinéticos – com 9 e 11

parâmetros, dividindo então a fração mais pesada que anteriormente foi chamada de OS (óleo de soja) em OS e BOEP (bio-óleo extrapesado). Foi acrescentado, portanto, um *lump* chamado de BOEP – bio-óleo extrapesado, composto majoritariamente de ácidos graxos livres e ácidos carbônicos de cadeia longa (C₁₉-C₂₂), entre os *lumps* OS e BOP.

Os valores para as frações mássicas destes 6 *lumps* nas temperaturas de trabalho podem ser visualizados nas Tabelas 41 a 46. Pode-se observar que as frações de BOL, BG e C continuam iguais, já que o novo agrupamento criado é advindo da divisão da fração de biomassa não convertida em duas frações, OS e BOEP.

Tabela 41 – Fração mássica dos produtos a 450 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,58	0,2006	0,2729	0,3116	0,1227	0,0010	0,1000
3,58	0,1888	0,2651	0,3005	0,1398	0,0057	0,1000
5,09	0,1744	0,232	0,3146	0,1690	0,0100	0,1000
6,83	0,1508	0,2205	0,3307	0,1862	0,0119	0,1000
8,32	0,0974	0,2010	0,3739	0,2128	0,0148	0,1000
40,32	0,0639	0,1718	0,3753	0,2529	0,0360	0,1000
78,44	0,0564	0,1600	0,3704	0,2652	0,0480	0,1000
132,43	0,0511	0,1432	0,3641	0,2716	0,0700	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 42 – Fração mássica dos produtos a 475 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,43	0,1392	0,2554	0,3338	0,1544	0,0071	0,1100
3,10	0,0998	0,218	0,3356	0,1715	0,0652	0,1100
4,36	0,0844	0,2003	0,3523	0,1675	0,0855	0,1100
5,84	0,0821	0,1960	0,3383	0,1836	0,0900	0,1100
7,15	0,0730	0,1907	0,3288	0,1975	0,1000	0,1100
33,50	0,0612	0,1703	0,3231	0,2201	0,1200	0,1100
68,70	0,0593	0,1548	0,3202	0,2500	0,1250	0,1100
117,74	0,0474	0,1491	0,3167	0,2810	0,1300	0,1100

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 43 – Fração mássica dos produtos a 500 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,33	0,1006	0,2430	0,3717	0,1676	0,0077	0,1000
2,99	0,0934	0,2296	0,3550	0,1963	0,0256	0,1000
4,25	0,0888	0,2000	0,3579	0,2153	0,0327	0,1000
5,63	0,0745	0,1678	0,3478	0,2270	0,0829	0,1000
6,76	0,0395	0,1378	0,3347	0,2525	0,1355	0,1000
28,63	0,0246	0,1165	0,3273	0,2716	0,1600	0,1000
56,59	0,0186	0,0851	0,3213	0,3050	0,1700	0,1000
95,84	0,014	0,0701	0,3077	0,3082	0,2000	0,1000

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 44 – Fração mássica dos produtos a 525 °C

Tempo de Residência (s)	BO	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,32	0,0989	0,2272	0,3716	0,2158	0,0179	0,0500
2,95	0,0911	0,1998	0,3858	0,2383	0,0351	0,0500
4,09	0,0673	0,1701	0,3624	0,2306	0,1195	0,0500
5,35	0,0439	0,1458	0,3466	0,2495	0,1562	0,0500
6,41	0,0301	0,1143	0,3266	0,2567	0,2076	0,0500
26,69	0,0215	0,0968	0,3101	0,3016	0,2200	0,0500
52,92	0,0147	0,0854	0,2964	0,3035	0,2500	0,0500
90,47	0,0106	0,0702	0,2838	0,3121	0,2700	0,0500

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 45 – Fração mássica dos produtos a 550 °C

Tempo de Residência (s)	OS	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,20	0,0788	0,2181	0,3598	0,2796	0,0236	0,0400
2,69	0,0676	0,1921	0,3640	0,3048	0,0315	0,0400
3,79	0,0606	0,1543	0,3613	0,3333	0,0504	0,0400
5,03	0,0438	0,1476	0,3318	0,3302	0,0979	0,0400
6,07	0,0268	0,1136	0,2909	0,3264	0,1624	0,0400
24,09	0,0124	0,0577	0,2829	0,3870	0,2200	0,0400
45,87	0,0074	0,0400	0,2356	0,3970	0,2800	0,0400
77,89	0,0044	0,0301	0,1999	0,3756	0,3500	0,0400

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Tabela 46 – Fração mássica dos produtos a 575 °C

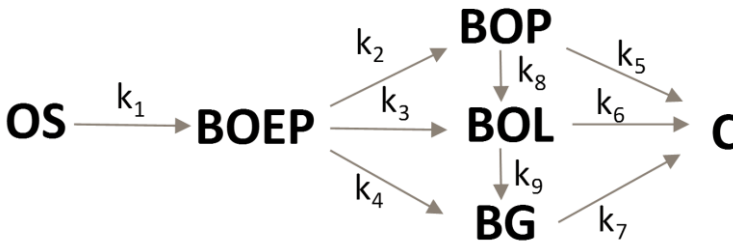
Tempo de Residência (s)	OS	BOEP	BOP	BOL	BG	C
1,10	0,0678	0,1638	0,3741	0,2983	0,0010	0,0500
2,49	0,0542	0,1315	0,3580	0,3115	0,0525	0,0500
3,56	0,0438	0,1253	0,3370	0,3175	0,0857	0,0500
4,77	0,0274	0,1139	0,3289	0,3540	0,1100	0,0500
5,80	0,0199	0,0858	0,3154	0,3771	0,1519	0,0500
18,60	0,0000	0,0251	0,2215	0,3474	0,3560	0,0500
35,24	0,0000	0,0148	0,2091	0,3501	0,3760	0,0500
59,16	0,0000	0,0093	0,1747	0,3126	0,4500	0,0500

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

4.5.4 Mecanismo cinético de 6 lumps com 9 constantes (Mec 3)

O primeiro mecanismo neste novo formato trata-se de uma proposta de modelo cinético de seis lumps para o craqueamento térmico do óleo de soja, conforme descrito no Capítulo 3 – Materiais e Métodos e pode ser visualizado na Figura 82.

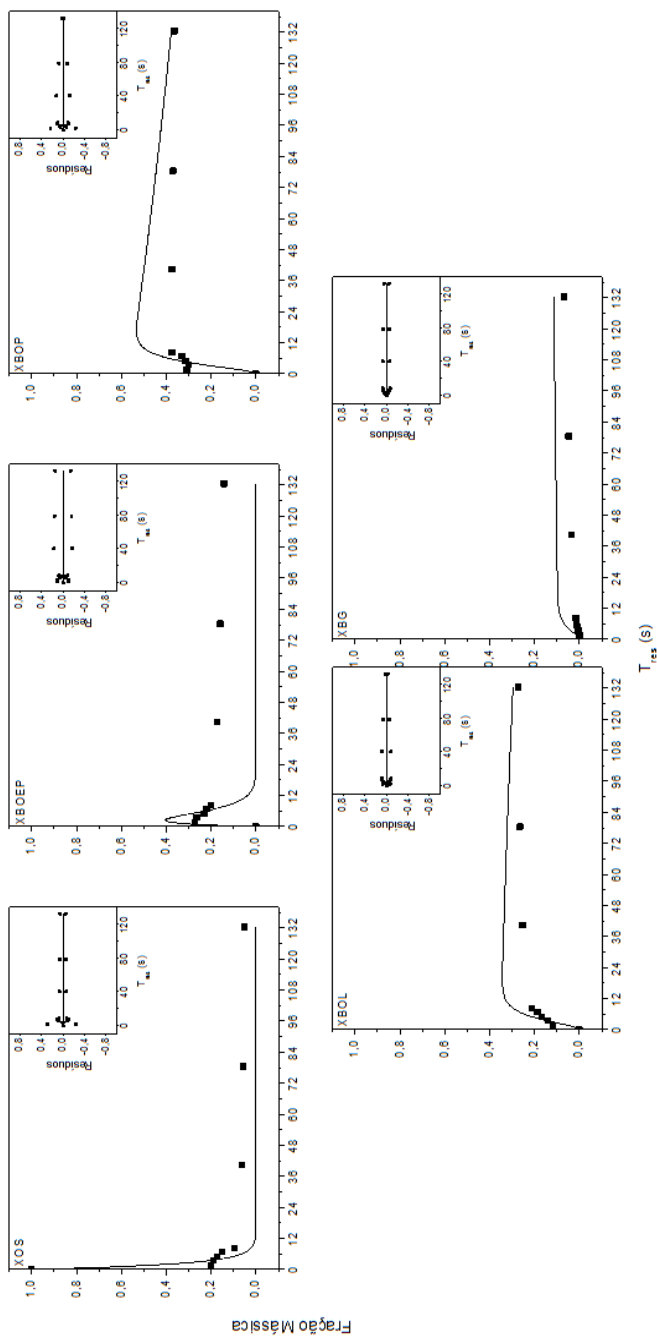
Figura 82 – Mecanismo de 6 lumps com 9 constantes.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

