



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE LATAS DE ALUMÍNIO
PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEL E GRAXA
LUBRIFICANTE**

TESE DE DOUTORADO

HELVIA NANCY FUZER LIRA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE LATAS DE ALUMÍNIO
PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEL E GRAXA
LUBRIFICANTE**

*Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo programa de
Pós-Graduação em Tecnologias Química e
Biológica*

HELVIA NANCY FUZER LIRA

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Helvia Nancy Fuzer Lira

“Aproveitamento de resíduo proveniente da indústria de produção de latas de alumínio para obtenção de combustível e graxa lubrificante.”

Dissertação apresentada à banca examinadora como requisito parcial à obtenção do Título de Doutora em Tecnologias Química e Biológica pelo Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biologia (PPGTQB) da Universidade de Brasília (UnB).

Aprovada em 03 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Anselmo Suarez - IQ/UnB
(Presidente)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva - IQ/UnB
(Membro Titular)

Prof. Dr. Fabio Moreira da Silva - IQ/UnB
(Membro Titular)

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues dos Santos - IFB
(Membro Titular)

Prof.^a Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça - IQ/UnB
(Membro Suplente)

Dedicatória

Dedico esta conquista ao meu pai Lira e a minha mãe Glaucia, que estiveram ao meu lado em todos os momentos, nas lágrimas e nos sorrisos, sonharam comigo e hoje concretizam comigo.

“As criaturas que habitam esta terra em que vivemos, sejam elas seres humanos ou animais, estão aqui para contribuir, cada uma com sua maneira peculiar, para a beleza e a prosperidade do mundo”.

Dalai Lama

AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento é a Deus, por me conceder saúde e sabedoria.

Agradeço a minha família, minhas irmãs, Scyla e Hozana e minhas sobrinhas Amanda, Alexia, Cecília e Giovanna por todo apoio, incentivo e principalmente pelo amor.

Agradeço com muito carinho, à Prof.^a Ana Mena, pela amizade, orientações e pelos longos e produtivos diálogos durante a construção deste trabalho.

Agradeço à Prof.^a Ana Lúcia Mendes, pela disponibilidade, pelas discussões e pela amizade.

Agradeço ao Prof. Paulo Suarez, pelas orientações.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem o convite e pela paciência e atenção dada a mim durante a construção deste trabalho, Professores Fabrício Silva, Marcelo Rodrigues e Fábio Moreira.

Agradeço com muito carinho a Bruna Stéfanni pelo suporte na revisão textual, pela parceria e amizade sincera.

Agradeço em especial, aos amigos que contribuíram de forma impagável, Ellen Rangel, Lyvia Menezes, Maria Betânia, Mateus Montenegro, Guilherme Bandeira, Marcelão, Eduardo Ulisses, Jamilla Pacheco e Mauro Poggi.

Agradeço ao IFAM, em especial a Prof.^a Maria Stela por todo incentivo financeiro e apoio técnico e ao Prof. Edson Valente pelos incentivos e pela credibilidade.

Agradeço ao Químico Wanderley Silva, do Laboratório de Controle de Qualidade de combustíveis da Refinaria Isaac Sabá, Petrobrás – AM, pelo apoio e disponibilidade.

Agradeço a equipe da ANP - DF, em especial ao Vianney, Luiz Felipe e Alex Medeiros pelo apoio, suporte técnico e por disponibilizar o laboratório de controle de qualidade de lubrificantes.

E a todos que durante esta longa jornada, direta ou indiretamente contribuíram para este momento.

RESUMO

Destinar resíduos urbanos ou industriais tem se tornado uma preocupação da sociedade em geral, porém, tal prática exige o atendimento à legislação e viabilidade técnica e econômica. Esta pesquisa propõe alternativas para a transformação do resíduo oleoso produzido em duas fábricas de latas de alumínio em combustível com composição e propriedades semelhantes às do óleo diesel e na produção de graxa lubrificante de lítio. Para obtenção do combustível realizaram-se as reações de craqueamento térmico com rendimentos variando entre 89 % e 96 %, de esterificação catalisada por óxido de alumínio (Al_2O_3) alcançando rendimentos na conversão de ácidos carboxílicos à alquil éster entre 89 % e 96 % e de hidrotratamento catalisado por níquel molibdênio sulfetado suportado em alumina ($\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) obtendo rendimentos nas reações de hidroxidação e hidrogenação entre 93 % e 96 %. A caracterização dos produtos foi feita pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GCMS) e análise elementar (CHN), e pelas propriedades físico químicas exigidas para os combustíveis de uso rodoviário, que apresentaram propriedades com valores semelhantes aos limites estabelecidos para o óleo diesel tanto para o tipo A quanto para o tipo B. Um diferencial significativo desta pesquisa é o fato de que o combustível inibiu o crescimento de fungos filamentosos (*Fusarium solani* e *Aspergillus niger*) e bactérias (*Acinetobacter sp.* e *Bacillus subtilis*), alguns dos microorganismos responsáveis pela contaminação do óleo diesel comercial. Para a obtenção da graxa lubrificante o resíduo foi misturado a um agente dispersante obtido pela reação de saponificação do óleo de soja com hidróxido de lítio. A partir da análise de propriedades físico-químicas da graxa lubrificante, foi possível classificá-la como resistente à altas temperaturas e com grau NLGI variando de 0 a 2.

Palavras - chave: resíduo oleoso, fábrica de latas de alumínio, craqueamento térmico, hidrogenação, hidroxidação, esterificação, sucedâneo ao óleo diesel, graxa lubrificante.

ABSTRACT

The disposal of industrial wastes must meet the environmental legislations while being economically feasible. This work presents an alternative processes for the transformation of an oily waste produced in aluminum can factories into a diesel-like fuels and lubricating greases. To obtain the diesel-like fuels successive reactions were performed: thermal cracking with yields ranging from 89 % to 96 %, esterification presented yields to convert carboxylic acids into alkyl ester between 89 % and 96 % and hydrotreating obtained yields ranging from 93 % to 96% to obtain the products of the hydrogenation and hydrodeoxygenation reactions. The fuels were characterized by FT-IR and GC-MS, showing to be composed by a great mixture of hydrocarbons. The physical-chemical properties of the hydrocarbon mixtures were also characterized and matched the Brazilian specification for diesel fuel. Besides, the fuels exhibit also biocidal activity inhibiting the growth of filamentous fungi (*Aspergillus niger* and *Fusarium solani*) and bacteria (*Acinetobacter* sp and *Bacillus subtilis*), which are microorganisms commonly found in fuel tanks. Lubricating greases where produced mixing the residues with refined soybean oil lithium soap. The greases were resistant to high temperatures and could be classified as NLGI grade 0 to 2.

Key words: oily waste, aluminum cans factory, thermal cracking, hydrogenation, hydrodeoxygenation, esterification, substitute for diesel oil, lubricating grease.

Produção científica oriunda do Doutorado

A partir desta tese foi produzido um artigo:

1 – LIRA, H. N. F.; RANGEL, E. T.; SUAREZ, P. A. Z. . **Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste**. Waste and Biomass Valorization, v. online, p. 1-12, 2018.

A partir desta tese foram depositados dois pedidos de patentes:

2 - LIRA, H. N. F. ; RANGEL, E. T. ; SUAREZ, P. A. Z. . **Produção de combustível alternativo a partir de resíduo oleoso oriundo da produção de latas de alumínio**. 2018, Brasil. Número do registro: BR10201801168, Instituição de registro: INPI.

3 – LIRA, H. N. F.; SUAREZ, P. A. Z. ; FIGUEIREDO, M. J. R. P. **Produção de graxa lubrificante de lítio a partir de resíduo oleoso da produção de latas de alumínio**. 2018, Brasil. Número do registro: BR10201801169, Instituição de registro: INPI.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS - American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing and Materials

NBR – Normas Brasileiras

ATR - Attenuated Total Reflectance

FTIR - Fourier Transformed Infrared

GCMS -Gas Chromatography Mass Spectrometry

HDT - Hidrotratamento

NLGI - National Lubricating Grease Institute

ETE – Estação de Tratamento de Efluente

SOS – Sistema de óleo Solúvel

OLUC – Óleo lubrificante contaminado

ISO - International Organization Standard

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 Borra de descarte do SOS | 24 |
| Figura 2 Copo formado pelo corte na bobina metálica | 25 |
| Figura 3 Processo de estiramento para formação da lata de alumínio ¹⁹ | 25 |
| Figura 4 Lavadora de latas, imagem interna do equipamento ¹⁹ | 26 |
| Figura 5 Esquema da ETE adaptado ²⁴ | 27 |
| Figura 6 Aspecto do efluente não aquoso | 28 |
| Figura 7 Reações de obtenção de hidrocarbonetos saturados em refinarias de petróleo: (I) hidrodessulfurização, (II) hidrogenação, (iii) hidrodessoxigenação e (IV) hidrodessnitrogenação ³³ | 31 |
| Figura 8 Reação de Craqueamento térmico em óleos e gorduras ⁴⁰ | 32 |
| Figura 9 Reação de transesterificação ⁴³ | 33 |
| Figura 10 Reação geral de esterificação ⁴¹ | 34 |
| Figura 11 Reação de esterificação por catálise homogênea ⁴¹ | 34 |
| Figura 12 Mecanismo da reação de esterificação por catálise heterogênea utilizando óxidos de metais com acidez de Lewis. ⁴¹⁻⁴⁴ | 35 |
| Figura 13 Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação. ⁴⁵ | 36 |
| Figura 14 Aparato utilizado para reação de craqueamento térmico. ⁵³ (a) manta aquecedora, (b) balão de três bocas (c) termômetro (d) condensador (e) coletor | 48 |
| Figura 15 Espectro de infravermelho (a) Resíduo R1 e (b) Resíduo R2 | 53 |
| Figura 16 Cromatogramas dos resíduos oleosos (a) Resíduo R1 e (b) Resíduo R2 . | 54 |
| Figura 17 Descrição da metodologia aplicada para a produção de combustível | 56 |
| Figura 18 Espectro de infravermelho os (a) Resíduo R1 e (b) produto C1 | 57 |
| Figura 19 Espectro de infravermelho dos (a) Resíduo R2 e (b) produto C2 | 58 |
| Figura 20 Cromatograma do produto da reação de craqueamento, C1 | 58 |
| Figura 21 Cromatograma do produto da reação de craqueamento, C2 | 59 |
| Figura 22 Mecanismo adaptado sugerido para formação dos produtos da reação de craqueamento ³⁹ | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 Mecanismo adaptado sugerido para o craqueamento térmico em compostos oxigenados. ³⁹ | 60 |
| Figura24Espectro de infravermelho dos combustíveis (a) F2 , (b) F1 e (c) óleo diesel comercial (B7) | 64 |
| Figura25 Cromatograma dos combustíveis (a) F1 , (b) F2 e (c) óleo diesel comercial (B7) | 65 |
| Figura 26 Espectro de infravermelho das Blendas (a) B1 , (b) B2 e do (c) óleo diesel comercial (B7) | 68 |
| Figura 27Cromatograma CGMS dos produtos esterificados (a) Blenda B1 e (b) Blenda B2 | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 Classificação da consistência das graxas | 44 |
| Tabela 2 Métodos e propriedades físico químicas aplicadas ao óleo diesel comercial | 47 |
| Tabela 3 Composição Química do espectro de massas dos Resíduos R1 e R2 | 55 |
| Tabela 4 Propriedades físico químicas dos Resíduos R1 e R2 | 56 |
| Tabela 5 Identificação dos produtos por espectro de massas C1 e C2 | 61 |
| Tabela 6 Propriedades físico químicas dos produtos C1 e C2 | 62 |
| Tabela 7 Propriedades físico químicas das misturas F1 e F2 , produzidos pelo processo HDT de C1 e C2 | 66 |
| Tabela 8 Composição química determinada com GCMS das amostras F1 , F2 e do óleo diesel | 67 |
| Tabela 9 Composição química dos produtos esterificados B1 e B2 determinada por GCMS. | 70 |
| Tabela 10 Propriedades físico químicas das blendas B1 e B2 | 71 |
| Tabela 11 Propriedades físico químicas da graxa lubrificante produzida com os resíduos R1 e R2 | 72 |
| Tabela 12 Teste de difusão em ágar para determinação de atividade Biocida das misturas obtidas neste trabalho (C1 e C2 , B1 e B2 e F1 e F2) | 74 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 19 |
| 2.1 | Objetivo geral | 20 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 20 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 3.1 | A política de resíduos sólidos brasileira | 22 |
| 3.2 | Resíduo sólido da fabricação de latas de alumínio | 23 |
| 3.2.1 | Processo de produção de latas de alumínio | 23 |
| 3.2.2 | Resíduos gerados no processo | 27 |
| 3.2.3 | Tratamento de resíduos na fábrica e resíduo final | 28 |
| 3.3 | O óleo diesel no Brasil..... | 29 |
| 3.3.1 | Hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel e processos de obtenção | 30 |
| 3.3.2 | O biodiesel e os processos de produção | 32 |
| 3.3.3 | Parâmetros de qualidade do óleo diesel | 36 |
| 3.3.4 | Contaminação microbiana de combustíveis | 39 |
| 3.4 | Graxas e lubrificantes | 41 |
| 3.4.1 | Definição de graxas lubrificantes | 42 |
| 3.4.2 | Parâmetros de qualidade para graxas e lubrificantes | 42 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 45 |
| 4.1 | Material utilizado | 46 |
| 4.2 | Resíduo das fábricas de latas alumínio | 46 |
| 4.3 | Reações de craqueamento térmico e métodos de análise do produto. | 47 |
| 4.4 | Reação de hidrotratamento e métodos de análise do produto..... | 48 |
| 4.5 | Reação de esterificação e métodos de análise do produto | 48 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 4.6 | Obtenção da graxa e métodos de análise do produto..... | 49 |
| 4.7 | Contaminação microbiana | 49 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 51 |
| 5.1 | Caracterização do resíduo | 52 |
| 5.2 | Obtenção do combustível a partir do resíduo | 56 |
| 5.2.1 | Craqueamento térmico | 57 |
| 5.2.2 | Hidrotratamento | 63 |
| 5.2.3 | Esterificação..... | 67 |
| 5.3 | Produção de graxas lubrificantes | 71 |
| 5.4 | Atividade microbiana..... | 72 |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS EPERSPECTIVAS..... | 75 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 77 |

