

Potencial de biocombustíveis de gordura residual de aves a partir de craqueamento termo-catalítico

Potential of poultry residual fat biofuels from thermo-catalytic cracking

Potencial de los biocombustibles de grasa residual de aves del craqueo termocatalítico

Recebido: 10/13/2022 | Revisado: 11/09/2022 | Aceito: 11/11/2022 | Publicado: 11/18/2022

Thiago Vechi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8276-8050>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: agovechi@hotmail.com

Camila da Silva Maschio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2603-5151>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: camilamaschio@gmail.com

Julia Kleis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8420-1509>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: juliakleis@gmail.com

Luana Marcele Chiarello

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1213-1150>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: lchiarello@furb.br

Vanderleia Botton

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7534-4217>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: vanderleiabotton@furb.br

Vinicyus Rodolfo Wiggers

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2273-8025>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: vwiggers@furb.br

Laercio Ender

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1849-354X>
Universidade Regional de Blumenau, Brasil
E-mail: ender@furb.br

Resumo

Os biocombustíveis vêm ocupando espaço no mercado de combustíveis, como substituto renovável aos combustíveis fósseis. O craqueamento térmico e/ou termo-catalítico de biomassa triglicéridica tem destaque entre os processos de produção de biocombustíveis. O processo de craqueamento tem como produtos coque, bio-óleo e gases não condensáveis. A quantificação de cada produto num processo de craqueamento está diretamente ligada às condições operacionais. Este projeto tem como foco o uso de gorduras residuais de indústria de processamento de aves, convertê-la em biocombustível para que possa ser utilizada na própria indústria como fonte de energia. A qualidade e características dos produtos gerados estão ligadas à matéria-prima utilizada, assim como às condições empregadas do processo de craqueamento. Uma forma de melhorar as características do bio-óleo produzido pode ser alcançada com a utilização de catalisador junto ao craqueamento térmico. A literatura tem mostrado que no craqueamento termo-catalítico, tem-se menor rendimento em bio-óleo, porém com algumas propriedades, como acidez e a viscosidade mais próximas ao valor exigido pela legislação para a utilização em motores. Este projeto tem como objetivo agregar valor a um resíduo industrial, pela conversão deste resíduo em biocombustível empregando craqueamento termo-catalítico, com possibilidade de ser utilizado na própria indústria. O rendimento da fração líquida foi em torno de 67 % com acidez de 58,74 mg KOH/g amostra.

Palavras-chave: Bio-óleo; Craqueamento termo-catalítico; Gordura residual de aves; Biocombustíveis.

Abstract

Biofuels have been occupying space in the fuel market as a renewable substitute for petrol fuels. The thermal and/or thermo-catalytic cracking using triglyceride biomass stands out among the biofuel production processes. Cracking processes result in the production of coke, bio-oil and non-condensable gases. The quantification of each product in a cracking process is directly linked to operational conditions. This project focuses on the use of residual fat from the

poultry processing industry, converting it into biofuel so that it can be used in the industry itself as a source of energy. The quality of the products generated are linked to the raw material used, as well as the conditions used in the cracking process. One way to improve the characteristics of the bio-oil produced can be achieved with the use of a catalyst together with thermal cracking. The literature has shown that in thermo-catalytic cracking, there is lower yield in bio-oil, but with some properties, such as acidity and viscosity closer to the value required by legislation for use in engines. This project aims to add value to an industrial waste, by converting this waste into biofuel using thermo-catalytic cracking, with the possibility of being used in the industry itself, as well as investigating the optimization of the process to improve the quality of bio-oil. The yield of the liquid fraction was around 67 % with an acid value of 58.74 mg KOH/g sample.

Keywords: Bio-oil; Thermo-catalytic cracking; Residual poultry fat; Biofuels.

Resumen

Los biocombustibles han ido ocupando espacio en el mercado de los combustibles como sustituto renovable de los combustibles fósiles. Entre los procesos de producción de biocombustibles destaca el craqueo térmico y/o termocatalítico de la biomasa de triglicéridos. Los procesos de craqueo dan como resultado la producción de coque, biopetróleo y gases no condensables. La cuantificación de cada producto en un proceso de craqueo está ligada a las condiciones de operación. Este proyecto se centra en el aprovechamiento de la grasa residual de la industria de procesado avícola, convirtiéndola en biocombustible para que pueda ser utilizada en la propia industria como fuente de energía. La calidad y características de los productos generados están ligadas a la materia prima utilizada, así como a las condiciones utilizadas en el proceso de craqueo. Una forma de mejorar las características del bioaceite producido se puede lograr con el uso de un catalizador junto con el craqueo térmico. La literatura ha demostrado que en el craqueo termocatalítico existe un rendimiento menor en el bioaceite, pero con algunas propiedades, como la acidez y la viscosidad, más cercanas al valor exigido por la legislación para su uso en motores. Este proyecto pretende dar valor añadido a un residuo industrial, mediante la conversión de este residuo en biocombustible a partir del craqueo termocatalítico, con posibilidad de aprovechamiento en la propia industria, así como investigar la optimización del proceso para mejorar la calidad del bioaceite. El rendimiento de la fracción líquida estuvo en torno al 67 % con un índice de acidez de 58,74 mg KOH/g de muestra.