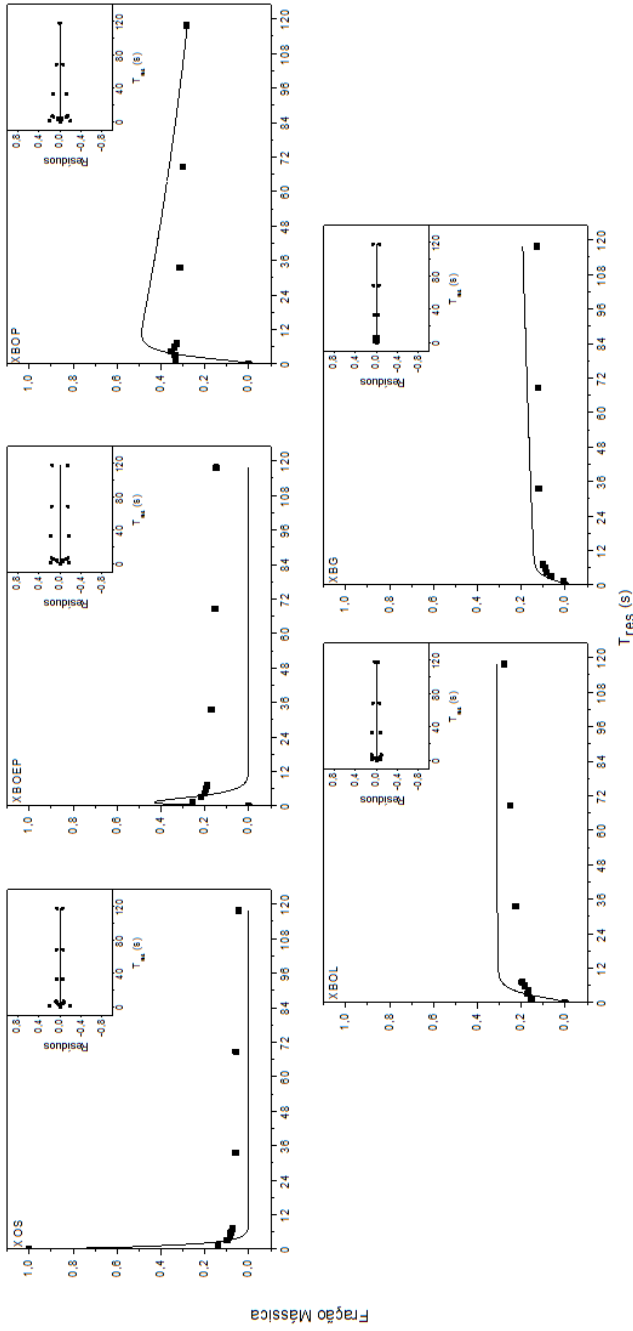
As Figuras 83 a 88 apresentam as frações mássicas experimental e numérica, fazendo um comparativo entre elas para verificar se de fato, os resultados obtidos foram melhores que aqueles obtidos no mecanismo de 5 lumps a 8 parâmetros.

Figura 83 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.



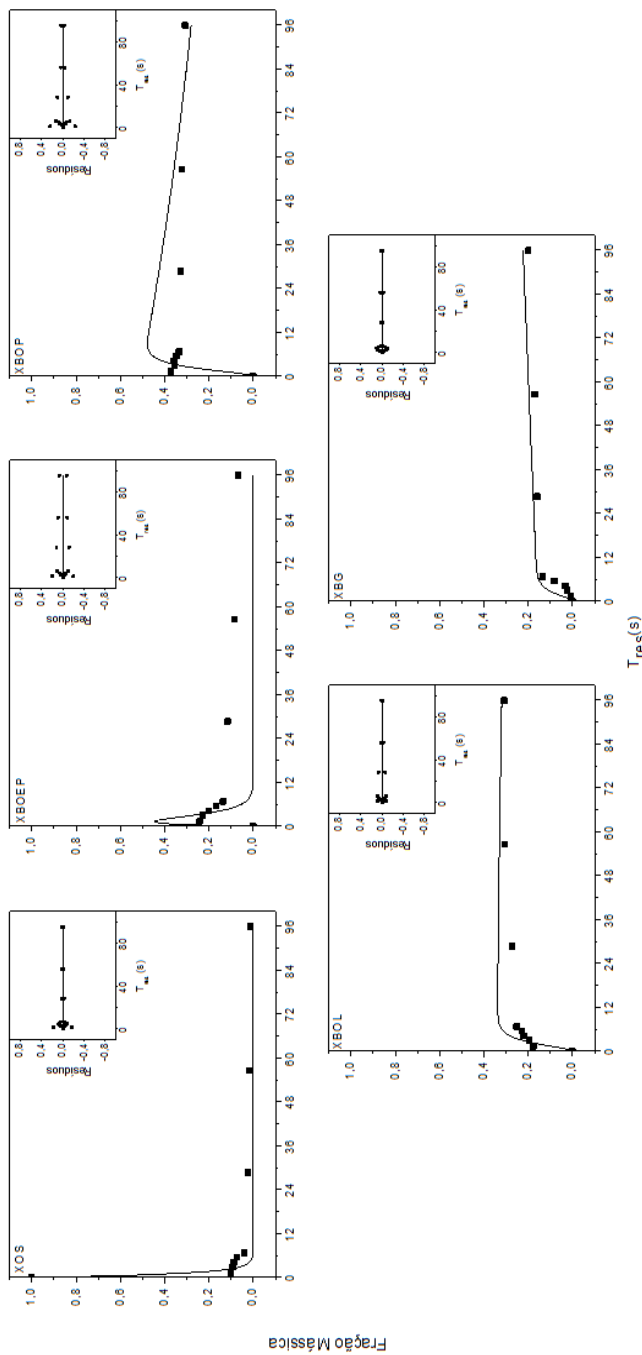
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 84 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.



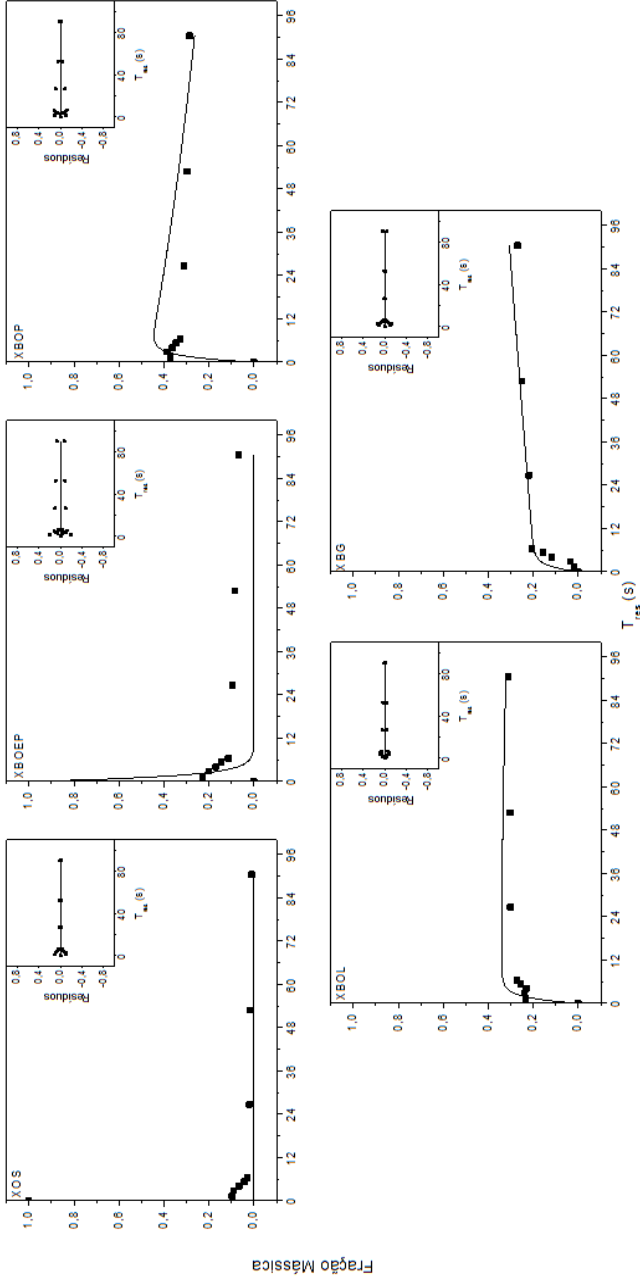
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 85 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.