1 INTRODUÇÃO

A destinação correta e sustentável de resíduos urbanos ou industriais tem se tornado uma preocupação da sociedade. Tal prática exige o atendimento à legislação e às normas internacionais, bem como deve apresentar viabilidade técnica e econômica. A International Organization Standard (ISO) 14001/2014¹ define e orienta as ações necessárias para que se estabeleça em uma instituição um sistema de gestão ambiental. Em relação à destinação de resíduos sólidos industriais, a Resolução CONAMA 313/2002² dispõe sobre a necessidade de consolidação de um Inventário Nacional de Resíduos sólidos industriais e orienta quais ações são pertinentes para identificá-los e classificá-los, é comum também, que estas empresas tomem como referência o conjunto de Normas Brasileiras descritas na NBR 10004³, para classificar os tipos de resíduos sólidos e semi sólidos da produção, para atendimento as recomendações sobre a correta disposição final. Além destes, pode-se dizer que um marco importante surgiu em 2 de agosto de 2010, com a publicação da Lei 12.305, que trata da Política Nacional de resíduos sólidos. Nesta Lei apresentam-se as responsabilidades dos geradores dos resíduos, o detalhamento e a estrutura das atividades de geração e destinação dos resíduos, cabendo destacar o incentivo à novas tecnologias que busquem a redução do consumo dos recursos naturais ou a sua substituição, e o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias que estimulem a logística reversa, que se conceitua como um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

Abordando este aspecto do desenvolvimento de novas tecnologias e a aplicação da logística reversa para o aproveitamento de resíduos, podemos citar algumas pesquisas divulgadas para a produção de combustível e graxa lubrificante a partir de resíduos.⁵ Em relação à produção de combustíveis, podemos citar estudos feitos acerca da reação de craqueamento de gorduras residuais de agronegócios para a produção de combustível semelhante ao óleo diesel.⁶ E para aprimorar os produtos do craqueamento, diferentes abordagens foram propostas, como o uso de catalisadores ácidos de Lewis,⁷ bem como o uso de catalisadores de metais nobres.⁸ Estudos também propõem metodologias conjugadas para o aproveitamento de óleo industrial contaminado⁹ e resíduos ácidos das usinas de refino do óleo de soja¹⁰ em

que realizaram as reações de craqueamento termo-catalítico para produzir o bio-óleo e, a esterificação heterogênea para obter o éster metílico com propriedades semelhantes às do óleo diesel e biodiesel respectivamente. Outras metodologias também foram utilizadas para produzir hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel como a hidroxigenação do óleo de fritura, catalisada por NiMo, CoMo e outros catalisadores heterogêneos.¹¹

Para a produção de graxa lubrificante, a literatura apresenta trabalhos publicados em que graxas aditivadas foram produzidas a partir do aproveitamento de resíduo de óleo de cozinha utilizado como óleo base, misturado a materiais celulósicos.¹² Um capítulo de livro foi publicado com a definição das propriedades da graxa de lítio misturada a um óleo base mineral comercial, as graxas de lítio são comumente aplicadas em processos que se desenvolvem em temperaturas superiores a 120 °C, e neste livro estudaram o comportamento das graxas em função das diferentes viscosidades.¹³ Estudos promissores foram feitos com a utilização do resíduo do processamento de arroz da espécie (*Oryza sativa L.*),¹⁴ para obtenção de graxa lubrificante do gênero alimentício. Fica claro que não há limitação para o desenvolvimento de estudos acerca do aproveitamento de resíduos visando à redução do consumo de recursos naturais e a logística reversa em processos industriais.

Na produção de latas de alumínio são gerados resíduos sólidos e líquidos, dentre eles, um tipo de resíduo oleoso, classificado como não inerte. Atualmente a única alternativa viável e conhecida para a destinação e aproveitamento deste resíduo oleoso é o rerrefino, onde uma fração de hidrocarbonetos é recuperada por destilação e utilizada em formulações de lubrificantes. Esta destinação gera um custo significativo para o processo, porém tem sido a única alternativa legal conhecida e disponível para tratá-lo. Nas fábricas de latas se utilizam graxas de lítio para lubrificação de equipamentos e peças da produção e da área de utilidades, e o transporte de funcionários e caminhões utiliza óleo diesel como combustível. Assim, baseado em estudos promissores no aproveitamento de resíduo para obtenção de graxa lubrificante e combustível, acredita-se que, o desenvolvimento de alternativas tecnológicas para o aproveitamento do resíduo oleoso da indústria de latas de alumínio possa contribuir para a sustentabilidade do setor, bem como instituir a

prática da logística reversa para substituição dos insumos comercialmente adquiridos por novos produtos do aproveitamento do resíduo.

2OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem por objetivo geral estudar a transformação do resíduo oleoso produzido nas fábricas de latas de alumínio em uma graxa lubrificante e em um combustível semelhante ao óleo diesel.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o resíduo oleoso e analisar possíveis diferenças entre os resíduos de duas fábricas;
- b) Obter um combustível semelhante ao óleo diesel e caracterizá-lo;
- c) Obter graxa lubrificante e caracterizá-la.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A política de resíduos sólidos brasileira

Em 1981, surgiu a Lei número 6.938, sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, que instituiu o princípio do poluidor – pagador, definiu que o poluidor tem inteira responsabilidade sobre os danos causados pelo resíduo gerado por ele. Além dos deveres, a lei definiu que haverá incentivo a pesquisa e a novas tecnologias que levem a redução de consumo dos recursos naturais e mantenham o equilíbrio ambiental.¹⁵ Posteriormente, a responsabilidade ambiental foi introduzida na Constituição Federal de 1988. Precisamente no Art. 225, o tema sobre a responsabilidade ambiental aparece no seguinte texto: “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial a sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações, atribui também ao sujeito que venha a gerar qualquer dano a este equilíbrio, todas as responsabilidades a fim de reparar os danos causados”.¹⁶

Em 2010, a Lei 12.305 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, alterando a Lei nº 9.605 de 1988, além de detalhar a estruturadas atividades de geração dos resíduos, os tipos de classificação, as obrigatoriedades e a destinação, descreve terminologias que diferenciam os resíduos sólidos de rejeitos, que são conceitos muito importantes quando se trata de atividades para o aproveitamento de matéria residual. Para definição ampla do conceito de resíduo sólido, esta Lei apresenta o seguinte texto:

“resíduos sólidos são, material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semi-sólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível, e destaca que, após esgotadas todas as possibilidades de recuperação economicamente e ambientalmente viáveis do resíduo sólido, este passará a ser chamado de rejeito.”⁴

Mesmo os resíduos ou os rejeitos precisam ser classificados, quanto aos seus riscos ao meio ambiente e à saúde pública. A NBR 10004 traz consigo um conjunto de dispositivos que padronizam a nível nacional, a classificação dos resíduos sólidos. A NBR 10005 – classifica quanto à lixiviação, a 10006 quanto à solubilização e a 10007 quanto à amostragem. Este conjunto de normas dispõe e orienta a gestão dos resíduos de acordo com suas fontes específicas geradoras, por exemplo: toxicidade, inflamabilidade, concentrações, etc. Primeiro a norma classifica a atividade desenvolvida, depois exige a identificação dos resíduos gerados e em seguida, de acordo com a composição do resíduo e de seu impacto ao meio ambiente e a saúde, o classifica em Classe I - Perigosos ou Classe II – Não perigosos e no caso da Classe II podendo enquadrá-lo como IIA não inerte e IIA inerte.³

3.2 Resíduo sólido da fabricação de latas de alumínio

Assim como todos os setores industriais, cada planta de produção de latas de alumínio tem o quantitativo e tipo de geração de resíduos a depender do volume de produção e dos insumos utilizados.^{4,17} Obviamente, muitos dos dados envolvidos são sigilosos, o que não permite que sejam descritos detalhadamente neste trabalho. Porém, de forma geral, é possível identificar alguns dos resíduos produzidos.¹⁷ Nesta tese, trataremos apenas da descrição dos processos envolvidos na produção de latas de alumínio e os possíveis resíduos gerados em cada um, detalhando a geração do resíduo oleoso recolhido da Estação de Tratamento de Efluentes chamada de ETE.

3.2.1 Processo de produção de latas de alumínio

Para um melhor entendimento da origem do resíduo oleoso, recolhido da ETE, e utilizado nesta pesquisa, descreve – se, de forma sucinta, as etapas de produção das latas. A produção pode ser subdivida em duas etapas,¹⁸ a **estamparia**, onde a lata é conformada, lavada e pré -tratada nas superfícies interna e externa,¹⁹ e a **impressão**, onde a lata recebe o rótulo, proteção externa e interna, conforma o “pescoço” e passa pela inspeção final de qualidade.²⁰

Estamparia

Esta etapa do processo é composta por quatro áreas: **a)** o sistema de óleo solúvel (SOS), **b)** a prensa de copos (*minster*); **c)** a fazedora de corpo (*bodymaker*) e; **d)** a lavadora de latas.¹⁸

a) O SOS – É um sistema que tem por objetivo, lubrificar, refrigerar, limpar o ferramental das máquinas, controlar e inibir a proliferação de fungos e bactérias. Neste sistema uma emulsão é preparada pela mistura de substâncias detergentes, biocidas, lubrificantes e refrigerantes. Há um controle rígido de temperatura, das propriedades físico-químicas e microbianas. A emulsão deste sistema é recirculada, filtrada e renovada constantemente, e a parte sem atividade, chamada de borra, é enviada para a ETE. A Figura 1 apresenta o aspecto da borra descartada.²⁰



Figura 1 Borra de descarte do SOS

Fonte: Próprio autor

b) Prensa de copos (*minster*) – O objetivo deste equipamento é fazer o estiramento inicial da bobina metálica, a espessura do metal nesta etapa é mais grossa, pois é preparada para o estiramento da etapa seguinte. Uma bobina de alumínio passa por uma prensa mecânica que recebe uma camada de óleo lubrificante e aditivos antes da prensagem, com o objetivo de permitir o perfeito corte do metal sem danos à composição da liga,²¹ uma ilustração do metal conformado como “copo” é apresentada na Figura 2.