Palabras clave: Bioaceite; Craqueo termocatalítico; Grasa residual de aves; Biocombustibles.

1. Introdução

A produção de combustíveis empregando matérias-primas renováveis vem sendo estudadas para substituir os combustíveis fósseis devido a preocupação com o meio ambiente. Os biocombustíveis são renováveis e podem ser produzidos a partir de biomassa triglicéridica ou lignocelulósica. O uso de biomassas triglicéridicas residuais, a exemplo de gorduras residuais de aves, para a produção de biocombustíveis, além de minimizar problemas ambientais. No Brasil a participação das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia (OIE), teve um aumento do ano de 2018 para 2019 de 45,5 % para 46,1 %. Para os países participantes da OCDE este índice é de 10,8 % e no mundo é de 14,2 %, no ano de 2019 (Brasil, 2020). Estes dados indicam a preocupação do Brasil na utilização de energias renováveis.

O craqueamento térmico ou termo-catalítico (conhecido também por pirólise) se refere a decomposição da biomassa por ação de elevadas temperaturas (de 400 °C a 700 °C) na ausência de oxigênio, com e sem catalisador (Fahim et al., 2012). As moléculas de cadeias maiores são quebradas em moléculas menores e transformadas em bio-óleo, gases não condensáveis e coque. A biomassa utilizada no craqueamento térmico pode ser proveniente de diversos materiais, sendo eles de fontes lignocelulósicas, grãos e resíduos vegetais, ou triglicéridicas, como óleos vegetais e gorduras animais, refinadas ou residuais. As reações que ocorrem durante o craqueamento térmico e as proporções das frações de coque, bio-óleo e gases não condensáveis dependem do tipo de biomassa, design do reator e dos parâmetros do processo, como, por exemplo, temperatura de operação e tempo de residência (Stedile et al., 2015).

A escolha entre o craqueamento térmico ou termo-catalítico pode ser feita considerando o produto desejado, uma vez que as frações e composições alcançadas em cada rota variam consideravelmente. De acordo com Idem et al. (1997) e Hassen-Trabelsi et al. (2013), o craqueamento catalítico diminui o índice de acidez, porém, a quebra mais acelerada das moléculas pode acarretar uma geração maior de coque e de compostos aromáticos. O bio-óleo é a fração líquida proveniente do

craqueamento de biomassa lignocelulósica ou triglicéridica. Ele é formado por compostos oxigenados, como ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, alcanos e alcenos (Zhu et al., 2018; Peng et al., 2018). O bio-óleo de biomassa triglicéridica pode apresentar uma quantidade pequena de água, poder calorífico alto; é fácil de destilar para obtenção de frações líquidas e possui propriedades físico-químicas como viscosidade e massa específica similar às dos combustíveis fósseis. Sua principal desvantagem é o alto índice de acidez, aproximadamente 130 mg KOH/g, tornando-o corrosivo e não aplicável para o uso direto em motores (Wiggers et al., 2013 e Botton et al., 2012). Porém, a acidez pode ser reduzida com aplicação de etapas sequenciais. Alguns estudos como Hilten et al. (2010a) e Weerachanchai et al. (2012), relatam a redução da acidez por processos de esterificação. Por destilação é possível separar o bio-óleo em dois produtos principais, uma fração leve contendo moléculas menores e uma fração pesada contendo moléculas maiores. O bio-óleo leve e o bio-óleo pesado podem ser usados como substitutos para a gasolina e o diesel de petróleo, respectivamente (Xu et al., 2016; Wiggers et al., 2009a).

Xu et al. (2010) realizaram um estudo comparativo entre diversos catalisadores para avaliar a sua influência na acidez do bio-óleo formado a partir do craqueamento termo-catalítico de óleo de soja. Sadrameli (2016) estudou efeitos do craqueamento termo-catalítico, e notou que as zeólitas menos ácidas resultam em uma redução das reações secundárias de olefinas leves que se tornariam compostos aromáticos. Idem et al. (1997) estudaram o efeito de vários catalisadores (dentre eles, a zeólita HZSM-5) no craqueamento de óleo de canola. O HZSM-5 proporcionou uma boa conversão em bio-óleo, quando comparado com os outros catalisadores, porém apresentou maior formação de coque.