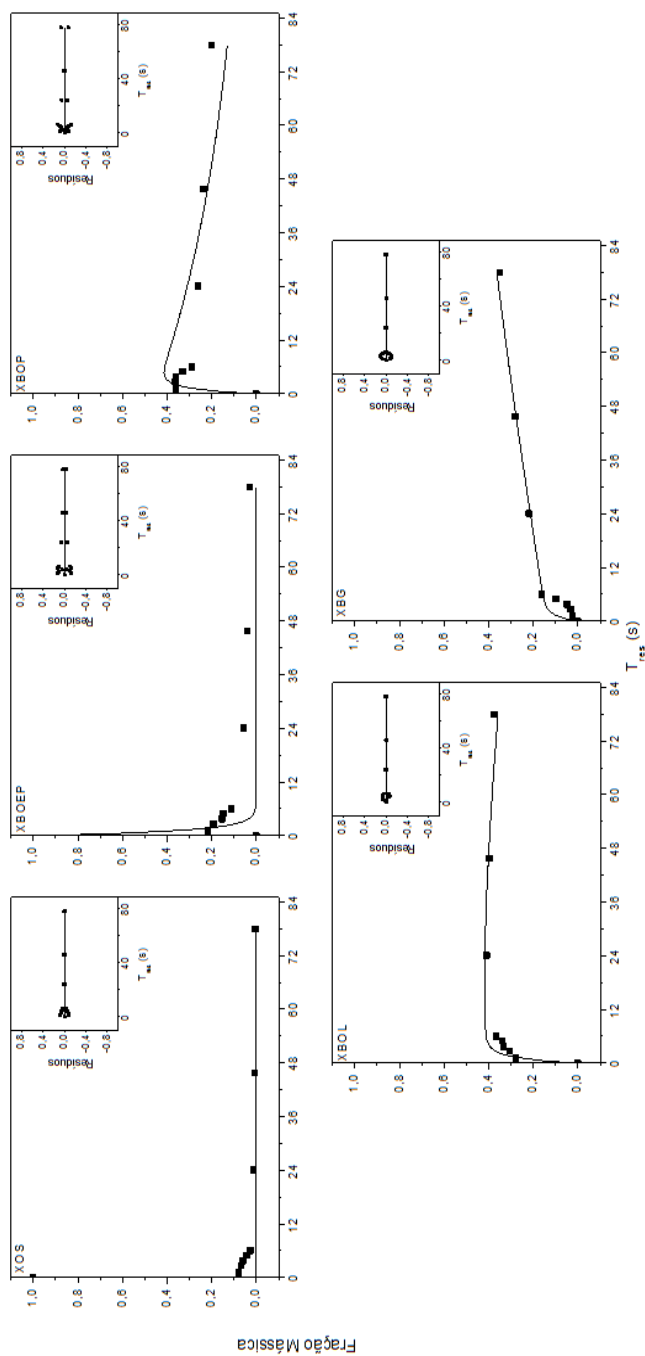
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 86 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.



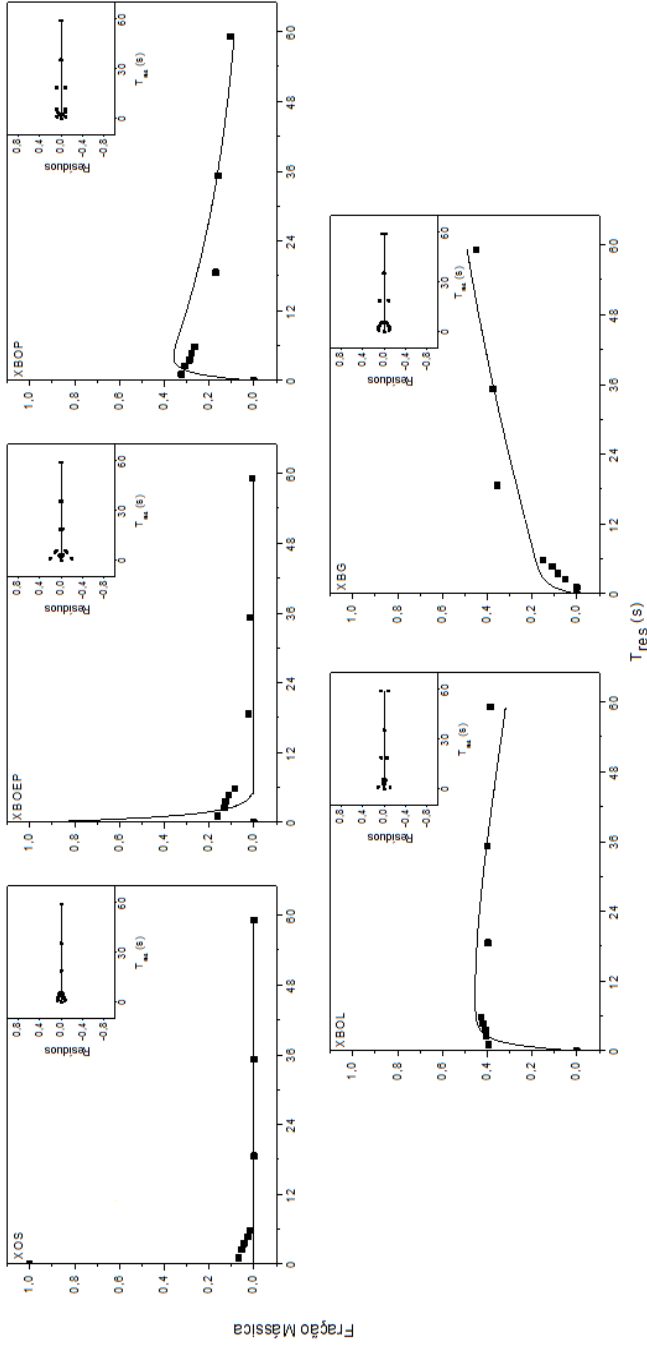
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 87 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 88 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

De acordo com os gráficos auxiliares de resíduos, os resultados obtidos para o novo modelo cinético ficaram perceptivelmente melhores, devido a representarem melhor o comportamento das frações mais pesadas do bio-óleo analisado, tendo sido, portanto, fundamental a extrapolação da faixa de número de carbonos realizada. Além disso, fica evidente mais uma vez, que em baixas temperaturas as regressões produzem resultados inferiores àqueles nas temperaturas maiores, sendo na temperatura de 550 °C que se obtiveram os melhores resultados.

As constantes cinéticas (k_1 a k_9) que foram obtidas através da regressão do Mecanismo 3 em função da temperatura reacional através de regressão não-linear com a metodologia de solução de problemas inversos podem ser visualizadas na Tabela 47.

Tabela 47 – Dados obtidos a partir da regressão do Mecanismo 3.

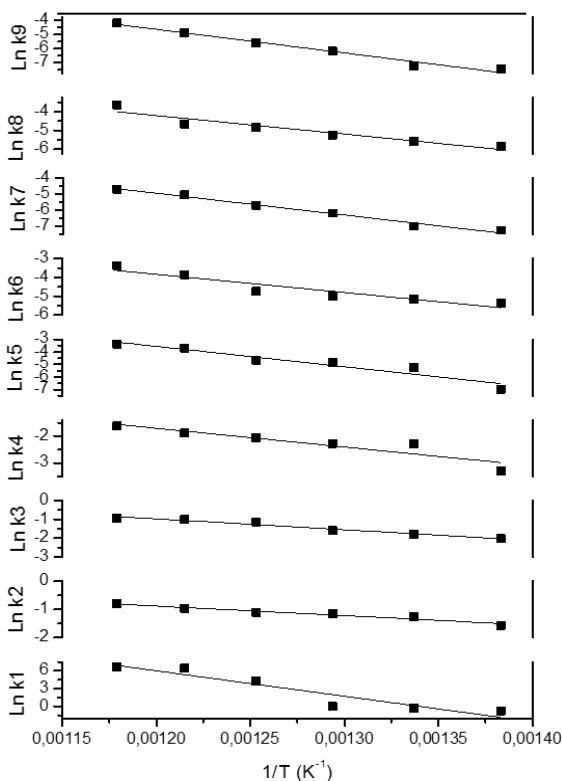
Constante da Taxa	Temperatura (°C)							
	450	475	500	525	550	575		
k_1	4,60E-01	7,74E-01	9,70E-01	7,10E+01	6,31E+02	7,59E+02		
k_2	2,09E-01	2,81E-01	3,18E-01	3,32E-01	3,80E-01	4,52E-01		
k_3	1,31E-01	1,68E-01	2,02E-01	3,20E-01	3,60E-01	3,93E-01		
k_4	3,69E-02	9,97E-02	1,03E-01	1,27E-01	1,53E-01	1,96E-01		
k_5	9,27E-04	5,06E-03	7,97E-03	9,45E-03	2,48E-02	3,42E-02		
k_6	4,69E-03	5,88E-03	6,82E-03	8,71E-03	2,12E-02	3,42E-02		
k_7	6,92E-04	9,05E-04	2,06E-03	3,37E-03	6,36E-03	9,18E-03		
k_8	2,86E-03	3,84E-03	5,26E-03	7,95E-03	9,47E-03	9,47E-03		
K_9	5,78E-04	7,28E-04	2,04E-03	3,70E-03	7,55E-03	1,52E-02		
Função Objetivo	4,32E-01	3,35E-01	2,44E-01	2,41E-01	1,95E-01	1,88E-01		
Nº de Iterações	635	1392	1297	1176	3015	3974		

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Observa-se, neste modelo, que os valores das constantes para o início da reação se mostraram substancialmente maiores do que da metade para a frente da reação. Este fato ocorre porque o consumo destas frações mais pesadas é extremamente mais rápido, como pode-se observar através do consumo das mesmas nos gráficos de reação.

Através da Figura 89 é possível visualizar o resultado da linearização das constantes da taxa em função da temperatura para determinação do fator pré-exponencial e da energia de ativação pela Lei de Arrhenius.

Figura 89 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Tabela 48 apresenta os dados obtidos através da equação de Arrhenius linearizada, utilizados para compor o equacionamento matemático da cinética da reação.