Figura 2Copo formado pelo corte na bobina metálica

Fonte: Próprio autor

c) Fazedora de corpo (*bodymakers*) – Estas máquinas conformam o corpo da lata, fazendo o estiramento do metal conformado na Figura 2, até que tome a dimensão da lata que se apresenta na Figura 3. Nesta máquina, as latas entram em cascata em calhas e são estiradas em três discos perfeitamente projetados para conformar e cortar o metal no tamanho específico que se deseja produzir. Neste equipamento é jorrada a emulsão do SOS para evitar o aquecimento do metal e para a limpeza das peças, aumentando a vida útil da máquina. Nesta máquina também é realizado o corte do flange (área da lata onde será conformado o “pescoço”, local onde as tampas são recravadas).²²



Figura 3 Processo de estiramento para formação da lata de alumínio¹⁹

d) Lavadora de latas - Tem a função de limpar e tratar as superfícies interna e externa das latas. É composta por estágios aquosos que variam de acordo com as

estruturas das fábricas, normalmente banhos ácidos. A Figura 4 apresenta um dos estágios da lavadora internamente, em seu processo de limpeza e tratamento. A emulsão do SOS e os lubrificantes aplicados nas etapas anteriores são removidos.²³



Figura 4 Lavadora de latas, imagem interna do equipamento¹⁹

Impressão

A outra parte do processo chamada de Impressão consiste também de quatro etapas: **a)** impressora de rótulos, **b)** o *spray* interno, **c)** o *necker*, e **d)** a paletizadora.¹⁹

a) A Impressora de rótulos - Tem a finalidade de imprimir os rótulos na superfície externa da lata, e além da impressão aplica-se um verniz externo para fixar a tinta à superfície do metal.¹⁷

b) *Spray* Interno – Esta etapa tem a finalidade de garantir que o produto envasado não entre em contato com a superfície interna das latas, por isso um verniz interno é aplicado. Há um controle rígido da qualidade desta etapa, testes são realizados com soluções salinas como sulfato de cobre e cloreto de sódio, que garantem a eficácia na aplicação do verniz.¹⁹

c) *Necker* – Nesta etapa a lata é modificada, conformada para receber a tampa e selar o líquido em seu interior. As latas passam por inspeções eletrônicas e um novo teste com soluções salinas.¹⁹

d) Paletizadora – Neste equipamento as latas são empilhadas em paletes e periodicamente são recolhidas amostras pelo setor de qualidade para testes finais a fim de assegurar o produto com as especificações exigidas pelo cliente.¹⁹

3.2.2 Resíduos gerados no processo

Das etapas descritas nos tópicos anteriores são gerados resíduos que são enviados a ETE, e lá, são tratados por um processo físico-químico.¹⁸ A ETE recebe basicamente dois tipos de efluentes, o *aquoso*, que provém em sua maioria da lavadora de latas e laboratórios do processo; e o *não aquoso*, que é o óleo flotante do SOS, do poço das máquinas fazedoras de corpo e de outras áreas de utilidade da planta fabril.¹⁷ Os efluentes chamados de **(a) aquoso** e **(b) não aquoso**, são tratados de formas distintas conforme esquema adaptado e apresentado na Figura 5.²⁴

Para tratar o efluente **(a) aquoso**, faz-se a quebra ácida, a fim de remover qualquer residual oleoso, este residual é separado em um tanque e retorna ao fluxo do efluente *não aquoso*. O Efluente *aquoso* segue para os tanques de neutralização, floculação e complexação, um tratamento físico químico com polímeros catiônicos e aniônicos, estas etapas formam flocos que são decantados.

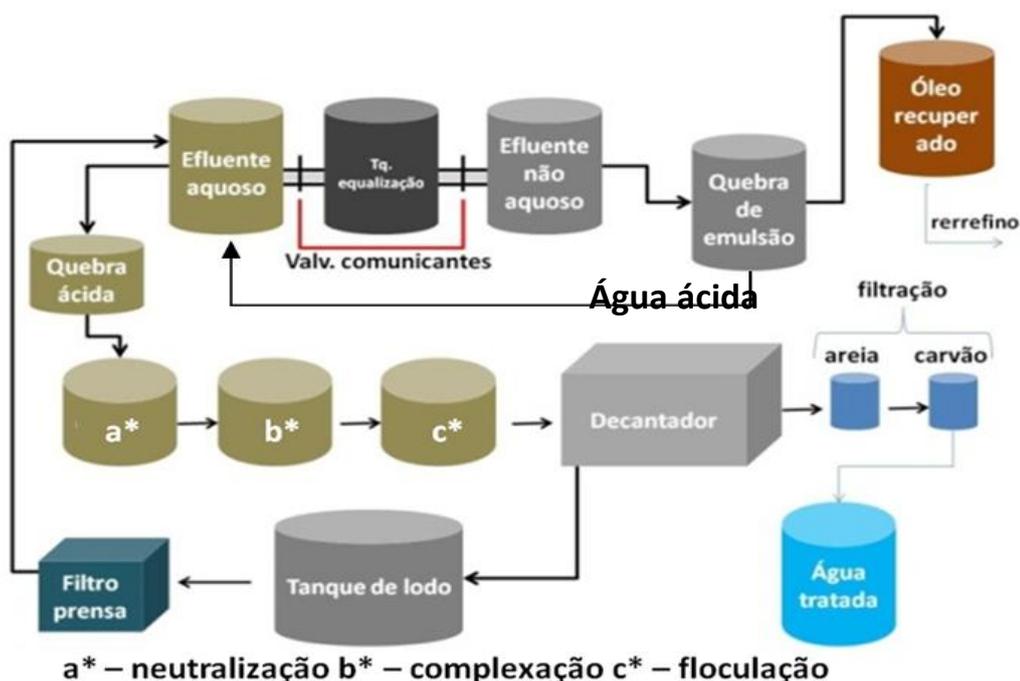


Figura 5 Esquema da ETE adaptado²⁴

Após estas etapas, o efluente passa a ser chamado de efluente clarificado, segue para a filtração em filtros de carvão e areia e, após testes de qualidade, é comumente destinado aos jardins e sanitários. Os flocos decantados são chamados de lodo, são prensados, desidratados e enviados à cimenteiras para serem utilizados como combustíveis em fornos de clínquer.

Para tratar o efluente **(b) não aquoso**, cujo aspecto está apresentado na Figura 6, se faz a quebra da emulsão com uma substância ácida concentrada, separando esta mistura em água ácida e resíduo oleoso. A água ácida retorna para o ciclo do efluente aquoso e o resíduo oleoso segue para um tanque de decantação, e este é o resíduo oleoso utilizado nesta pesquisa, que é, atualmente, destinado ao rerrefino.



Figura 6 Aspecto do efluente não aquoso

Fonte: Próprio autor

3.2.3 Tratamento de resíduos na fábrica e resíduo final

Na estação de Tratamento de Efluentes, dentre os resíduos gerados, podemos destacar a destinação de dois tipos citados no tópico anterior, os de maior impacto na Gestão Ambiental e que também variam de acordo com cada fábrica, o lodo desidratado e o resíduo oleoso. O de maior toxicidade é o lodo desidratado em filtro prensa, é classificado como resíduo Classe I – perigoso, e destinado ao reaproveitamento energético, para ser combustível em fornos de clínquer em

cimenteiras. O segundo, o resíduo oleoso, é classificado como um resíduo industrial orgânico, portanto classe II A – não inerte, destinado comumente ao rerrefino, é aplicado para a transformação de óleos lubrificantes contaminados, chamados de OLUC, em óleo lubrificante básico, sendo reformulado e devolvido ao mercado²⁵ para substituir um dos produtos derivados do petróleo.

3.3 O óleo diesel no Brasil

A ANP conceitua óleo diesel como um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 18 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Trata-se de um combustível utilizado principalmente nos motores do ciclo diesel, em veículos rodoviários, ferroviários, marítimos e em geradores de energia elétrica.²⁶

Para o óleo diesel aplicado ao uso rodoviário, a ANP regulamenta suas definições e especificações na resolução número 50/2013. Nesta, o combustível é classificado por sua mistura ao biodiesel e pelo seu teor de enxofre. Em relação à mistura, classifica-se como óleo diesel A e B, sendo que o óleo diesel do tipo A é considerado aquele vindo das refinarias e o óleo diesel do tipo B, àquele que é obrigatoriamente misturado ao biodiesel.²⁷

A inserção do biodiesel na matriz energética teve início em 2005 com a publicação da Lei 11.097, que ampliou a competência da ANP para Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.²⁸ Para a publicação desta Lei, testes foram realizados e definiram padrões iniciais da mistura óleo diesel e biodiesel, chamada de blenda.

Entre 2005 e 2007 a blenda não era obrigatória, mas, a partir de 2008, passou à obrigatoriedade a venda do óleo diesel do tipo B como blenda B2, 2% do volume do óleo diesel seria composto por biodiesel. No mesmo ano elevou-se o percentual a 3 %, e em 2014 com a Lei 13.033, a obrigatoriedade era de 7 %.²⁹⁻³¹

A Lei 13.263 de 2016 alterou a Lei 13.033 de 2014, apresentou-se uma evolução cronológica para o aumento da blenda, definindo que este quantitativo iniciaria em março de 2017 com a blenda B7 chegando à blenda B10 em março de 2019.³²

3.3.1 Hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel e processos de obtenção

O refino do Petróleo tem as etapas definidas a partir da característica do petróleo bruto, o que depende da região de extração. Existem os mais leves e os mais pesados, que conseqüentemente darão origem a produtos diferentes. A composição média do petróleo bruto se dá em elementos como o carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, sendo a maioria composto por hidrocarbonetos. Estes compostos podem se apresentar sólidos, líquidos ou no estado gasoso, a depender da quantidade de carbono presente em sua composição.³³

As etapas do refino do petróleo podem ser separadas em três: 1) o processo de separação física dos compostos por destilação, que gera gases como metano e butano, combustíveis líquidos como gasolina e óleo diesel, além de óleos lubrificantes entre outros compostos; 2) o processo de transformação, podendo ocorrer alteração da composição química, e aqui podemos citar o craqueamento térmico e o hidrotreatamento; e 3) o processo de acabamento, são etapas específicas que objetivam a purificação das substâncias produzidas.^{33,34}

A obtenção dos hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel a partir das frações do petróleo destilado pode ser processada pelo craqueamento catalítico. Por exemplo, o Craqueamento Catalítico Fluído, chamado de FCC, quebra as cadeias do gasóleo pesado em cadeias mais leves, transformando-as em óleo diesel e gasolina. Pode ser usado também o processo de hidrocraqueamento, que, semelhante ao FCC, produz compostos de cadeias menores a partir de óleo pesado na presença de gás hidrogênio em altas pressões.³⁶

A Figura 7 apresenta um esquema que resume algumas destas reações, não balanceadas, em presença de gás hidrogênio, nestas há a remoção do excesso de insaturações, de heteroátomos indesejados tais como oxigênio, enxofre e nitrogênio. A remoção de tais heteroátomos gera hidrocarbonetos e moléculas de água, ácido sulfídrico e amônia.^{34,37}