Na literatura foram propostos esquemas reacionais para a obtenção do bio-óleo e outros produtos a partir do craqueamento térmico, como, por exemplo, o trabalho de Schwab et al. (1988) para o craqueamento térmico de óleo de soja. O mecanismo proposto descreve a formação de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos de cadeias curtas a partir da quebra de cadeias longas de ácidos graxos, indicando a reação de Diels-Alder na formação de aromáticos, que ocorre quando se junta um etileno a um dieno.

O bio-óleo derivado de biomassa residual tem como vantagem a recuperação de descartes, o que diminui o volume de rejeitos totais e conseqüentemente a toxicidade dos efluentes (Jayasinghe & Hawboldt, 2011). Existe uma grande demanda em indústrias alimentícias, onde são acumulados óleo de fritura, sobrenadante de caixa de gordura, sebo e restos de peixe ou aves. A produção de bio-óleo a partir do craqueamento de matérias-primas residuais tem sido relatada por diferentes autores. Wiggers et al. (2009b) estudaram o craqueamento térmico do óleo de peixe em uma planta piloto de produção contínua e obtiveram uma fração de bio-óleo de 72,83 % a 525 °C. Os autores alcançaram uma massa específica do bio-óleo produzido de 0,89 g/mL e um índice de acidez de 131,1 mgKOH/g. Park et al. (2010) fizeram o craqueamento térmico de lodo de esgoto municipal, variando temperatura, tamanho da partícula do lodo na alimentação, vazão de gás e taxa de alimentação. Foi obtido 50,4 % de bio-óleo na melhor condição, a 450 °C. Ito et al. (2012) compararam o craqueamento térmico e termo-catalítico de gordura animal, obtendo aproximadamente 58 % de bio-óleo para o processo sem catalisador e 85 % utilizando paládio como catalisador, ambos craqueamentos ocorrendo a 420 °C. Os autores também estudaram craqueamento do óleo residual de fritura, conseguindo alcançar aproximadamente 82% de fração de bio-óleo a 420 °C na presença do catalisador.

Hassen-Trabelsi et al. (2013) compararam o craqueamento térmico a 500 °C de gordura de cordeiro, aves e porcos, e obtiveram 77,9 % de bio-óleo para a gordura de cordeiro, 67,6 % para a gordura de aves e 58 % para a gordura de porcos. Os autores ainda constataram que o poder calorífico do bio-óleo produzido a partir de gordura de aves, 40,35 MJ/kg, se aproximou das especificações das especificações do diesel de petróleo da Tunísia, que exige um mínimo de 46,05 MJ/kg. Já a massa específica do bio-óleo, 0,88 g/mL, ficou dentro da faixa de 0,81 a 0,89 g/mL exigida. Alvarez et al. (2015) realizaram o craqueamento térmico do lodo de esgoto municipal alcançando uma fração de aproximadamente 49 % bio-óleo a 500 °C. Almeida et al. (2016) estudaram o craqueamento termo-catalítico de espuma retirada de caixas de gordura a 450 °C variando

concentrações do catalisador lama vermelha (resíduo gerado na transformação de bauxita em alumina) entre 5 e 15 % em massa, obtiveram frações de 75,9 % em massa de bio-óleo.

A gordura de aves possui algumas características físico-químicas similares ao óleo de soja, apesar de ser aparentemente mais turva e vir de um processo industrial com outra finalidade. As maiores diferenças são no índice de acidez e iodo, os quais, respectivamente, a gordura de aves apresenta 4,5 mg KOH/g e 70 g I₂/100 g (HANAFI et al., 2016) e o óleo de soja 0,2 mg KOH/g (Schwab et al., 1988) e 134,6 g I₂/100g (Beims et al., 2018a e 2018b). Esse menor índice de iodo pode acarretar numa menor quantidade de insaturações e de compostos aromáticos no bio-óleo final (Beims et al., 2018b). De acordo com Hassen-Trabelsi et al. (2013) e Liu et al. (2007) e Hanafi et al. (2016), a maior parte da gordura de aves é composta por ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e palmítico (C16:0).