Tabela 48 – Parâmetros da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem do Mec 3.

Fator pré-exponencial (min^{-1})		Ea (J/mol)	R ²
k₀₁	8,26E+14	3,56E+05	0,886
k₀₂	2,40E+01	2,81E+04	0,950
k₀₃	3,97E+02	4,82E+04	0,965
k₀₄	7,97E+02	5,81E+04	0,935
k₀₅	8,24E+06	1,35E+05	0,874
k₀₆	2,44E+03	8,06E+04	0,927
k₀₇	7,64E+04	1,12E+05	0,986
k₀₈	1,98E+03	8,18E+04	0,957
k₀₉	5,12E+06	1,39E+05	0,980

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

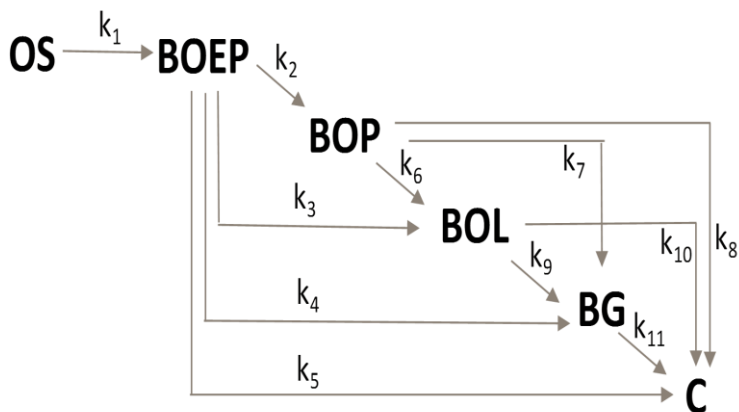
Observando-se os valores de R² na inclinação das retas de cada parâmetro é possível concluir que houve um ajuste satisfatório nos resultados encontrados para este mecanismo.

Novamente os resultados mais discrepantes ficaram nas frações mais pesadas, em baixas temperatura, e em tempos de residência pequenos. A aproximação entre os valores ficou melhor, principalmente para as frações BOL das temperaturas acima de 500 °C, corroborando com o que já foi discutido até aqui sobre as reações indesejáveis que podem ocorrer em temperaturas muito baixas.

4.5.5 Mecanismo cinético de 6 *lumps* com 11 constantes (Mec 4)

O último mecanismo proposto nesta Tese de Doutorado foi feito também através da inserção de um novo agrupamento químico. Trata-se de uma proposta de modelo cinético de seis *lumps* para o craqueamento térmico do óleo de soja, como mostra a Figura 90.

Figura 90 – Mecanismo de 6 *lumps* com 11 constantes (Mec 4).

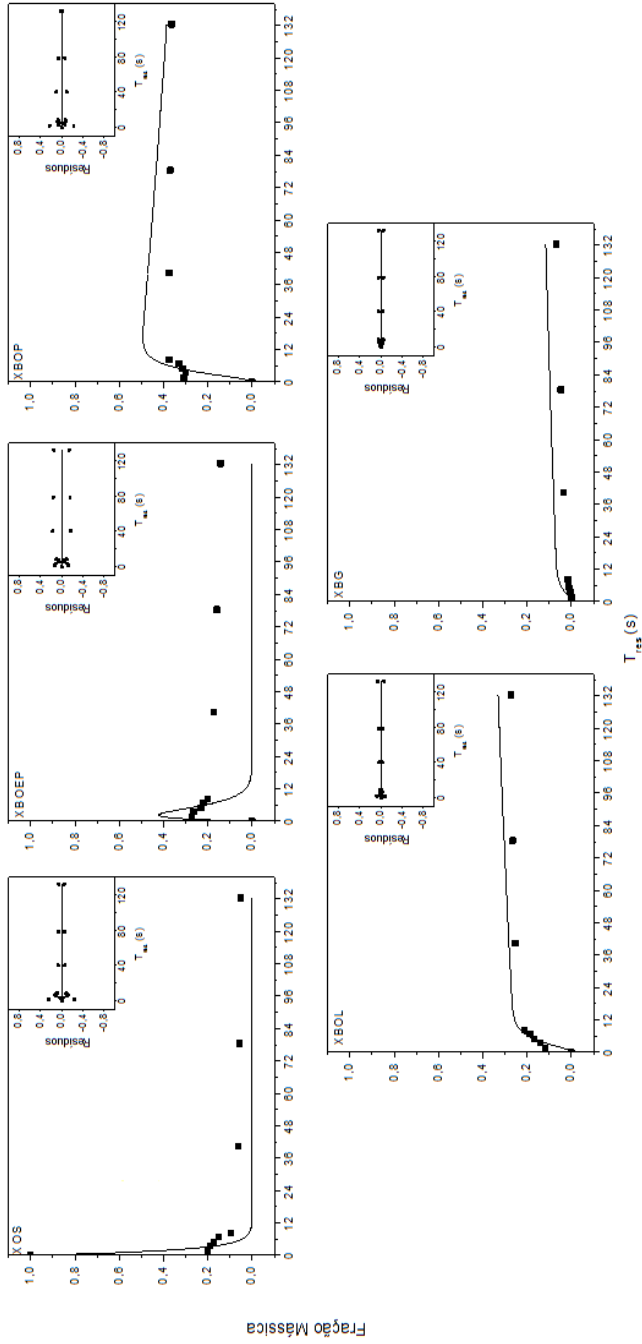


Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Neste modelo, a fração de OS gera exclusivamente BOEP, que por sua vez é decomposto em todas as outras frações.

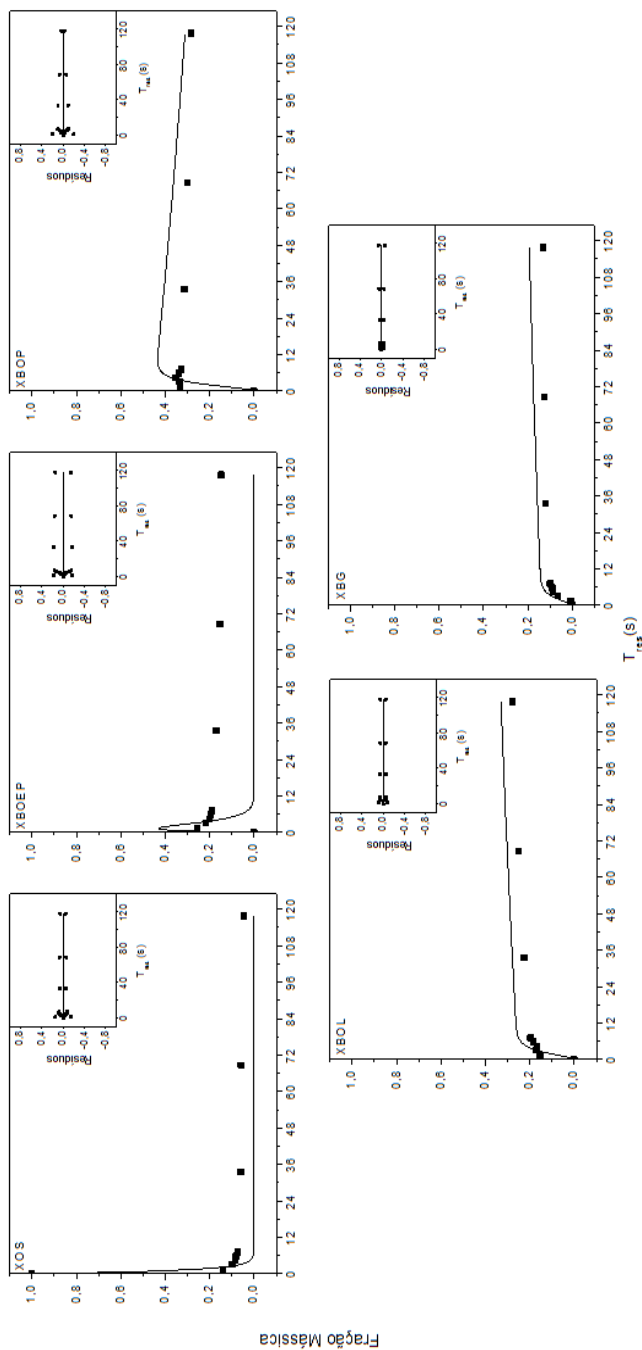
As Figuras 91 a 96 apresentam a conversão experimental e numérica, para, através das comparações entre elas, definir quais foram os melhores resultados obtidos.

Figura 91 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 450 °C com resíduos.