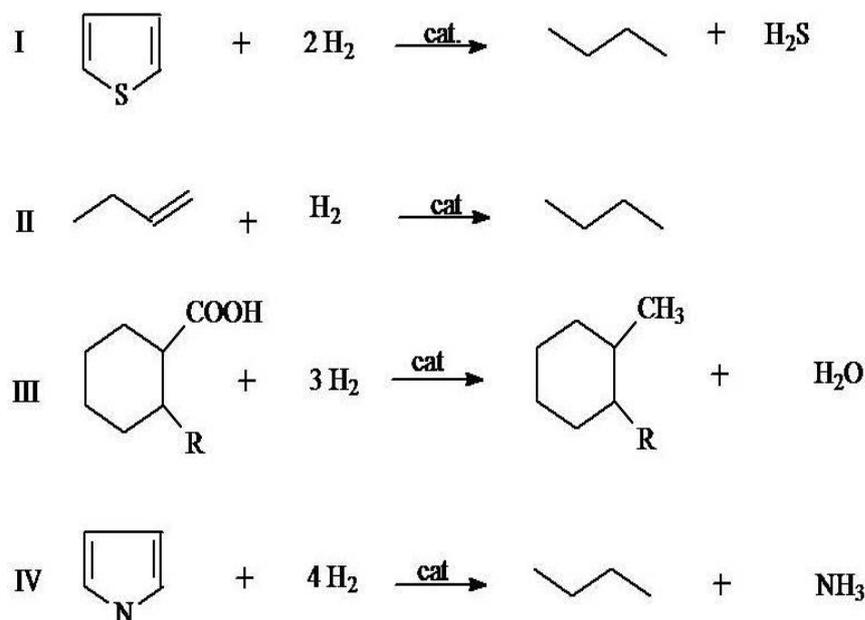


Figura 7 Reações de obtenção de hidrocarbonetos saturados em refinarias de petróleo: (I) hidrodessulfurização, (II) hidrogenação, (iii) hidrodessoxigenação e (IV) hidrodessnitrogenação³³

É importante dizer que a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel não é obtida apenas das frações do petróleo, é possível também que sejam originadas de óleos e gorduras.³⁸ A reação de craqueamento térmico ou termocatalítico em amostras sólidas ou líquidas, assim como para os destilados do petróleo, produz misturas de menor peso molecular.³⁹ A composição das misturas irá depender da matéria-prima de origem.⁴⁰

Estudos feitos com óleos e gorduras sugerem possíveis mecanismos da reação de craqueamento térmico com a produção de compostos oxigenados, hidrocarbonetos saturados e insaturados em sua composição.³⁸⁻⁴⁰ Para explicar estes produtos, apresentam-se algumas possíveis rotas, por exemplo, propõe-se a ocorrência de um craqueamento primário, produzindo compostos oxigenados, tais como, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. E um craqueamento secundário, os ácidos carboxílicos gerados no processo anterior se decompõem para produzir hidrocarbonetos, dióxido, monóxido de carbono e água, pela descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos.³⁸ A Figura 8 ilustra de forma geral, os produtos da reação de craqueamento em óleos e gorduras.

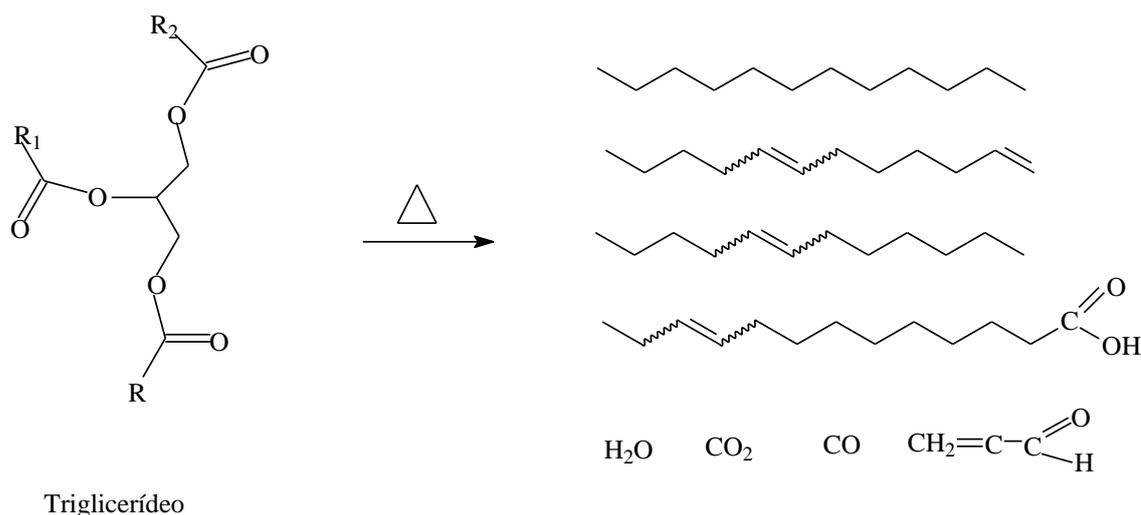


Figura 8 Reação de Craqueamento térmico em óleos e gorduras⁴⁰

A produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel a partir de óleos e gorduras também pode ser feita pelo processo de Hidrotratamento, ou HDT,^{11,37} em que as misturas são reagidas com gás hidrogênio. Estudos publicados, produziram hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel pelo processo de hidrodessoxigenação do óleo de fritura, catalisada por NiMo, CoMo e outros catalisadores heterogêneos.³⁷ As reações com hidrogênio em presença de catalisadores heterogêneos, normalmente compostos de metais de transição, produzem compostos mais estáveis e menos suscetíveis ao processo de oxidação.^{11,39}

3.3.2 O biodiesel e os processos de produção

Devido à obrigatoriedade de adição de biodiesel ao óleo diesel, a ANP também normatizou e definiu o biodiesel e seus parâmetros de qualidade. Segundo a ANP, Biodiesel é o nome dado à mistura ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos pelas reações de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas de origem vegetal ou animal, e que atende aos parâmetros de qualidade definidos na resolução da agência.⁴¹ A literatura, ainda, apresenta estudos acerca de processos conjugados que podem ser aplicados para obter ésteres como, por exemplo, a hidroesterificação e a esterificação/transesterificação, que podem apresentar vantagens a depender da matéria prima utilizada.⁴²

O processo de transesterificação

Este processo consiste em reagir triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal com mono-álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de catalisador, para produzir mono-ésteres e glicerol.⁴³ A Figura 9 apresenta uma reação de transesterificação.

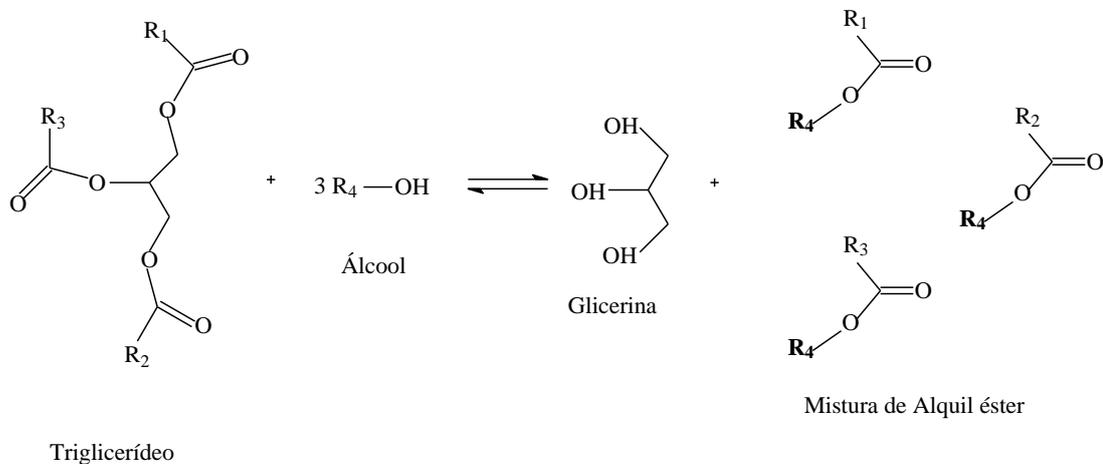


Figura 9 Reação de transesterificação⁴³

Este processo exige que a matéria prima tenha um pré-processamento de alto custo, pois para aplicação desta rota de produção é necessário que a matéria prima esteja praticamente isenta de água e ácidos graxos livres. A presença destas substâncias poderia gerar reações indesejadas, como a hidrólise dos ésteres para produção de ácidos graxos e a saponificação dos ácidos graxos presentes. Estas reações indesejadas ocorrem porque, usualmente, o catalisador aplicado nesta reação é homogêneo básico.⁴¹

O processo de esterificação

Vários artigos têm sido publicados com tecnologias e estudos voltados a produção de biodiesel por esterificação, principalmente porque neste processo não se exige uma matéria-prima de alta pureza, o que acarreta em menores custos.⁴⁴ O processo tem menos etapas que a transesterificação e a reação geral está representada na Figura 10, indicando a reação entre os ácidos graxos e um álcool de cadeia curta, produzindo água e éster.

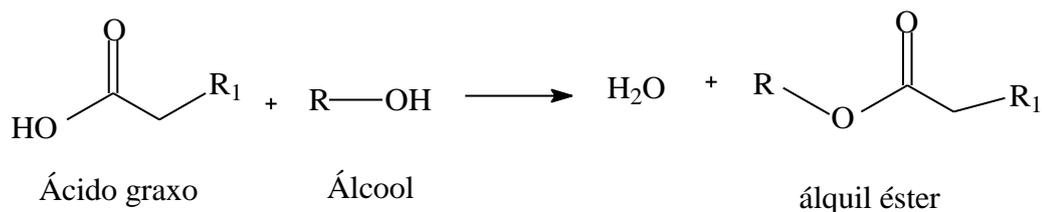


Figura 10 Reação geral de esterificação⁴¹

A esterificação pode ocorrer por catálise ácida, uma vez que a básica produziria sais de ácidos graxos. Esta reação pode ocorrer em presença de catalisadores ácidos, homogêneos ou heterogêneos, e os produtos são diferentes da reação de transesterificação.⁴⁴ Na catálise homogênea, os catalisadores atuam como os ácidos de Bronsted. Conforme mostrado na Figura 11, o oxigênio da carbonila do ácido graxo é protonado, aumentando a polarização da ligação da carbonila e, assim, favorecendo um ataque nucleofílico do álcool ao carbono mais eletrofílico. Este ataque forma um composto intermediário tetraédrico que se rearranja para formar a molécula de água e o éster.⁴¹

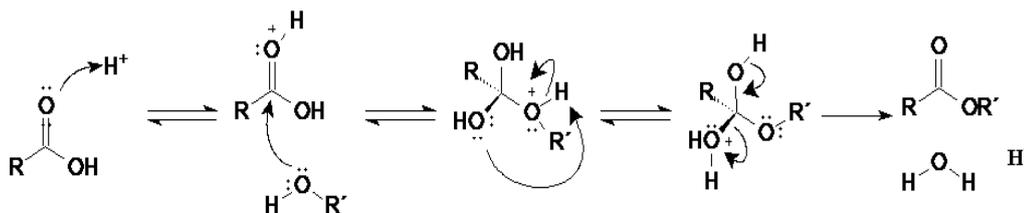


Figura 11 Reação de esterificação por catálise homogênea⁴¹

A Figura 12 apresenta um mecanismo para a catálise heterogênea utilizando ácidos de Lewis.⁴⁴ O óxido metálico **1** reage com o álcool de cadeia curta, atuando como um ácido de Lewis (sítio vacante do átomo de metal) e um nucleófilo (par de elétrons do oxigênio) ao mesmo tempo, levando à formação do intermediário **2**, no qual, um alcóxido e um hidróxido permanecem coordenados ao metal. A seguir, um ácido graxo reage com o hidróxido, formando água e um grupo carboxilato, que permanecerá coordenado ao metal (intermediário **3**). Então, um ataque do alcóxido ao carbono da carboxila (intermediário **4**) levará à formação de uma molécula de éster, regenerando o óxido.