Smith et al. (2009) realizaram o craqueamento de resíduo de tratamento de efluentes de indústria de aves para confirmar a viabilidade dessa matéria-prima na produção de bio-óleo, alcançando 78,15 % de bio-óleo a 600 °C. Obtiveram um bio-óleo com poder calorífico superior de 36,1 MJ/kg, porém com uma viscosidade alta de 37,8 cSt devido à alta quantidade de ácidos graxos saturados. Na sequência, Hilten et al. (2010b) adotou uma outra abordagem e fez um craqueamento catalítico do bio-óleo produzido por Smith et al. (2009) para tentar melhorar a qualidade. Hilten et al. (2010b), em seu estudo sobre o resíduo de tratamento de efluentes de indústria de produção de aves, comparou o catalisador de FCC com o HZSM-5 e constatou que o catalisador de FCC tem uma menor formação de coque e, conseqüentemente, gera levemente mais produtos líquidos e gasosos. A utilização do catalisador de FCC no processo de craqueamento de biomassa tem um bom fundamento, pois este já é aplicado em larga escala no processamento de petróleo. Ele apresenta características físicas que direcionam as reações para melhorar algumas propriedades de interesse, como a redução do índice de acidez e da massa específica, por exemplo, mas a tendência de formar mais aromáticos ainda é um problema a ser avaliado, 0,88 g/mL, ficou dentro da faixa de 0,81 a 0,89 g/mL exigida.

Neste trabalho é proposta a utilização de gordura residual de aves, que é um resíduo da indústria de processamento de proteína animal de aves. Para quantificar este resíduo triglicérico gerado, buscaram-se informações junto a Secretaria de Estado da Agricultura, da Pesca e do Desenvolvimento Rural do Estado de Santa Catarina, referentes ao ano de 2019. De acordo com este documento (Números da Agropecuária Catarinense), a produção de carne de aves foi de 13.552.024 toneladas no Brasil e 1.936.372 toneladas no Estado de SC. De acordo com Kirubakaran e Selvan (2018), para um consumo de 700 mil toneladas de carne de frango são geradas 77 mil toneladas de gordura. Com estes dados percebe-se que a matéria-prima é vasta. Produziram-se aproximadamente 213 mil toneladas de gordura de aves no Estado de SC em 2019. O foco da pesquisa foi a avaliação técnica da transformação do resíduo industrial em bio-óleo. Além de dar uma destinação a este resíduo, objetiva-se a minimização do uso de combustíveis fósseis, pois sua queima interfere no ciclo de carbono, sendo um dos principais motivos para a crescente quantidade de gás carbônico (CO₂) na atmosfera, causando o efeito estufa e o aquecimento global. Alguns estudos já foram realizados pelo grupo de pesquisa do proponente utilizando a gordura do lodo flotado do tratamento físico-químico do efluente de frigorífico, apresentando resultados promissores, o que motivou a avançar nas investigações na obtenção de biocombustível a partir desta biomassa triglicérica (Vechi, 2018).

2. Metodologia

2.1 Craqueamento termo-catalítico

Para o craqueamento foi utilizado gordura residual de aves como matéria-prima (350 g) e o catalisador de FCC. O experimento de craqueamento termo-catalítico ocorreu em um reator de bancada (Botton et al., 2012) que foi aquecido por resistências programadas por um software de controle. A reação foi conduzida em regime contínuo de operação na temperatura

de 525 °C e vazão de 338,82 g/h. Após 1 h de experimento, foi coletada a fração líquida (bio-óleo) foi recolhido dos tanques do reator e posteriormente pesada. A razão de óleo e catalisador foi de 7:1. A fração gasosa foi coletada ao longo da reação para análise da composição por cromatografia a (GC).

2.2 Análises físico-químicas

Após o craqueamento termo-catalítico da gordura residual de aves realizaram-se os testes físico-químicos de modo a caracterizar o bio-óleo, sendo eles: índice de iodo, índice de acidez e massa específica.

2.2.1 Índice de Iodo

Este índice relaciona-se com a quantidade de duplas ligações presentes na amostra. Para a sua determinação baseou-se a norma EN que utiliza em torno de 0,1 g de amostra e adiciona-se 20 mL da solução solvente (cicloexano e ácido acético glacial, 1:1) e 25 mL da solução comercial de Wijs deixando essa amostra no escuro por 1 h. Em seguida, adicionou-se KI para realizar a titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 M e assim calcular o índice (Equação 1).

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \cdot C_{\text{tiosulfato}} \cdot (V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}})}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: Índice de iodo: g I₂/100 g de amostra;

C_{tiosulfato}: concentração da solução de tiosulfato de sódio em mol/L;

V_{branco}: volume de tiosulfato gasto na titulação do branco em mL;

V_{amostra}: volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra em mL;

M: massa de amostra pesada em g.