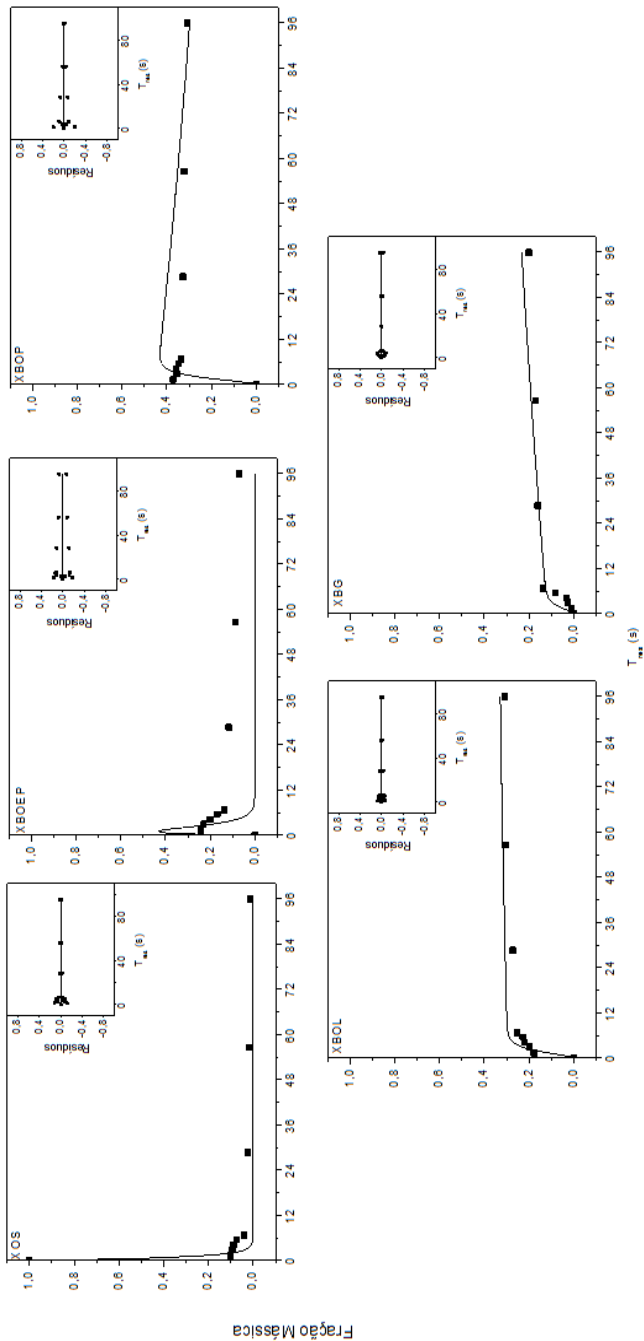
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 92 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 475 °C com resíduos.



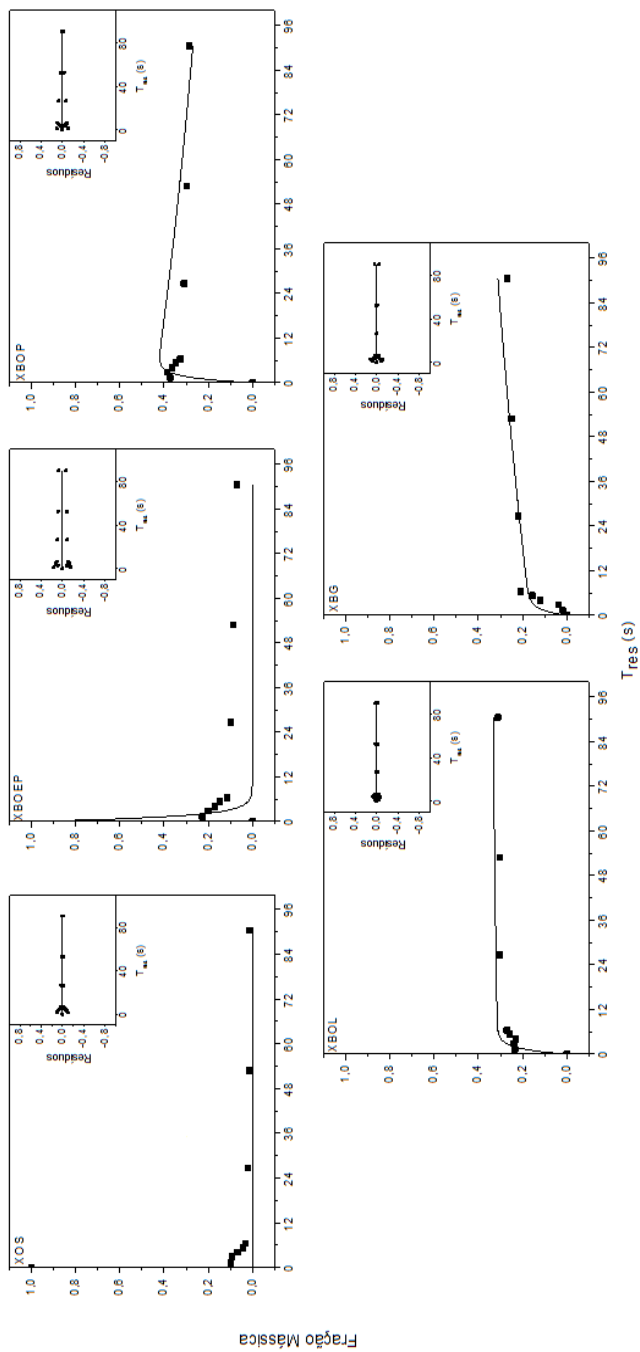
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 93 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 500 °C com resíduos.



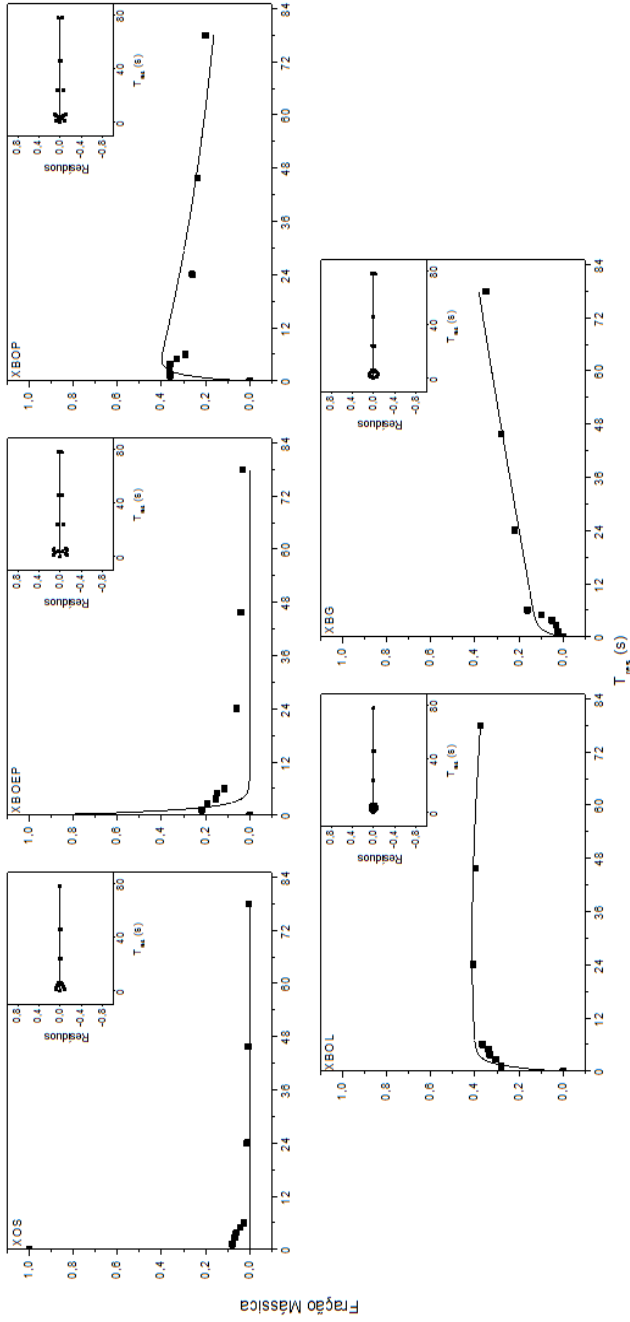
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 94 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 525 °C com resíduos.



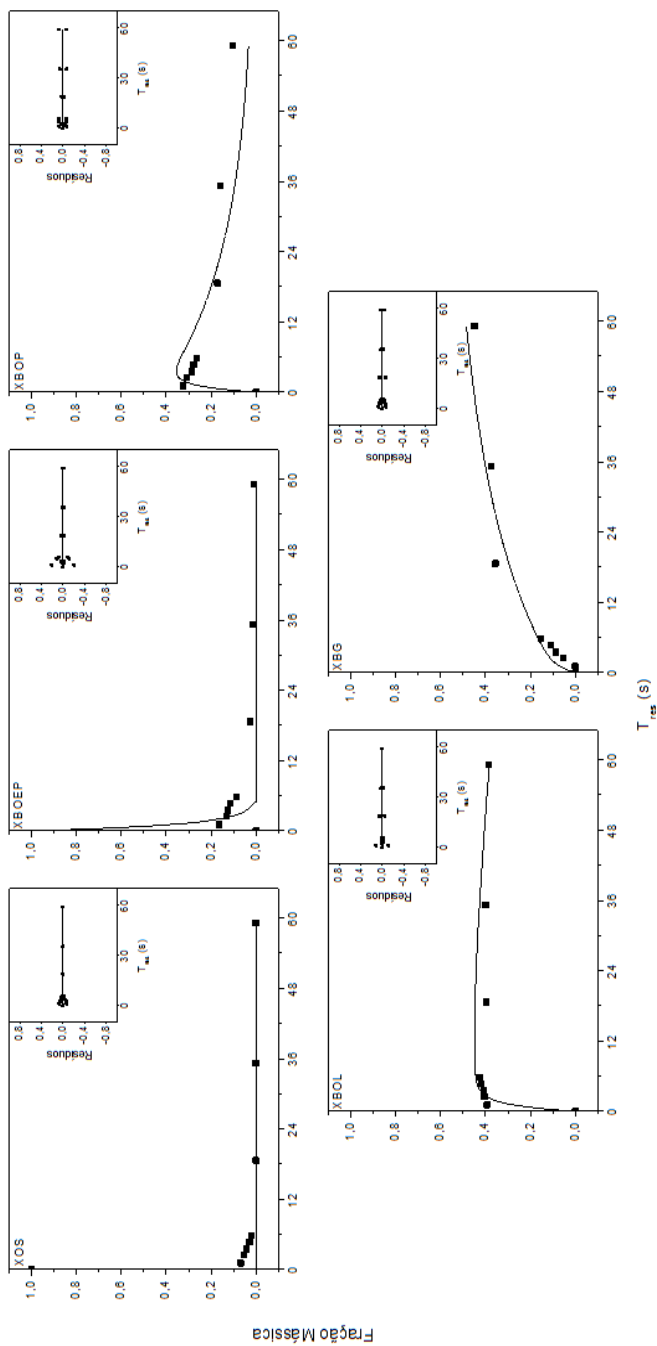
Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 95 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 550 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Figura 96 – Resultados numéricos e pontos experimentais a 575 °C com resíduos.