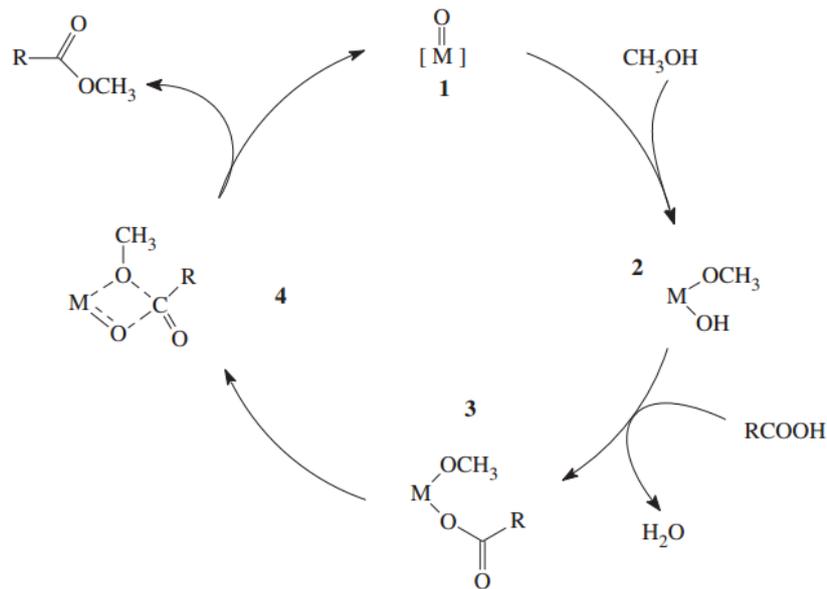


Figura 12 Mecanismo da reação de esterificação por catálise heterogênea utilizando óxidos de metais com acidez de Lewis.⁴¹⁻⁴⁴

Além destes mecanismos é possível descrever a obtenção de biodiesel pela reação de hidroesterificação. Nessa rota ocorre a hidrólise de triacilglicerídeos com a produção de ácidos graxos e posterior esterificação com álcool de cadeia curta, levando a produção de mono-álquil ésteres

Alves et. al. estudou sistemas catalíticos para a produção de biodiesel, e sugeriu mecanismos para obtenção de éster com rendimentos de até 98 %, pela reação de hidroesterificação catalisada por óxido de cádmio atuando como um ácido de Lewis. A Figura 13 ilustra o mecanismo adaptado em que se produz álcool éster a partir de reação de hidrólise (3) e de esterificação (4). O oxigênio da carbonila do éster (1) ou do ácido carboxílico (2) se coordena a vacância do cádmio aumentando a polarização da carbonila. Então, ocorrerá um ataque nucleofílico da molécula de água ao carbono da carbonila de éster (1), formando um ácido carboxílico e um grupo álcool. Já no caso da carbonila do ácido carboxílico (2) ocorrerá o ataque nucleofílico de uma molécula de álcool (4), formando um álcool éster e liberando água. Neste estudo também é proposto que a coordenação do catalisador possa ocorrer com o álcool na reação de esterificação formando o alcóóxido e um hidróxido coordenados ao catalisador que passa por um estado de transição e forma o álcool éster.⁴⁵

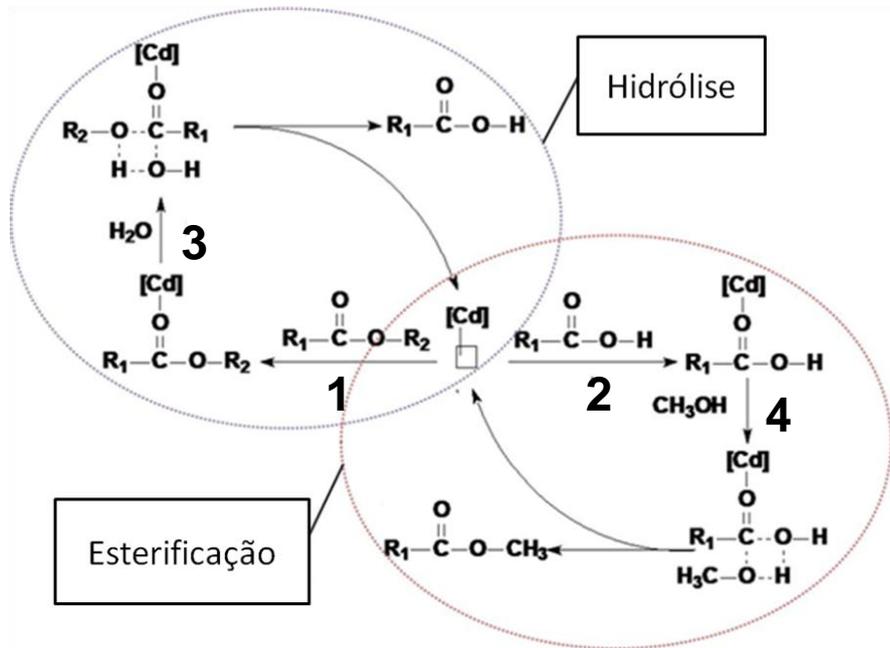


Figura 13 Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação.⁴⁵

3.3.3 Parâmetros de qualidade do óleo diesel

O diesel, assim como os outros combustíveis automotivos vendidos no Brasil, tem seus parâmetros de qualidade regulamentados pela ANP. De fato, na resolução número 50/2013 da ANP,²⁷ são especificados os parâmetros de qualidade para o óleo diesel comercializado no país, sendo alguns discutidos a seguir.

Massa específica (densidade)

Esta propriedade tem por objetivo analisar a densidade ou massa específica, o que significa definir a quantidade de massa por unidade de volume. Para os combustíveis, esta propriedade indica a qualidade de injeção do combustível no motor, que é feita por bicos injetores e em volumes definidos. Valores acima da especificação enriquecem a mistura ar/combustível, porém, aumentam a emissão de particulados e valores abaixo consomem um volume maior de combustível.⁴¹

Viscosidade

Esta propriedade é uma medida da resistência ao escoamento de um fluido em função do tempo. Esta medida apresenta relação com as interações intermoleculares, que, no caso de não variar os grupos funcionais presentes,

dependem apenas da quantidade de insaturações e tamanho da cadeia. Quanto maior o número de carbonos e saturações, maior será a viscosidade.⁴¹

Índice de Acidez

Esta propriedade determina a quantidade de substâncias ácidas presentes no meio. Valores elevados indicam que há substâncias ácidas, as quais não podem estar presentes, pois danificam o motor.⁴¹

Entupimento de filtro a frio

Esta análise é aplicada com o objetivo de estimar a temperatura mais baixa na qual o combustível ainda exercerá um fluxo livre de formação de cristais no sistema. Pode – se dizer que esta análise simula o comportamento do combustível quando exposto a temperaturas baixas, estudando o limite de temperatura em que ainda se mantém em estado líquido.^{46,47}

Resíduo de Carbono

Esta propriedade fornece uma indicação relativa a tendência de formação de coque. É geralmente aplicável a produtos não voláteis, que se decompõem parcialmente na destilação à pressão atmosférica. O termo resíduo de carbono é usado, para designar o resíduo carbonáceo formado após a evaporação, e pirólise de um produto, nas condições especificadas neste teste. O resíduo não é composto inteiramente de carbono, mas é um coque que pode ser alterado por pirólise. É uma análise de extrema importância, pois um resíduo de carbono alto pode causar entupimento dos bicos injetores, gerar depósitos nos pistões, etc.^{30,46,48}

Índice de Cetano

Esta propriedade pode ser calculada por quatro equações variáveis que utilizam as temperaturas de destilação e a densidade do combustível. É utilizada para estimar o número de cetano ASTM quando um mecanismo de teste não está disponível para determinar essa propriedade diretamente ou quando não se têm quantidade de amostra suficiente. Basicamente indica como será a qualidade de ignição do combustível, valores fora de especificação podem ocasionar problemas como a geração de fumaça e ruído.^{30,46, 49}

Corrosividade ao Cobre

O Petróleo bruto contém compostos de enxofre, a maioria dos quais são removidos durante o refino. No entanto, dos compostos de enxofre remanescentes no produto de petróleo, alguns podem ter uma ação corrosiva em vários metais e essa corrosividade não está necessariamente relacionada ao teor total de enxofre. O efeito pode variar, de acordo com os tipos de compostos de enxofre presentes. Sendo assim, este teste de corrosividade ao cobre é projetado para avaliar o grau relativo de corrosividade de um produto de petróleo, serve para indicar a presença de enxofre livre ou de compostos reativos de enxofre, que podem ter efeito corrosivo quando em contato com as partes metálicas que revestem o motor.^{46,50}

Ponto de Fulgor

Esse teste é realizado para medir e descrever as propriedades de materiais, produtos ou conjuntos em resposta ao calor, e a uma fonte de ignição sob condições controladas de laboratório. A temperatura do ponto de fulgor é uma medida da tendência do corpo de prova para formar uma mistura inflamável com ar sob condições laboratoriais, é utilizada nos regulamentos de envio e segurança de especificações que definem materiais inflamáveis e combustíveis. Portanto é uma propriedade importante para a segurança durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível, determina a temperatura limite estabelecida para prever riscos de incêndio e explosão por uma possível queima contínua de combustível quando associado a outros valores fora de especificação, pode indicar contaminação com combustíveis de menor inflamabilidade, como a gasolina por exemplo.^{46, 51}

Teor de Cinzas

Este teste abrange a determinação de cinzas na faixa de 0,001–0,180 % em massa, de combustíveis destilados e residuais, combustíveis de turbinas a gás, óleos crus, óleos lubrificantes, ceras e outros produtos, em que quaisquer materiais formadores de cinzas presentes são normalmente considerados impurezas ou contaminantes indesejáveis. Para o óleo diesel e os combustíveis em geral, a análise de pequenas quantidades de material não inflamável podem ser encontradas como partículas

sólidas em óleos ou como compostos de metais solúveis. Este teste consiste em queimar uma amostra do combustível em temperatura elevada até que seja totalmente consumido e o material residual, chamado de teor de cinzas, é calculado pela sua relação de massa com a massa da amostra do combustível queimado. Caso sejam encontrados valores elevados, podem indicar que tais partículas na combustão podem ser oxidadas ou modificadas causando danos ou prejuízos neste processo.^{46,52}

Temperaturas de destilação

Este método de ensaio abrange a destilação a pressão atmosférica de produtos petrolíferos e combustíveis líquidos utilizando uma unidade de destilação em laboratório. Aplica-se para determinar quantitativamente as características da temperatura de ebulição de produtos como destilados médios e leves e combustíveis para motores de ignição de automóveis. O método determina o intervalo de ebulição de um produto através da destilação simples. As características de volatilidade dos hidrocarbonetos têm um efeito importante na sua segurança e desempenho, o intervalo de ebulição fornece informações sobre a composição, propriedades e comportamento do combustível durante o armazenamento e uso. A volatilidade é o fator determinante da tendência de uma mistura de hidrocarbonetos produzir vapores potencialmente explosivos.^{46,53}

Portanto, determinar com clareza estas propriedades é de fundamental importância, pois os combustíveis devem apresentar ótima qualidade de ignição para que o processo de combustão não seja acelerado e nem atrasado, é importante para garantir a queima completa do combustível e assim um aproveitamento máximo do rendimento dessa queima, sem emissão de particulados ou fumaça, por exemplo. Na produção de combustíveis deve – se manter as adequações das propriedades, pois os combustíveis são continuamente transportados em tanques e passam por fluxos dentro dos veículos, e até chegar aos veículos, portanto, garantir que ele não se inflame ou esteja contaminado também faz parte deste controle.

3.3.4 Contaminação microbiana de combustíveis

Os combustíveis além de atenderem às propriedades exigidas para o uso rodoviário, precisam manter a sua qualidade, portanto é importante acompanhar e

controlar a degradação destas propriedades sejam elas físicas, químicas ou microbiológicas. Relatos dos impactos causados no veículo pela degradação do combustível surgiram há mais de 50 anos, tais como, aumento no consumo de combustível, entupimento de válvulas, corrosão de partes e peças do veículo e sedimentação de material.⁵⁴ Estudos definiram que os problemas da oxidação do combustível estão ligados à temperatura e incidência de luz,⁵⁵ tais fatores pronunciam a formação de radicais livres, que conseqüentemente afetam as propriedades físico-químicas do produto.