2.2.2 Índice de Acidez

A acidez é uma medida de extensão da hidrólise que libera ácidos graxos livres nas ligações de éster. Para o índice de acidez baseou-se na norma EN 14104 e realizou-se a titulação com a solução de hidróxido de potássio 0,1 N previamente padronizada com biftalato de potássio. O cálculo utilizado está apresentado na Equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(V_{\text{KOH amostra}} - V_{\text{KOH branco}}) \cdot C_{\text{KOH}} \cdot 56,1}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: Índice de acidez = mg KOH/g;

V_{KOH amostra} = volume de hidróxido de potássio em mL;

V_{KOH branco} = volume do branco em mL;

C_{KOH} = concentração molar do KOH;

M_{amostra} = massa da amostra em g.

2.2.3 Massa específica

Para a massa específica utilizou-se um picnômetro de 20 mL, sendo primeiramente medido o volume exato do picnômetro utilizando água destilada a temperatura ambiente medida, para posteriormente utilizá-lo na determinação da massa específica pela relação massa sobre volume.

2.3 Cromatografia gasosa

Foram feitos dois tipos diferentes de análises cromatográficas para este trabalho com o intuito de quantificar e identificar espécies químicas presentes tanto no bio-óleo quanto nos gases não condensáveis. Para determinar a composição química dos gases não condensáveis, utilizou-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama e condutividade térmica (GC-FID-TCD). Já para o bio-óleo, analisou-se a porcentagem relativa de compostos em cada faixa de número de carbonos, utilizando-se um padrão analítico de uma série homóloga de n-alcenos por GC-FID.

2.3.1 Análise biogás

Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo a gás GC-17A Shimadzu®, com coluna 60/80 Carboxen 1000 (5 m x 2 mm em tubo de aço inoxidável). O volume de injeção foi de 50 µL de amostra no modo Splitless com seringa Gastight®. A temperatura do injetor foi de 220 °C com argônio como gás de arraste. O forno permaneceu a 40 °C por 6 min, sendo elevado em seguida até 220 °C com taxa de 20°C/min, permanecendo nesta temperatura por 20 min. A temperatura do TCD foi de 200 °C com corrente de 40 mA e a temperatura do FID foi de 250 °C.

2.3.2 Análise bio-óleo

Os ensaios para o bio-óleo foram feitos também em um cromatógrafo Shimadzu®, modelo GC-2010 com auto-injetor AOC-5000 e detector de ionização por chama (FID). Utilizou-se uma coluna capilar RTX-1 (30 m 0,32 mm x 3,00 µm) com fluxo de gás hélio de 1 mL/min. O forno foi aquecido inicialmente a 50°C e permaneceu por 5 min, após aplicou-se uma taxa de 5 °C/min até 280°C, permanecendo nesta temperatura por 12 minutos. A temperatura do injetor foi de 250 °C e do detector de 280 °C. O Split foi de 1:100. Para quantificação dos compostos aromáticos utilizou-se uma coluna capilar OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições cromatográficas foram as mesmas, diferindo apenas no tempo de permanência do forno a 280°C, que foi de 22 min.

3. Resultados e Discussão

A gordura de aves, usada como matéria-prima para o craqueamento termo-catalítico, apresentou massa específica de 0,917 g/cm³ e viscosidade de 28,83 cSt. Já o bio-óleo bruto obtido pelo craqueamento termo-catalítico a 525 °C resultou em uma viscosidade de 2,15 cSt e massa específica de 0,851 g/cm³. Ao final do processo, foi pesado a quantidade de bio-óleo obtido para cálculo do rendimento, e foi obtido 237 g com rendimento de 67,7 % em fração líquida. Os resultados obtidos para o índice de acidez e iodo são apresentados na Tabela 1, sendo que cada análise foi realizada em triplicata.

Tabela 1 - Índices de iodo e acidez para as amostras de gorduras de aves e bio-óleo bruto.