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Os resultados obtidos para este modelo cinético foram os melhores dentre os quatro modelos propostos, principalmente em temperaturas acima de 500 °C. Fica, mais uma vez, evidenciado que foi essencial dividir a fração de biomassa não convertida em biomassa (OS) e ácidos graxos livres e ácidos carbônicos de cadeia longa (BOEP), pois desta maneira se conseguiu acompanhar o esgotamento destes frações mais pesadas até o final de cada reação, o que permitiu ver que, acima de 500 °C, toda a biomassa é convertida em produtos – não necessariamente os de interesse – e sendo o foco o aumento das frações líquidas mais leves (BOL, principalmente) pode-se concluir que a melhor temperatura de trabalho é 550 °C, embora a produção de gás seco seja mais elevada.

As constantes cinéticas (k_1 a k_{11}) obtidas pela regressão do Mecanismo 4 em função da temperatura reacional podem ser visualizadas na Tabela 49.

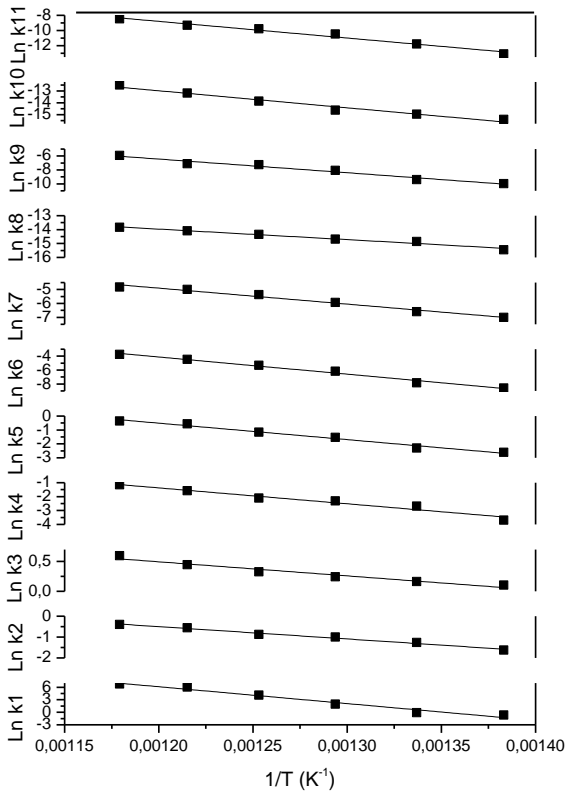
Tabela 49 – Dados obtidos a partir da regressão não-linear do Mec 4.

Constante da Taxa	Temperatura (°C)									
	450	475	500	525	550	575				
k₁	5,17E-01	8,88E-01	7,14E+00	6,20E+01	4,15E+02	8,57E+02				
k₂	1,96E-01	2,84E-01	3,66E-01	4,15E-01	5,74E-01	6,72E-01				
k₃	9,17E-03	2,36E-02	4,39E-02	7,63E-02	8,71E-02	9,76E-02				
k₄	2,50E-02	6,86E-02	9,93E-02	1,22E-01	2,05E-01	3,18E-01				
k₅	7,35E-02	9,99E-02	2,17E-01	3,16E-01	5,72E-01	6,95E-01				
k₆	1,34E-03	2,74E-03	3,85E-03	5,16E-03	7,15E-03	2,03E-02				
k₇	9,08E-04	1,37E-03	2,67E-03	4,68E-03	6,80E-03	8,07E-03				
k₈	1,95E-07	3,54E-07	4,19E-07	5,83E-07	7,57E-07	9,85E-07				
k₉	4,65E-05	8,37E-05	3,11E-04	7,15E-04	8,25E-04	2,71E-03				
k₁₀	2,05E-07	3,20E-07	4,48E-07	9,62E-07	1,89E-06	3,67E-06				
k₁₁	2,06E-06	7,74E-06	2,83E-05	5,72E-05	8,95E-05	2,09E-04				
Função Objetivo	3,45E-01	3,21E-01	2,46E-01	1,99E-01	8,26E-02	1,12E-01				
Nº de Iterações	2148	1749	1146	1927	3521	4598				

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Figura 97 permite visualizar o resultado da linearização das constantes da taxa em função da temperatura para determinação do fator pré-exponencial e da energia de ativação pela Lei de Arrhenius. Pela inclinação da reta e através dos coeficientes de correlação (R^2) pode-se concluir que a regressão teve, em comparação à todas as outras, um melhor ajuste nos parâmetros obtidos, e uma melhor correlação entre dados experimentais e numéricos, evidenciando, mais uma vez, que conhecer a composição das frações pesadas de forma mais detalhada foi determinante para os resultados obtidos.

Figura 97 – Linearização dos parâmetros cinéticos nas 6 temperaturas de trabalho



Fonte: elaborado pela Autora (2017).

A Tabela 50 traz os resultados obtidos na linearização da Lei de Arrhenius.

Tabela 50 – Parâmetros da equação de Arrhenius para o Mec 4.

Fator pré-exponencial (min^{-1})	Ea (J/mol)	R²	
k₀₁	4,85E+13	3,35E+05	0,977
k₀₂	7,22E+02	4,91E+04	0,987
k₀₃	2,79E+01	1,96E+04	0,958
k₀₄	2,25E+05	9,49E+04	0,962
k₀₅	8,32E+01	2,66E+04	0,923
k₀₆	1,42E+04	9,72E+04	0,939
k₀₇	7,08E+03	9,54E+04	0,982
k₀₈	7,28E-03	6,27E+04	0,981
k₀₉	2,84E+07	1,64E+05	0,972
k₁₀	6,39E+01	1,19E+05	0,972
k₁₁	4,31E+07	1,83E+05	0,978

Fonte: elaborado pela Autora (2017).

Os valores tanto das constantes da taxa, quanto dos fatores pré-exponenciais e energia de ativação foram próximos aos obtidos para o Mec 3, evidenciando que ocorre um consumo muito rápido das frações mais pesadas logo nos primeiros instantes de reação, visto que as constantes da taxa para estes compostos se mostraram muito mais altas que para a formação dos demais produtos.

Assim como em todas as regressões empregadas, a maior diferença ocorreu em baixas temperaturas. Para todos os mecanismos propostos, as reações simultâneas que podem ocorrer à baixas temperaturas não são levadas em consideração na modelagem matemática empregada, justificando as diferenças encontradas.

De maneira geral, os resultados obtidos eram esperados, haja vista que eram conhecidas as limitações de processo (variação da vazão mássica, por exemplo), assim como configuração do reator, e as reações paralelas que poderiam ocorrer à baixas temperaturas.