O biodiesel apresenta em sua composição a função éster, enquanto o óleo diesel, hidrocarbonetos, aquele apresenta insaturações e oxigênio e este alcanos e compostos aromáticos de elevado peso molecular. A degradação do biodiesel dá-se de forma mais acelerada que no óleo diesel e, sua inserção em blends ao óleo diesel comercial, diminui a resistência aos impactos desta degradação.⁵⁶ O óleo diesel possui uma grande suscetibilidade a contaminação devido à presença de água e de sedimentos de origens biológica e química, como goma e óxidos de ferro. Esta ação microbiana dá-se pela capacidade desses micro-organismos se utilizarem do óleo diesel e do biodiesel como fonte de carbono criando uma biomassa na interface do material armazenado.⁵⁷

Conseqüências relevantes dessa contaminação devem ser levadas em conta, pois uma biomassa microbiana é formada na interface óleo-água capaz de causar a obstrução de filtros, tubulações e mangueiras. Além disto, gera um aumento de água no sistema e da atividade bacteriana, originando produtos poliméricos extracelulares que se incorporam à biomassa interfacial do sistema. Esta incorporação produz biosurfactantes, que causam a emulsão do hidrocarboneto na água, e a migração da biomassa microbiana para a fase oleosa. Dependendo do grau de contaminação, pode-se observar o escurecimento da água presente no fundo dos tanques, pela precipitação de sulfeto de ferro, e o cheiro característico de ácido sulfídrico, produzido pela à atividade das bactérias anaeróbias reductoras de sulfato.⁵⁷

Por se tratar de resíduo e pela seriedade dos impactos causados pela proliferação de micro-organismos, se fez necessário um estudo microbiológico do combustível.

3.4 Graxas e lubrificantes

O uso de óleos lubrificantes se reporta desde os primórdios da humanidade, que para transportar pedaços de madeira e materiais pesados, despejavam no solo gorduras de animais.⁵⁸ Esta prática reduzia o atrito e permitia o deslizamento do material, facilitando o seu transporte. Com o passar do tempo as aplicações da lubrificação foram evoluindo para diversas outras finalidades, mas sempre com o intuito de diminuir o atrito entre superfícies. O uso de lubrificantes no contato entre superfícies metálicas em movimento, não só permite a redução da energia envolvida, como também diminui o desgaste das superfícies em atrito, ou seja, além de maior eficiência energética, os lubrificantes diminuem a necessidade de manutenções corretivas em máquinas e ferramentas.⁵⁹

Conforme a ANP, os óleos lubrificantes são obtidos a partir do petróleo e são classificados em quatro tipos: naftênicos, parafínicos, aromáticos e sintéticos.⁶⁰ As formulações dos óleos lubrificantes foram aprimoradas e recebem vários aditivos que lhes conferem características importantes, são elas: antioxidantes²⁵, anticorrosivas e bactericidas, podendo estes aditivos serem ou não aquosos.⁵⁹ A necessidade de uso, bem como do tipo de aditivo, depende sempre da finalidade do lubrificante.⁶⁰

Os aditivos e especificações dos lubrificantes líquidos e sólidos estão definidos e regulamentados pela Resolução da ANP nº22/2014,⁶¹ que foi retificada em 15 de outubro de 2014, tais resoluções estão baseadas na Lei nº. 12.527 de 2011, que dispõe sobre o registro de produtos lubrificantes, e na Lei nº 9.279 de 1996, que dispõe sobre as obrigações dos agentes econômicos. Na resolução nº 22/2014 da ANP, estão os parâmetros físicos e químicos necessários para se classificar óleos (lubrificantes líquidos) e graxas (lubrificantes sólidos), bem como as normas para de limites e parâmetros de qualidade.⁶²

Podemos descrever que existem dois tipos de classificação para a composição dos lubrificantes, que relacionam a composição do óleo base e o desempenho do lubrificante para uma atividade fim. Existem lubrificantes com a mesma composição, mas sem o mesmo desempenho para a atividade fim e existem lubrificantes com o mesmo desempenho, porém sem a mesma composição. Ao se determinar a especificação do óleo base é possível classificá-lo para a destinação fim, seja pela

sua composição base ou pelo seu desempenho na atividade fim ou até mesmo pelos dois.²⁵

3.4.1 Definição de graxas lubrificantes

A Graxa é um lubrificante caracterizado como semissólido a sólido, e é produzido a partir do óleo mineral, que atua como o lubrificante líquido, espessado por um agente engrossador, normalmente um sabão metálico.²⁵

A utilização de graxas lubrificantes se faz aplicável onde os lubrificantes líquidos não podem atuar, como em rolamentos, correntes, catracas, motosserras, etc., pois, no estado líquido não se prenderiam a estas superfícies com a eficiência de um lubrificante no estado sólido. Assim como os lubrificantes líquidos, as graxas lubrificantes precisam ser especificadas e neste caso, as especificações divergem um pouco das dos lubrificantes líquidos, uma vez que sua finalidade é um pouco diferente daquela.^{25,61} As graxas lubrificantes, para que se classifiquem como graxas, devem possuir boa adesividade, suportar ao calor e umidade de ambientes ou até mesmo a ação direta de água e principalmente devem apresentar resistência ao trabalho. As graxas de óleos minerais mais comuns são as de sódio, cálcio, alumínio e lítio, sendo esta última a mais aplicada na indústria metal-mecânica.⁶²

As análises que caracterizam as graxas lubrificantes são: penetração trabalhada, separação do óleo, ponto de gota, espessante, *four ball* (soldagem e desgaste), e lavagem por água a 80 °C.

3.4.2 Parâmetros de qualidade para graxas e lubrificantes

As especificações dos lubrificantes líquidos ou sólidos estão descritas na resolução nº 22/2014 da ANP, a seguir estão às principais propriedades destes produtos.

Para os lubrificantes líquidos

Viscosidade e Índice de viscosidade

Esta análise indica qual será a aplicação dos lubrificantes, pois define o grau de resistência do material ao escoamento. Essa propriedade é determinada a 40 °C e a

100 °C e o índice de viscosidade caracteriza o lubrificante em função da temperatura de escoamento relacionada à sua viscosidade.²⁵

Ponto de fulgor

Mede a temperatura em que o vapor do lubrificante se inflama. Este parâmetro é muito importante, pois em situações em que se têm temperaturas elevadas, um lubrificante com baixo ponto de fulgor não atenderia a especificação, causando risco de incêndio.²⁵

Ponto de Fluidez

Indica a menor temperatura em que o lubrificante ainda flui. Em locais muito frios, ele pode congelar e não alcançar a finalidade para o qual foi desenvolvido.²⁵

Cinzas

Indica a presença de material inorgânico no óleo, bem como a quantidade de materiais não combustíveis, afeta diretamente o atrito entre peças e a matéria prima ou entre peças.²⁵

Resíduo de Carbono

A quantidade de resíduos de carbono deve ser a menor possível, pois havendo resíduos de Carbono, haverá também maior risco de deformações na superfície devido ao contato do lubrificante – resíduo – material.²⁵

Para os lubrificantes sólidos

Ponto de gota

Para definir a faixa de trabalho de uma graxa, realiza-se o teste do ponto de gota, que indica a temperatura máxima de trabalho em que a graxa se mantém no estado sólido ou pastoso.^{25,62}

Penetração Trabalhada (testes de cone)

Esse método é utilizado para medir a consistência das graxas lubrificantes através da penetração de um cone de dimensões, massa e acabamento especificados. Este é um teste de fundamental importância, pois através dele é possível enquadrar as

graxas em uma classificação feita pelo National Lubricating Grease Institute (NLGI) definindo a consistência medida pelo trabalho penetração, ou seja, este teste praticamente indica para qual finalidade as graxas serão destinadas. O sistema de classificação está disposto na Tabela 1.^{25,62}

Tabela 1 Classificação da consistência das graxas

| Grau NLGI | Teste de cone a 25 °C (10⁻¹ mm) | Aparência a temperatura ambiente |
|------------------|---|---|
| 000 | 445 a 475 | Muito fluida |
| 00 | 400 a 430 | Fluida |
| 0 | 355 a 385 | Semi fluida |
| 1 | 310 a 340 | Muito macia |
| 2 | 265 a 295 | Macia |
| 3 | 220 a 250 | Medianamente dura |
| 4 | 175 a 205 | Dura |
| 5 | 130 a 160 | Muito dura |
| 6 | 85 a 115 | Extremamente dura |

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material utilizado

Os materiais adquiridos comercialmente durante a realização deste trabalho foram:

- Gás Hidrogênio – White Martins, 99,99% de pureza;
- Óleo de soja comercial - Soya;
- Sulfato de magnésio anidro PA – Vetec;
- Hidróxido de lítio PA – Merck
- Metanol PA - Merck
- Catalisador NiMoS₂/Al₂O₃, cedido pela Petrobrás;
- Catalisador Al₂O₃ produzido no laboratório de materiais e combustíveis metodologia descrita por Alves et. al.⁴⁵

4.2 Resíduo das fábricas de latas alumínio

Para esta pesquisa, de forma estratégica, coletaram-se resíduos de duas fábricas de latas de alumínio concorrentes, uma localizada no Distrito Federal e outra no interior de São Paulo. A escolha de coletar os resíduos de duas fábricas com pré tratamento distintos se deu com o intuito de comprovar que os resultados obtidos podem ser estendidos a qualquer empresa que atue neste segmento. Em uma das fábricas o resíduo oleoso passa por um pré tratamento através da quebra da emulsão separando o resíduo oleoso. Por sua vez, na outra fábrica o resíduo fica por um tempo em tanques de decantação para separação de fases e posterior coleta do resíduo oleoso.

As técnicas empregadas para a caracterização dos resíduos oleosos foram a *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*, *Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS)*, *Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)*, cujos métodos estão descritos a seguir.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi feita em equipamento Shimadzu modelo Prestige 21 com célula de ATR (reflectância total atenuada), caminho óptico 7 mm e 10 reflexões, utilizando resolução espectral nominal de 4 cm⁻¹ e de 32 interferogramas.

Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS)

Análise de cromatografia foi realizada em equipamento Shimadzu GCMS-QP5050 com o uso de uma coluna capilar de sílica fundida com coluna de polidimetilsiloxano, CBPI PONA de 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,50 m de largura. A temperatura do injetor mantida a 250 °C, e a temperatura da coluna entre 60 e 250 °C, com 10 °C/min velocidade de aquecimento, 50 min no total.

Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Esta análise foi realizada em equipamento da marca Perkin Elmer 2400 Series II Analyzer com retenção de condutividade térmica para determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Além das técnicas citadas nos tópicos anteriores, foram determinadas as propriedades físico-químicas dos resíduos e dos produtos. Todos os testes foram feitos, no mínimo, em triplicata. Utilizaram-se os métodos padronizados e certificados pelas NBR (Normas Brasileiras), ASTM (American Society for Testing and Materials) e AOCS (American Oil chemists society) que estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 Métodos e propriedades físico químicas aplicadas ao óleo diesel comercial

| Propriedade | Método |
|----------------------------|---------------|
| Índice de Acidez | AOCS cd 3d63 |
| Massa específica | NBR 7148 |
| Viscosidade Cinemática - | ASTM D445 |
| Ponto de fulgor | ASTM D93 |
| Temperaturas de destilação | ASTMD86 |
| Número de cetano | ASTM D4737 |
| Corrosividade ao cobre | ASTM D130 |
| Teor de cinzas | ASTM D482 |
| Entupimento a frio | ASTM D6371 |
| Resíduo de Carbono | ASTM D189 |

4.3 Reações de craqueamento térmico e métodos de análise do produto.

Em um balão de três bocas com volume de 1 L, foram colocados 500 g de cada resíduo oleoso, chamados de Resíduos **R1** e **R2**. Este balão foi acomodado em uma manta aquecedora e ajustado a um condensador, conforme aparato apresentado na Figura 14. As amostras foram aquecidas entre 20 a 30 min até que se estabilizassem na temperatura de 400 °C, onde permaneceram por 1 h e 30 min

sem atmosfera inerte. Os vapores condensados foram coletados e identificados como produtos da reação de craqueamento, **C1** e **C2**. Todas as reações foram realizadas em triplicata e a caracterização deu – se pelas técnicas de FTIR, GCMS, CHN e pelos métodos listados na Tabela 2.