Amostras	Índice de Iodo (g I ₂ /g)		Índice de Acidez (mg KOH/mg)	
	Gordura de aves	Bio-óleo bruto	Gordura de aves	Bio-óleo bruto
1	90,39	189,92	8,79	58,71
2	86,26	207,70	11,09	59,30
3	100,82	191,43	11,04	58,19
Média ^{d-p}	92,49 ^{±7,50}	196,35 ^{±9,86}	10,31 ^{±1,31}	58,74 ^{±0,56}

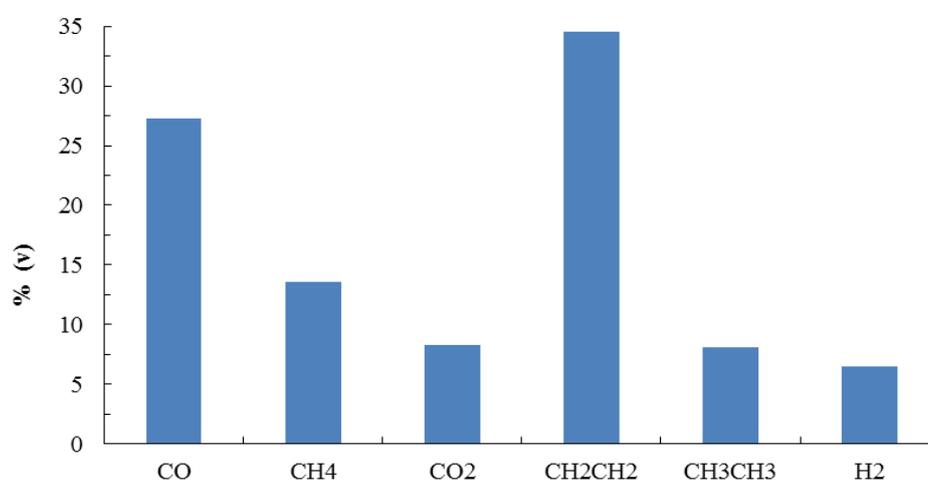
Fonte: Autores (2022).

O índice de iodo obtido para a gordura de aves foi de 92,49 g I₂/g amostra e para o bio-óleo bruto de 196,35 g I₂/g amostra. Já a acidez para a gordura de aves foi de 10,31 mg KOH/g amostra e para o bio-óleo bruto de 58,74 mg KOH/g

amostra. Houve aumento tanto do índice de iodo quanto no de acidez, quando comparado a gordura de aves com o bio-óleo bruto, e isto se deve a quebra das cadeias carbônicas dos triacilgliceróis durante o craqueamento. Ao quebrar as cadeias das ligações C-C e eliminar o hidrogênio ligado, ocorre a formação de cadeias insaturadas, resultando no aumento do índice de iodo. Enquanto a formação dos ácidos carboxílicos se deve a quebra de ligações C-C ou na posição de ligações C=C em detrimento das reações de descarboxilação e descarbonilação, elevando o índice de acidez. São encontrados inúmeros estudos na literatura para redução da acidez do bio-óleo (Chiarello et al., 2020; Ramos et al., 2020; Wienhage et al., 2021).

Foram realizadas análises cromatográficas do bio-óleo bruto para identificação dos compostos por faixa de carbono e a composição dos gases foi obtida a partir da análise dos gases não condensáveis. Na Figura 1, estão apresentados os resultados da análise cromatográfica (GC-FID) a composição dos gases não condensáveis.

Figura 1 - Rendimento volumétrico dos compostos presentes nos gases não condensáveis.

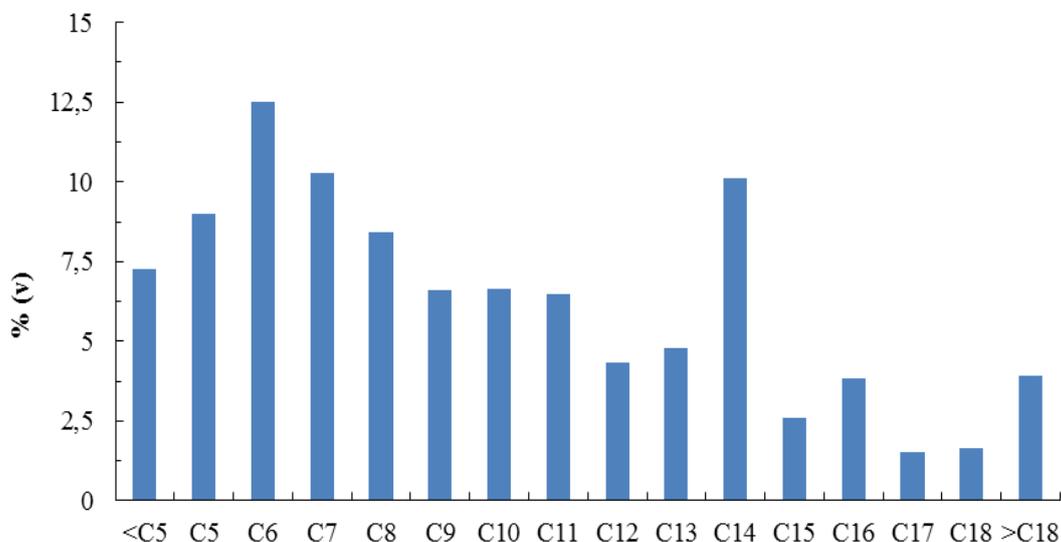


Fonte: Autores (2022).