Todos estes dados serviram para corroborar a literatura estudada, e demonstram, por fim, que o craqueamento térmico em temperaturas menores que 525 °C não é interessante, já que as frações de interesse são favorecidas em torno dos 550 °C. O próximo passo, seria então, estudar a aplicação de craqueamento catalítico para o óleo de soja, de modo a baixar as energias de ativação, e desta maneira, obter as frações de interesse em temperaturas mais baixas, onde a formação de compostos líquidos é favorecida. O craqueamento térmico não permite o uso de temperaturas muito altas na reação, já que como visto nos dados obtidos, acima de 550 °C quase 50% da biomassa que entra no processo é convertida em gases secos, que não são de interesse quando o assunto é obtenção de biocombustíveis renováveis.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas atividades desenvolvidas e nos resultados obtidos, pode-se elencar as seguintes conclusões:

- o novo projeto do reator possibilitou novos pontos de coleta de amostra, permitindo desta maneira a obtenção de dados já nos primeiros segundos de reação, o que permitiu desenvolver modelos cinéticos mais fidedignos à reação de craqueamento térmico;
- a execução dos experimentos de maneira criteriosa permitiu quantificar o rendimento da fração líquida e a vazão volumétrica da fração gasosa;
- de posse das frações mássicas dos produtos líquidos e gasosos, foi possível quantificar a fração de coque, fechando assim o balanço de massa dos experimentos;
- os dados experimentais possibilitaram avaliar duas propostas de mecanismos cinéticos em agrupamentos químicos para a conversão de biomassa triglicéridica pelo processo de craqueamento térmico do óleo de soja;
- o ajuste dos parâmetros cinéticos obtidos, assim como no trabalho anterior a este, foi satisfatório, e além disto, neste presente estudo foram obtidos dados cinéticos para 6 temperaturas de trabalho diferentes, o que permitiu uma avaliação mais acurada dos parâmetros cinéticos obtidos, já que o ajuste da equação de Arrhenius desta vez contava com mais pontos;
- a determinação de mais um *lump* na fração líquida de produtos permitiu o desenvolvimento de dois novos modelos cinéticos, os quais apresentaram uma melhor correlação entre dados numéricos e experimentais, e além disso, valores menores para a função objetivo;
- estes novos dados obtidos se mostraram superiores justamente por representar melhor as reações de craqueamento nas frações mais pesadas do bio-óleo produzido, o que permitiu visualizar que, diferente do que se pensava, a biomassa é totalmente consumida em reações acima dos 500 °C, porém, as frações mais pesadas continuam aparecendo, muito provavelmente devido as reações de polimerização que ocorrem por conta do alto teor de olefinas produzido neste tipo de reação;
- o mecanismo que apresentou as menores funções objetivo (a 11 parâmetros) resultou numa melhor linearização dos parâmetros de Arrhenius;

- os resultados obtidos permitiram um melhor entendimento da reação de craqueamento térmico de triacilgliceróis, e deixaram claro que as condições de reação (no que diz respeito à interrupção imediata da reação ao término do processo) são cruciais para a obtenção de parâmetros que representem com fidelidade o craqueamento térmico, visto que centenas, senão milhares de etapas ocorrem neste processo, e dependendo da temperatura, tais reações continuam acontecendo e interferindo nos resultados obtidos, a citar reações de polimerização que são favorecidas em temperaturas menores que 150 °C;

- os resultados evidenciaram que não é adequado o uso de temperaturas menores que 500 °C neste tipo de processo, já que a conversão é prejudicada, mesmo havendo um maior rendimento em líquido, já que por exemplo, em 450 °C a conversão fica em torno de 80% e em 575 °C a conversão é de 98,7%;

- o uso de temperaturas acima de 550 °C no craqueamento térmico também não é interessante, visto que a produção de gases secos é de quase 50% em massa em temperaturas acima desta, e portanto, também não fornece um rendimento satisfatório em líquido.

Como sugestão para trabalhos futuros, podem-se destacar:

- realização de reações de craqueamento térmico em vazões menores, de modo a serem obtidos tempos de residência mais longos dentro do reator;

- caracterização da fração líquida em termos de classes químicas (como por exemplo análise de PIONA) de maneira a ampliar o número de *lumps* possibilitando assim novas propostas de mecanismos cinéticos para o processo de craqueamento térmico de triacilgliceróis;

- realização de estudos explorando outras ordens de reação;

- aplicação de mecanismos com reações reversíveis;

- realização de estudos de ampliação de escala com os modelos cinéticos aqui propostos;

- avaliação do uso de craqueamento catalítico para aumentar a conversão em produtos de interesse.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu avanços expressivos nos estudos de cinética de craqueamento térmico de triacilgliceróis, principalmente por ter obtido resultados inéditos neste campo de estudo, produzindo modelos cinéticos mais detalhados dos que os encontrados na literatura atual, evidenciando assim a importância do trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa e a possibilidade de publicações

científicas em revistas de alto impacto e credibilidade científica e tecnológica.

REFERÊNCIAS

- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7148:2001. **Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e ° API.** Método do densímetro. 2001.
- ALI, H. K.; ROHANI, S. **Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit.** Chemical Engineering Technology, v. 20, n. 2, p. 118-130, 1997.
- ADAM, M.; CALEMA, V.; GALIMBERTI, F.; GAMBARO, C.; HEISZWOLF, J.; OCONE, R. **Continuum lumping kinetics of complex reactive systems.** Chemical Engineering Science, v. 76, p. 154-164, 2012.
- ADAM, M.; OCONE, R.; MOHMMAD, J.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. **Kinetic Investigations of kraft lignin pyrolysis.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 8645-8654, 2013.
- AGIRRE, I.; GRIESSACHER, T.; RÖSLER, G. ANTREKOWITSCH, J. **Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semi-continuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor.** Fuel Processing Technology: n. 103 p. 114-121. 2013.
- ALHUMAIDAN, F; LABABIDI, H. MS.; AL-RABIAH, H. **Thermal cracking kinetics of Kuwaiti vacuum residues in eureka process.** Fuel, v. 103, p. 923-931, 2013.
- ALIFANOV, O. M. **Inverse heat transfer problems.** Springer-Verlag, 1994. 348 p.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento técnico para óleos e gorduras vegetais.** (2004). Disponível em: <
<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. **Thermal cracking of free fatty acids in inert and light hydrocarbon gas atmospheres.** Fuel, v. 126, p. 205-255, 2014.

BATHIA, S.; ONG, Y. K. **The current status and perspectives of biofuels production via catalytic cracking of edible and no-edible oils.** Energy. 2009.

BELOHAV, Z.; ZAMOSTNY, P.; HERINK, T. **The kinetic model thermal cracking for olefins production.** Chemical Engineering and Processing, n. 42, p. 461-473, 2003.

BEN. **Balanco energético nacional.** Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2016_Web.pdf>. Acesso em 09 fev. 2017.

BERTULANI, Carlos. **Viscosidade, turbulência e tensão superficial.** Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/~bertu/fis2/hidrodinamica/viscosidade.html>>. Acesso em: 20 jul. 2015.

BISWAS, S.; SHARMA, D. K. **Studies on cracking of jatropha oil.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 99, p. 122-129. 2013.

BLASETTI, A.; LASA, H. de. **FCC riser unit operated in the heat-transfer mode: kinetic modeling,** Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, p 3223-3229, 1997.

BLONDEAU, J.; JEANMART, H. **Biomass pyrolysis at high temperatures: prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle.** Biomass and Bioenergy, n. 41, p. 107-121, 2012.

BOLLAS, G. M.; LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; VASALOS, L. A. **Five-lump kinetic model with selective catalyst deactivation for the prediction of the product selectivity in the fluid catalytic cracking process.** Catalysis Today, v. 127 p. 31–43, 2007.

BOTTON, V.; TORRES DE SOUZA, R.; WIGGERS, V. R.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L.; MEIER, H. F. **Thermal cracking of methyl esters in castor oil and production of heptaldehyde and methyl undecenoate.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 121, p. 387-393, 2016.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAMILLIS, V. B.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; MEIER, H. F.; ENDER, L.; 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 p. 677-682. 2012.

CHANG, J.; CHENG, J.; LING, T.; CHERN, J.; WANG, G.; CHOU, T.; KUO, C. **Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, p. 1-11, 2016.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. **Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions.** Renewable Energy, n. 42, p. 131-135, 2012.

COSTA, L. **Funtac produz biodiesel de óleos residuais de fritura.** Disponível em: <<http://www.agencia.ac.gov.br/noticias/acre/funtac-produz-biodiesel-de-oleos-residuais-de-fritura>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

DAVIS, M.; MASTEN, S. **Principles of environmental engineering and science.** McGraw Hill, 2004. 423 p.

DEMIRBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of Biofuels: a review.** Applied Energy, 2009.

EBRAHIMI, S.; MOGHADDAS, J. S.; RAZAVI AGHJEH, M. K. **Study on thermal cracking behavior of petroleum residue.** Fuel, n. 87, p. 1623-1627, 2008.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L. **Optimization of chemical processes.** 2nd edition. McGraw-Hill Chemical Engineering Series. New York, NY. 2001.

EKENER-PETERSEN, E.; HÖGLUND, J.; FINNVEDEN. **Screening potential social impacts of fossil fuels and biofuels for vehicles.** Energy Policy, v. 73, p. 416-426, 2014.

ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. **Modeling catalyst deactivation during hydrocracking of atmospheric residue by using the continuous kinetic lumping model.** Fuel Process Technology, v. 123, p. 114-121, 2014.

EYTON, D. **Strategic role of technological advances in unlocking available and affordable oil and gas supplies.** Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/press/speeches/international-petroleum-week-2014.html>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRAINER, B. L. M. **Modelo cinético para o craqueamento térmico de óleo de fritura baseado em agrupamentos de compostos.** Universidade Regional de Blumenau – SC. Dissertação de Mestrado. 205 p. 2013.

GHASSABZADEH, H.; DARIAN, J. T.; ZAHERI, P. **Experimental study and kinetic modeling of kerosene thermal cracking.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n. 86, p. 221-232, 2009.

GRECCO, S. T. F.; CARVALHO, D. R.; ZANDONAI, C. H.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; LIÃO, L. M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RANGEL, M. C. **Catalytic cracking of crude soybean oil on beta nanozeolites.** Journal of Molecular Catalysis: Chemical, v. 422, p. 89-102, 2016.