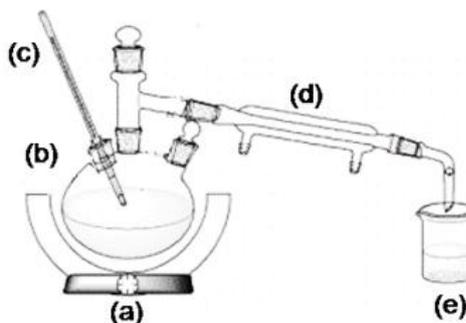


Figura 14 Aparato utilizado para reação de craqueamento térmico.⁵³ (a) manta aquecedora, (b) balão de três bocas (c) termômetro (d) condensador (e) coletor

4.4 Reação de hidrotratamento e métodos de análise do produto

Foram colocados em reator de bancada com controle de agitação e de temperatura do fabricante Parr Instrument, modelo 5000 e volume de 1 L, 150 g dos produtos da reação de craqueamento **C1** e **C2**, 450 psi de gás hidrogênio e 12 g do catalisador níquel molibdênio sulfetado suportado em alumina ($\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). A mistura foi deixada para reagir por 6 h à temperatura de 340 °C. As reações foram feitas no mínimo em triplicata. Os produtos foram colocados para secar em sulfato de magnésio anidro e identificados como Combustíveis **F1** e **F2**. A caracterização dos produtos foi feita pelas técnicas de FTIR, GCMS, CHN e pelos métodos listados na Tabela 2.

4.5 Reação de esterificação e métodos de análise do produto

A reação de esterificação foi realizada em reator de bancada com controle de agitação e de temperatura do fabricante Parr Instrument, modelo 5000 e volume de 1 L. Foram pesados 150 g dos produtos da reação de craqueamento **C1** e **C2**, adicionados 1,5 g de óxido de alumínio (Al_2O_3), utilizado como catalisador, e adicionados 90 g de metanol PA. A reação se processou a 180 °C por 1 h. Após resfriamento do reator, a amostra foi retirada com pipeta de Pasteur, deixando o residual sólido ao fundo. As amostras foram centrifugadas e filtradas em filtro

Micropore, e identificadas como blends **B1** e **B2**. As reações foram feitas no mínimo em triplicata. A caracterização foi feita pelas técnicas de FTIR, GCMS, CHN e pelos métodos listados na Tabela 2.

4.6 Obtenção da graxa e métodos de análise do produto

Para a preparação do sabão metálico, pesou-se, na proporção molar de 3:1, o hidróxido de lítio e o óleo de soja comercial respectivamente, sendo o hidróxido diluído em quantidade suficiente de água. A mistura foi transferida para um béquer de 5 L, submetida à agitação mecânica por 12 h e deixada em repouso por 48 h, para obtenção do melhor ponto do sabão metálico, chamado agora de dispersante ou espessador. Para o preparo do óleo base, os resíduos **R1** e **R2** foram aquecidos a uma temperatura de 40 °C, centrifugados por 20 min e deixados em repouso.

Para a produção da graxa lubrificante, foram definidas, após testes, as melhores proporções mássicas, que foram fixadas em 1:1 e 1:1,5, de dispersante e óleo base, respectivamente. O dispersante foi submetido à constante agitação e aquecimento, variando sua temperatura entre 100 °C e 120 °C, a ele foi adicionado lentamente o óleo base (resíduos **R1** e **R2**). A temperatura foi elevada a 150 °C e deixada em repouso por um período de 24 h. Após esse período, as graxas foram levadas para definição das propriedades e classificação na ANP, localizada no Distrito Federal.

4.7 Contaminação microbiana

Para a avaliação biocida, o teste microbiológico realizado foi baseado na técnica de difusão em ágar, que consiste em perfurar um orifício no ágar como reservatório, que irá conter a substância a ser testada após a placa ser inoculada com a cultura de micro-organismo e incubada, o diâmetro da zona inibida (onde não houve crescimento) é medido. Para os testes se utilizaram como controle positivo o biocida puro, o mesmo utilizado no Sistema de óleo solúvel da produção de latas de alumínio, e como controle negativo foi utilizado o óleo diesel comercial do tipo B7, pois estes não utilizam aditivos biocidas, e por fim, as substâncias testadas foram os resíduos **R1** e **R2**, os produtos da reação de craqueamento **C1** e **C2**, os produtos da reação de esterificação **B1** e **B2**, e os produtos do HDT **F1** e **F2**. Durante a

incubação, as substâncias difundem-se dos orifícios para o meio de cultura inoculado.

Foram utilizadas as cepas bacterianas e fúngicas padronizadas segundo a ATCC (American Type Culture Collection). Os microrganismos usados na análise foram escolhidos a partir dos estudos na área de combustíveis, selecionando os mais detectados, como os fungos filamentosos, *Aspergillus niger* 40067 ATCC 10535, *Fusarium solani* 40099 ATCC 36031 e as bactérias *Bacillus subtilis* 00002 ATCC 19659 e *Acinetobacter sp.* 00087 ATCC 14293.⁶³

Para o teste foram preparados inóculos dos micro-organismos citados, o inóculo de fungos filamentosos é preparado a partir do micélio oriundo de culturas cultivadas em ágar sabouraud por 5 dias a 35 °C na qual é preparada uma suspensão com os esporos dos fungos filamentosos com solução salina 0,85% esterilizada na proporção 1:5 obtendo-se de 0,4 a 5,0x10⁴ UFC/mL. Para o inóculo bacteriano foram utilizadas colônias de bactérias cultivadas em ágar nutritivo por 24 h a 35 °C em seguida selecionaram-se colônias bem isoladas com uma alça bacteriológica, e transferiu-se para um tubo de solução salina 0,85 %. A suspensão bacteriana foi comparada com o padrão 0,5 da escala McFarland.

Os resultados foram observados a partir de 48 h de incubação a 32-37 °C. O inóculo microbiano contendo as referidas bactérias e fungos foi individualmente aplicado nas placas contendo o meio de cultura, pela técnica de espalhamento em superfície com o auxílio de swabs estéreis. O inóculo foi semeado sobre toda a superfície do ágar, de modo a se obter um crescimento uniforme. Os orifícios foram realizados com auxílio de pipetas Pasteur estéreis. As amostras de combustíveis foram testadas puras 100%, na quantidade de 100 microlitros em cada poço.

Os halos de inibição foram medidos, incluindo o diâmetro da perfuração, com o auxílio de projetor óptico e paquímetro digital; para ser considerada suscetível, a cepa deve apresentar média de halo superior a 10 mm. O cálculo é feito tirando-se a média das leituras da amostra sob teste. Colônias que cresceram no halo de inibição foram consideradas resistentes, cada teste foi feito no mínimo, em triplicata.⁶⁴

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do resíduo

Para que fosse possível traçar uma proposta de aproveitamento dos Resíduos **R1** e **R2**, foi necessário fazer a caracterização de sua composição, sendo utilizadas as técnicas de FTIR, GCMS e CHN. As técnicas escolhidas foram feitas para que se determinassem as funções químicas presentes na mistura de substâncias (FTIR), a identificação destas substâncias (GCMS) e a quantificação do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) dos resíduos estudados.

Sobre a análise de FTIR, quando comparados os espectros dos Resíduos **R1** e **R2**, conforme Figura 15, nota-se que, mesmo originados de fábricas distintas, há uma similaridade entre os dois espectros tanto em posição das bandas presentes quanto na absorbância relativa delas. Para melhor entendimento, as bandas estão identificadas por números na Figura 15 e referenciadas no texto entre parênteses e em negrito. A banda que aparece na região entre 3500 e 3200 cm^{-1} (Figura 15-1) se refere à ligação O–H presente em moléculas de água ou alcoóis; as bandas que aparecem em 2960 cm^{-1} (Figura 15-2), 2920 cm^{-1} (Figura 15-3) e 2850 cm^{-1} (Figura 15-4) se referem a ligações C–H de grupos metil e metileno; As bandas que aparecem entre as regiões de 1740 cm^{-1} (Figura 15-5) e 1700 cm^{-1} (Figura 15-6) se referem a ligações C=O de ésteres e de ácidos carboxílicos, respectivamente; em relação à banda presente em 1640 cm^{-1} (Figura 15-7), esta representa a vibração das duplas ligações entre carbonos C=C; a banda que aparece em 1150 cm^{-1} (Figura 15-8) corresponde à ligação C–O de ésteres; a banda que aparece em torno de 720 cm^{-1} (Figura 15-9) corresponde a ligações H–C=C. Nota-se, ainda, que no espectro do resíduo **R1** a banda identificada (Figura 15-5) referente à carbonila de éster é menor do que a banda referente à carbonila de ácidos carboxílicos (Figura 15-6) e o oposto é observado no espectro do resíduo **R2** que apresenta a banda referente à carbonila de éster (Figura 15-5) maior do que a banda referente à carbonila de ácidos carboxílicos (Figura 15-6).

A análise de GCMS, também apresentou resultados similares aos do FTIR, quando comparados os Resíduos **R1** e **R2**. A Figura 16 apresenta os cromatogramas das duas amostras, onde a composição analisada e sugerida está apresentada na Tabela 3. Observou-se a existência de algumas substâncias comuns aos dois resíduos, como hidrocarbonetos de cadeias saturadas, insaturadas

e ramificados assim como alguns compostos oxigenados. Dentre os picos de hidrocarbonetos identificados na tabela 3, cabe destacar o Heptadecano ($C_{17}H_{36}$) (Figura 16-7) como o pico mais intenso para os dois resíduos e para os compostos oxigenados comuns aos dois resíduos, notam-se os picos de duas substâncias, o metil éster de ácido hexadecanóico ($C_{17}H_{34}O_2$) no espectro do resíduo **R1** Figura (16-12) e do resíduo **R2** (Figura 16-11), e o metil éster de ácido octadecenóico ($C_{19}H_{36}O_2$) no espectro do resíduo **R1** Figura (16-16) e **R2** (Figura 16-13). No Entanto, também se observou diferença entre os dois resíduos pela presença de um pico intenso referente ao ácido nonanóico ($C_9H_{18}O_2$) (Figura 16-2) e a presença do metil Ester de ácido octadecanóico ($C_{19}H_{38}O_2$) (Figura 16-15) no Resíduo **R1** e ausentes no resíduo **R2**.

A análise elementar apresentou para o resíduo **R1**, 72,45% de carbono, 12,37% de hidrogênio e 0,59% de nitrogênio, e para o resíduo **R2**, 85,42% de carbono, 14,07 % de hidrogênio e 0,41 % de nitrogênio, o menor percentual de carbono presente no **R1** quando comparado ao **R2**, se justifica pela presença dos picos referentes aos compostos oxigenados encontrados no **R1** e ausentes no **R2**.