A presença de 27,3 % de CO e 8,2 % de CO₂ indica que houve a desoxigenação dos ácidos carboxílicos por reações de descarbonilação e descarboxilação durante o craqueamento, mas a elevada acidez do bio-óleo bruto mostra que ainda há presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta. Destaca-se a alta concentração de eteno.

Na Figura 2 está apresentado o percentual dos compostos do bio-óleo bruto para identificação dos compostos por faixa de carbono na cadeia e comparados com o padrão para n-alcenos. Nota-se que foram separados no bio-óleo bruto composto denominado abaixo de C₅, compostos entre C₅ e C₁₈ e acima de C₁₈.

Figura 2 - Distribuição volumétrica dos compostos no bio-óleo bruto por faixa de carbonos.



Fonte: Autores (2022).

Esta identificação também possibilitou verificar que há compostos no bio-óleo bruto que estão na mesma faixa de carbono dos derivados do petróleo como gasolina, diesel e óleos lubrificantes, sendo compostos na faixa de entre 6 a 11 carbonos, encontrados em maior percentual volumétrico no bio-óleo bruto.

4. Considerações Finais

A constante busca de fontes alternativas em substituição de combustíveis fósseis tem desafiado diversos grupos de pesquisas, onde diferentes alternativas têm sido exploradas. Este trabalho explorou o uso de gorduras residuais de aves, uma fonte de biomassa triglicéridica abundante em função do processamento de aves. O principal desafio no uso deste biocombustível é o elevado índice de acidez que impede sua aplicação nos motores de combustão interna, devida a ação corrosiva deste combustível. Pesquisas devem ser direcionadas com o objetivo da redução da acidez, pois, além de obtenção e utilização de combustível renovável, minimiza-se o impacto gerado pelo volume de gordura residual de aves gerado. As frações obtidas, líquida (bio-óleo) e gasosa (bio-gás), foram posteriormente caracterizadas. Ao comparar o bio-óleo obtido por craqueamento termo-catalítico de gordura de aves com a matéria-prima, observa-se que houve aumento de 2,12 vezes na acidez e 5,69 vezes no índice de iodo.

O craqueamento termo-catalítico de gordura de aves foi realizado com a intenção de produzir bio-óleo para que possa servir como substituto de combustíveis fósseis, e o rendimento desta fração foram em torno de 67 %. O bio-óleo quando destilado pode ser utilizado como um substituinte do combustível e após a etapa de destilação ocorre o fracionamento em frações leve e pesada. Portanto, estudos futuros empregando diferentes temperaturas de craqueamento, além de experimentos de separação das frações com posterior caracterização, se fazem necessário para maiores investigações e conclusões.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