IDEM, R.O.; KATIKANEMI, S.P.R.; BAKHSHI, N.N. **Thermal cracking of canola oil: Reaction products in the presence and absence of steam.** Energy and Fuels. 1996.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Consumo energético mundial.** Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/productio n-costs-of-alternative-transportation-fuels-influence-of-crude-oil-price-and-technology-maturity-.html>>. Acesso em: 20 jul. 2015.

IPCC - PAINEL GOVERNAMENTAL DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS. Disponível em:

<<https://www.ipcc.ch/pdf/presentations/wg2-presentations/quatro-relatorio-avaliacao.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2015.

ISHIHARA, A. KAWARAYA, D.; SONTHISAWATE, T.; KIMURA, K.; HASHIMOTO, T.; NASU, H. **Catalytic cracking of soybean oil by hierarchical zeolite containing mesoporous silica-aluminas using a curie point pyrolyzer**. Journal of Molecular Catalysis: Chemical, v. 396, p. 310-318, 2015.

ITO, T.; SAKURAI, Y.; KAKUTAB, Y.; SUGANOB, M.; HURANOB, K. **Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method**. Fuel Processing Technology, 2012.

IUPAC. **Gold book**: fossil fuel. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/PDF/F02490.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2015.

JACOB, S. M.; GROSS, B.; VOLTZ, S. E.; WEEKMAN Jr, V. W. **A lumping and reaction scheme for catalytic cracking**, AIChE Journal, v. 22, n. 4, p. 701-713, 1976.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. **Craqueamento**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CON T000fb123vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

JIA, N.; MOORE, R. G.; MEHTA, S. A.; URSENBACH, M. G. **Kinetic modeling of thermal cracking reactions**. Fuel: n. 88, p. 1376-1382, 2009.

JOHN, Y. M.; PATEL, R.; MUJTABA, I. M. **Modelling and simulation of an industrial riser in fluid catalytic cracking process**. Computers and Chemical Engineering. In press, 2017.

KIM, S.; KIM, J.; PARK, Y.; PARK, Y. **Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees**. Biosource Technology: n. 101, p. 9797-9802, 2010.

KRAIEM, T.; HASSEN, A. B.; BELAYOUNI, H.; JEGUIRIM, M. **Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil**. Environmental Science and Pollution Research, p. 1-11, 2016.

LEE, L. S.; CHEN, Y. W.; HAUNG, T. N.; Pan, W. Y. **Four lump kinetic model for fluid catalytic cracking process.** Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 67 p. 615-619, 1989.

LIU, H.; LI, M.; SUN, R. **Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-lump distribution and characterization of products.** Biosource Technology, n. 128, p. 58-64, 2013.

LIU, H.; XIE, X.; LI, M.; SUN, R. **Hydrothermal liquefaction of cypress: effects of reaction conditions on 5-lump distribution and composition.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n. 94, p. 177-183, 2012.

LIU, H.; XIE, X.; REN, J.; SUN, R. **8-Lump reaction pathways of cornstalk liquefaction in sub-and super-critical ethanol.** Industrial Crops and Products, n. 35, p. 250-256, 2012.

LIU, J.; JIANG, X.; ZHOU, L.; HAN, X.; CUI, Z. **Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis.** Journal of Hazardous Materials, n. 161, p. 1208-1215, 2009.

LUO, Y.; AHMED, I.; KUBÁTOVÁ, A.; STÁVOVÁ, J.; AULICH, T.; SADRAMELI, S. M. SEAMES, W. S. **The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters.** Fuel Process Technology, 2010.

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

MARTINEZ, J.; ANCHEYTA, J. **Kinetic model for hydrocracking of heavy oil in a CSTR involving short term catalyst deactivation.** Fuel: p. 193-199. 2012.

MEIER, H. F.; WIGGERS, V. R.; ZONTA, G. R.; SCHARF, D. R. SIMIONATTO, E. L.; ENDER, L. **A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps.** Fuel, v. 144, p. 50-59, 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biodiesel.** Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em 12 ago. 2015.

MEAD, R.; NELDER, J. A. **A simplex method for function minimization.** The Computer Journal, n. 7, p. 308-313, 1965.

MUHAMMAD, A. **Prediction of gasoline yield in a fluid catalytic cracking (FCC) riser using k-epsilon turbulence and 4-lump kinetic models: a computational fluid dynamics (CFD) approach.** Journal of King Saud University – Engineering Sciences: n. 27, p. 130-136, 2013.

NGO, T.; KIM, J.; KIM, S. **Fast pyrolysis of palm kernel cake in a closed tubular reactor: products compositions and kinetic model.** Biosource Technology: v. 102, p. 4273-4276, 2011.

OOI, Y.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. **Catalytic cracking of used palm oil and palm oil fatty acids mixture for the production of liquid fuel: kinetic modeling.** Energy & Fuels, n. 18, p. 1555-1561, 2004.

PERIYASAMY, B. **Reaction pathway analysis in thermal cracking of waste cooking oil to hydrocarbons based on monomolecular lumped kinetics.** Fuel, n. 158, p. 479-487, 2015.

PORTAL ENERGIA. **Biocombustíveis: vantagens e desvantagens.** Disponível em: < <http://www.portal-energia.com/biocombustiveis-vantagens-e-desvantagens/>>. Acesso em 18 jul. 2015.

RADMANESH, R.; CHAN, E.; GRAY, M. R. **Modeling of mass transfer and thermal cracking during the cooking of Athabasca residues.** Chemical Engineering Science, n. 63, p. 1683-1691, 2008.

RADMANESH, R.; COURBARIAUX, Y.; CHAOUKI, J.; GUY, J. **A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis.** Fuel, n.85, p. 1211-1220, 2006.

RULKENS, W. **Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options.** Energy & Fuel, v. 22, n. 1, p. 09-15, 2008.

SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; SAHA, R. K. **Modelling of pyrolysis of large wood particles.** Biosource Technology, n. 100, p. 3134-3139, 2009.

SADRAMELI, S. M. **Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: thermal cracking review.** Fuel, n. 140, p. 102-115, 2015.

SHIRAZI, Y.; VIAMAJALA, S.; VARANASI, S. **High-yield production of fuel- and oleochemical-precursors from triacylglycerols in a novel continuous-flow pyrolysis reactor.** Applied Energy, v. 179, p. 755-764, 2016.

SINGH, J.; KUMAR, M. M.; SAXENA, A. K.; KUMAR, S. **Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: a multi-lump kinetic model.** Chemical Engineering Journal: v. 108, p. 239-248. 2005.

SPEIRS, J.; MCGLADE, C.; SLADE, R. **Uncertainty in the availability of natural resources: Fossil fuels, critical metals and biomass.** Energy Policy, 2015.

SU, Y.; ZHANG, P.; e SU. **An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 50, p. 991-1003. 2015.

TITO, M. J. B. **Estimativa de parâmetros utilizados em um modelo de multimeios - aplicação na Baía de Guanabara.** Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2003. 165 p.

TORRES DE SOUZA, R. **Avaliação da obtenção de heptaldeído e metil undecilenato por craqueamento térmico de metil ricinoleato.** Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau: Blumenau, 2013. 107 p.

RUEDA-VELÁSQUEZ, R. I.; GRAY, M. R. **A viscosity-conversion model for thermal cracking of heavy oils.** Fuel: v. 197, p. 82-90, 2017.

WEEKMAN, V. W.; NACE, D. M. **Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors.** AIChE Journal, n. 16, p. 397-404, 1970.

WEI, J.; KUO, J. C. W. **A lumping analysis in monomolecular reaction systems.** *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, n. 8, p. 114-123, 1969.

WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI JR, A.; MADUREIRA, L. A. S.; BARROS, A. A. C.; MEIER, H. F. **Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant.** *Fuel*. 2009.

WIGGERS, V.R.; MEIER, H.F.; WISNIEWSKI JR., A.; CHIVANGA BARROS, A.A.; WOLF MACIEL, M. R. **Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study.** *Bioresource Technology*. 2010.

WIGGERS, V. R.; ZONTA, G. R.; FRANÇA, A. P.; SCHARF, D. R.; SIMIONATTO, E. D.; ENDER, L; MEIER, H. F. **Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality.** *Fuel*, n. 107, p. 601-608 2013.

WISNIEWSKI JR, A.; WIGGERS, V. R.; SIMIONATTO, E. L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. A. C.; MADUREIRA, L. A. S. **Biofuels from waste fish oil pyrolysis: chemical composition.** *Fuel*, n. 89, p. 563-568, 2010.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. **Biofuel production from catalytic cracking of triglyceride materials followed by and esterification reaction in a scale-up reactor.** *Energy & Fuels*, n. 27, p. 255-261, 2013.

XU, J.; JIANG, J.; ZHAO, J. **Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 58, p. 331-340, 2016.

YANG, J.; WANG, L.; TIAN, C.; XIAO, J.; YANG, C. **Improved method for kinetic parameters estimation of non-isothermal reaction: application to residuum thermolysis.** *Fuel Processing Technology*, n. 104, p. 37-42, 2012.

ZONTA, G. R. **Craqueamento térmico de resíduos gordurosos: determinação de um modelo cinético.** Universidade Regional de Blumenau – SC. Dissertação de Mestrado. 178 p. 2011.