- Almeida, H. S., Li, K., Ding, H., & Zhu, X. (2016) Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 20-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.106>
- Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2015) Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 159, 810-818. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.039>
- Beims, R. F., Botton, V., Ender, L., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Meier, H. F., & Wiggers, V. R. (2018a) Experimental data of thermal cracking of soybean oil and blends with hydrogenated fat. *Data in Brief*, 17, 442-451. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.01.054>
- Beims, R. F., Botton, V., Ender, L., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Meier, H. F., & Wiggers, V. R. (2018b) Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. *Fuel*, 217, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.109>
- Botton, V., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Wiggers, V. R., Ender, L., Meier, H. F., & Barros, A. A. C. (2012) Craqueamento termo-catalítico da mistura de óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. *Química Nova*, 35(4), 677-682. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400004>
- Brasil (2020) *Resenha Energética Brasileira*. Ministério de Minas e Energia. Brasília, 32 p.
- Chiarello, L. M., Porto, T. G., Barros, A. A. C., Simionatto, E. L., Botton, V., & Wiggers, V. R. (2020) Boosting an Oil Refinery into a Biorefinery. *Angolan Mineral, Oil & Gas Journal*, 1 (1), 1-5. <https://doi.org/10.47444/amogj.v1i1.1>
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. S (2012) Introdução ao refino de petróleo. Rio de Janeiro: Elsevier, 457 p.
- Hanafi, S. A., Elmelawy, M. S., Shalaby, N. H., El-Syed, H. A., Eshaq, G., & Mostafa, M. S. (2016) Hydrocracking of waste chicken fat as a cost effective feedstock for renewable fuel production: A kinetic study. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(4), 531-537. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.11.006>
- Hassen-Trabelsi, A. B., Kraiem, t., Naoui, S., & Belayouni, H. (2013) Pyrolysis of waste animal fats in a fixedbed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management*, 34 (1), 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.019>
- Hilten, R. N., Bibens, B., P., Kastner, J. R., & Das, K. C. (2010a) In-Line Esterification of Pyrolysis Vapor with Ethanol Improves Bio-oil Quality. *Energy & Fuels*, Athens, 24 (1), 673-682. <https://doi.org/10.1021/ef900838g>
- Hilten, R., Speir, R., Kastner, J., & Das, K. C. (2010b) Production of fuel from the catalytic cracking of pyrolyzed poultry DAF skimmings. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(1), 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.007>
- Idem, R.O., Katikaneni, S. P. R., & Bakhshi, N. N. (1997) Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology*, 51(1-2), 101-125. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01085-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01085-5)
- Ito, T., Sakurai, Y., Kakuta, Y., Sugano, M., & Hirano, K. (2012) Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. *Fuel Processing Technology*, 94 (1), 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.004>
- Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2011) A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 798-821. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.005>
- Kirubakaran, M., & Selvan, V. A. M. (2018) A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (1), 390-401. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.039>
- Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr., J. G., & Mo, X. (2007) Transesterification of poultry fat with methanol using Mg₂Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 331, 138-148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.038>
- Park, H. J., Heo, H. S., Park, Y., Yim, J., Jeon, J., Park, J., Ryu, C., & Kim, S. (2010) Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresource Technology*, 101 (1), 83-85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.103>
- Peng, Y., Xu, Y., Dearn, K. D., Geng, J., & Hu, X. (2018) Novel in situ tribo-catalysis for improved tribological properties of bio-oil model compound. *Fuel*, 212, 546-553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.080>
- Ramos, E.S., Zimmermann, D., Beims, R. F., Chiarello, L. M., Botton, V., Simionatto, E. L., & Wiggers, V. R. (2020) Evaluation of ethylic and methylic esterification reactions to reduce acidity of crude bio-oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(5), e13441. <https://doi.org/10.1002/ep.13441>
- Sadrameli, S. M. (2016) Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. *Fuel*, 173, 285-297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.047>
- Schwab, A. W., Dykstra, G. J., Selke, E., Sorenson, S. C., & Pryde, E. H. (1988) Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65, 1781-1786. <https://doi.org/10.1007/BF02542382>
- Smith, J., Garcia-Perez, M., & Das, K. C. (2009) Producing fuel and specialty chemicals from the slow pyrolysis of poultry DAF skimmings. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.010>
- Stedile, T., Ender, L., Meier, H. F., Simionatto, E. L., & Wiggers, V. R. (2015) Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 92-108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.080>

- Vechi, T. (2018) *Produção de hidrocarbonetos renováveis por craqueamento térmico e termo-catalítico de gordura residual de indústria de processamento de aves*. [Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau (FURB), Blumenau/Santa Catarina – Brazil], 100 p.
- Weerachanchai, P., Tangsathikulchai, C., & Tangsathikulchai, M. (2012) Effect of reaction conditions on the catalytic esterification of bio-oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 182-189. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0161-y>
- Wienhage, G. H., Ramos, E. S., Chiarello, L. M., Botton, V., & Wiggers, V. R. (2021) Acidity Reduction of Bio-Oil by Methyl Esterification Reactions. *Angolan Mineral, Oil & Gas Journal*, 2(2), 21–27. <https://doi.org/10.47444/amogj.v2i2.4>
- Wiggers, V.R., Meier, H. F., Wisniewski Jr., A., Chivanga Barros, A. A., & Wolf Maciel, M. R. (2009a) Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. *Bioresource Technology*, 100, 6570-6577. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.059>
- Wiggers, V. R., Wisniewski Jr., A., Madureira, L. A. S., Chivanga Barros, A. A., & Meier, H. F. (2009b) Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*, 88 (11), 2135-2141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.006>
- Wiggers, V.R., Zonta, G. R., França, A. P., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Ender, L., & Meier, H. F. (2013) Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*, 107, 601-608. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.011>
- Xu, J., Jiang, J., Sun, Y., & Chen, J. (2010) Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*, 101 (24), 9803-9806. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.147>
- Xu, J., Jiang, J., & Zhao, J., (2016) Thermochemical conversion of triglycerides for production of drop-in liquid fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 331-340. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.315>
- Zhu, L., Li, K., Ding, H., & Zhu, X. (2018) Studying on properties of bio-oil by adding blended additive during aging. *Fuel*, 211, 704-711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.106>