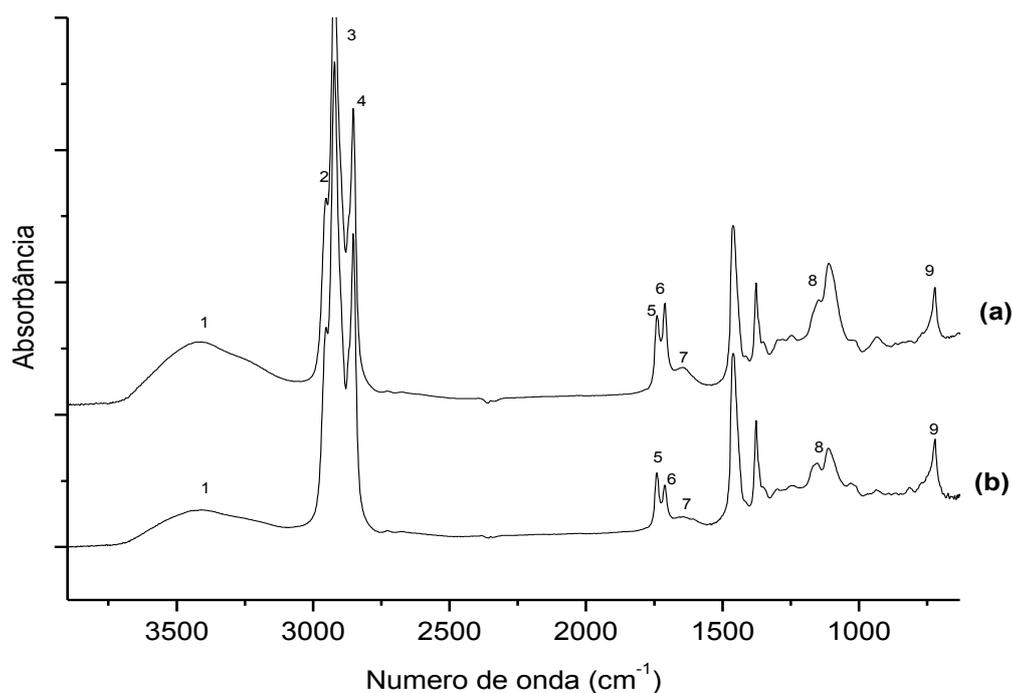


Figura 15 Espectro de infravermelho (a) Resíduo **R1** e (b) Resíduo **R2**

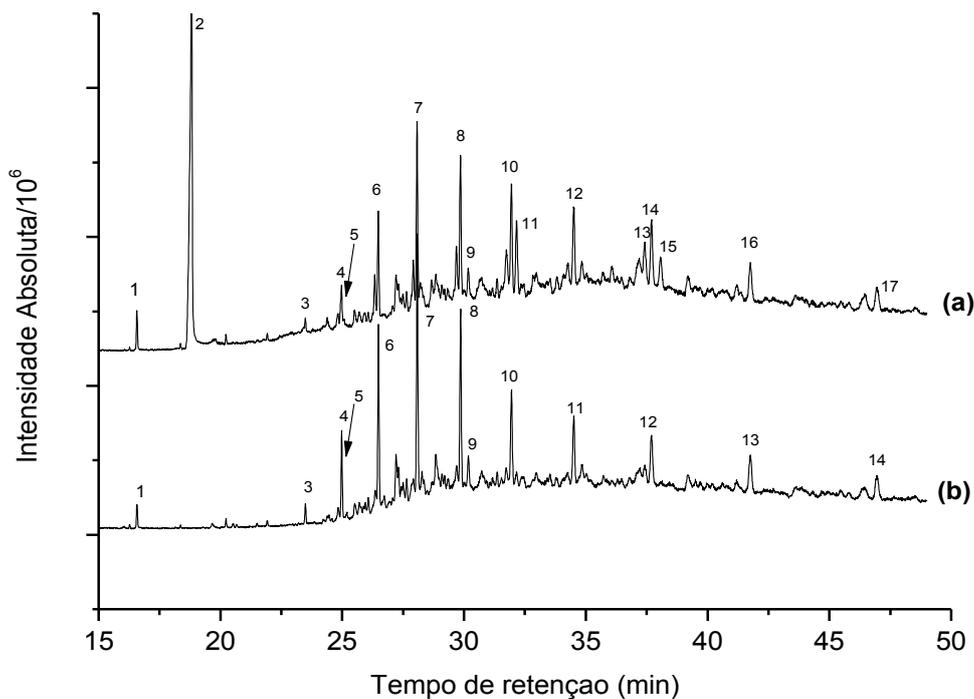


Figura 16 Cromatogramas dos resíduos oleosos (a) Resíduo **R1** e (b) Resíduo **R2**

Foram determinadas algumas propriedades físico químicas dos Resíduos **R1** e **R2** que são apresentadas na Tabela 4. Ao estudarmos os resultados, identificou-se uma similaridade entre as propriedades dos resíduos, porém com uma diferença acentuada no que se refere ao índice de acidez do **R1**. A diferença era esperada em função dos resultados da análise elementar, da análise de GCMS e do FTIR já relatadas anteriormente. É possível observar também que os valores de densidade e viscosidade se apresentam na faixa de compostos de longas cadeias carbônicas (>C17) o que também pôde ser observado na identificação das substâncias (Tabela 3). Observou-se que, mesmo se tratando de resíduo industrial, os valores de resíduo de carbono e teor de cinzas se apresentaram bem abaixo dos limites máximos estabelecidos para o óleo diesel de uso rodoviário, sugerindo que o resíduo não apresenta tendência de formar depósitos de coque e material sólido nas partes do motor. Sendo assim, é possível, após realizadas as caracterizações químicas e físico-químicas das amostras residuais, concluir que há pouca variação

destas propriedades nos resíduos oleosos produzidos em diferentes e concorrentes fábricas de latas de alumínio.

Tabela 3 Composição Química do espectro de massas dos Resíduos *R1* e *R2*

| Resíduo R1 | | | | | Resíduo R2 | | | | |
|------------|--------|--|-----|-------------------------------------|------------|--------|--|-----|-------------------------------------|
| Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura | Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura |
| 1 | 16.525 | C ₈ H ₁₈ O | 130 | 2 - etil hexanol | 1 | 16.525 | C ₈ H ₁₈ O | 130 | 2 - etil hexanol |
| 2 | 18.575 | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 158 | ác. Nonanóico | 2 | - | - | - | - |
| 3 | 24.892 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 3,5,5 - trimetiltetradecano | 3 | 23.433 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano |
| 4 | 26.267 | C ₁₆ H ₃₂ | 224 | Hexadeceno | 4 | 24.908 | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | Pentadecano |
| 5 | 26.400 | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | Hexadecano | 5 | 26.300 | C ₁₄ H ₃₀ O | 214 | Tetradecanol |
| 6 | 27.858 | C ₁₇ H ₃₄ | 238 | Heptadeceno | 6 | 26.425 | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | Hexadecano |
| 7 | 28.000 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Heptadecano | 7 | 28.008 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Heptadecano |
| 8 | 28.625 | C ₁₈ H ₃₆ | 252 | Octadeceno | 8 | 29.783 | C ₁₈ H ₃₆ | 254 | Octadecano |
| 9 | 29.767 | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | Octadecano | 9 | 30.083 | C ₁₈ H ₃₆ O | 268 | Octadecanal |
| 10 | 30.100 | C ₁₈ H ₃₆ O | 268 | Octadecanal | 10 | 31.858 | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | Nonadecano |
| 11 | 31.858 | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | Nonadecano | 11 | 32.050 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270 | Metil ester de ác. Hexadecanóico |
| 12 | 32.050 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270 | Metil ester de ác. Hexadecanóico | 12 | 36.975 | C ₁₉ H ₄₀ O | 284 | Nonadecanol |
| 13 | 34.392 | C ₂₀ H ₄₂ | 282 | Eicosano | 13 | 37.933 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | 296 | Metil ester de ác. Octadecenóico |
| 14 | 36.975 | C ₁₉ H ₄₀ O | 284 | Nonadecanol | 14 | 46.800 | C ₂₂ H ₄₆ O | 326 | Docosanol |
| 15 | 37.583 | C ₁₉ H ₃₈ O ₂ | 298 | Metil ester de ác. Octadecanóico | | | | | |
| 16 | 37.933 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | 296 | Metil ester de ác. Octadecenóico | | | | | |
| 17 | 46.800 | C ₂₂ H ₄₆ O | 326 | Docosanol | | | | | |

* T.R = tempo de retenção

Tabela 4 Propriedades físico químicas dos Resíduos *R1* e *R2*

| Dados físico químicos | Resíduo 1 | Resíduo 2 |
|---------------------------------------|-----------|-----------|
| Massa específica (Kg/m ³) | 888,4 | 888,7 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt) | 60,93 | 59,45 |
| Índice de acidez (mgKOH/g) | 35,55 | 22 |
| Corrosividade ao cobre | 1 | 1 |
| Resíduo de carbono | 0,086 | 0,089 |
| Teor de cinzas | 0,009 | 0,009 |

5.2 Obtenção do combustível a partir do resíduo

Os processos utilizados nesta pesquisa para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel e de combustível semelhante à blenda comercial diesel/biodiesel ocorreu através de três reações: craqueamento térmico para obtenção de hidrocarbonetos de cadeias menores, e as reações de melhoramento dos produtos da reação de craqueamento térmico, o hidrotratamento e esterificação. A seqüência das reações é apresentada de forma resumida no esquema da Figura 17.

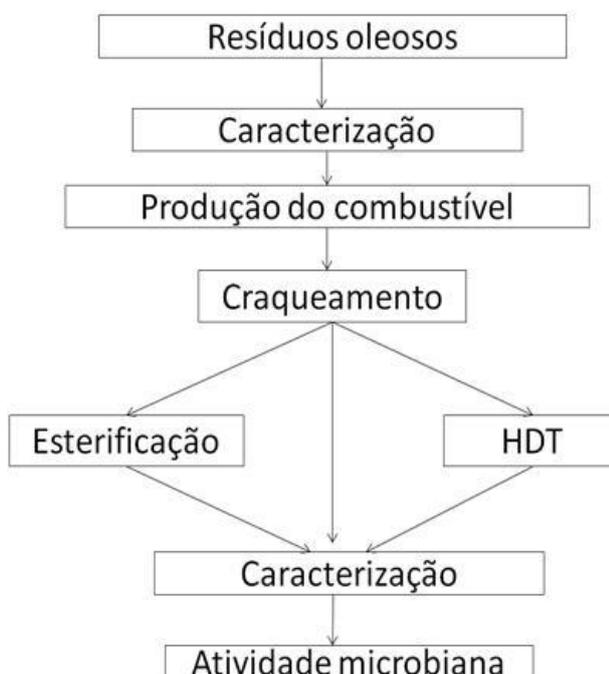


Figura 17 Descrição da metodologia aplicada para a produção de combustível

5.2.1 Craqueamento térmico

Caracterizadas as amostras, fez-se a reação de craqueamento térmico dos Resíduos **R1** e **R2**, que produziu as misturas identificadas como, produtos da reação de craqueamento **C1** e **C2**. Para a análise de FTIR foram comparados os espectros dos produtos **C1** e **C2** com os resíduos **R1** e **R2**, apresentados nas Figuras 18 e 19. Como observado nas figuras, em ambos os casos há a redução da absorbância que aparece em número de onda igual 1740 cm^{-1} , referente à ligação C=O de ésteres, e um aumento da absorbância referente à banda 1710 cm^{-1} , relacionado à ligação C=O de ácidos carboxílicos. É possível observar também a redução da absorbância relacionada à banda 1150 cm^{-1} , que corresponde à ligação C–O de ésteres. A média de rendimento mássico da reação de craqueamento do resíduo **R1** alcançou 89 % e do resíduo **R2**, 96 %, partindo de 500 g da amostra inicial e produzindo em volume, por reação, até 430 mL dos produtos **C1** ou **C2**.

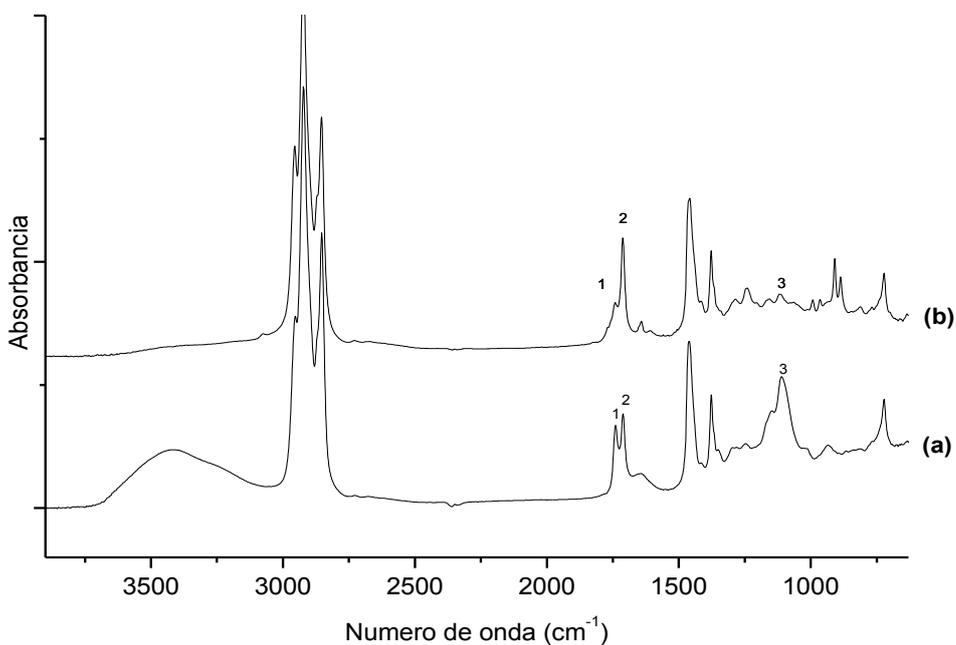


Figura18 Espectro de infravermelho os (a) Resíduo **R1** e (b) produto **C1**

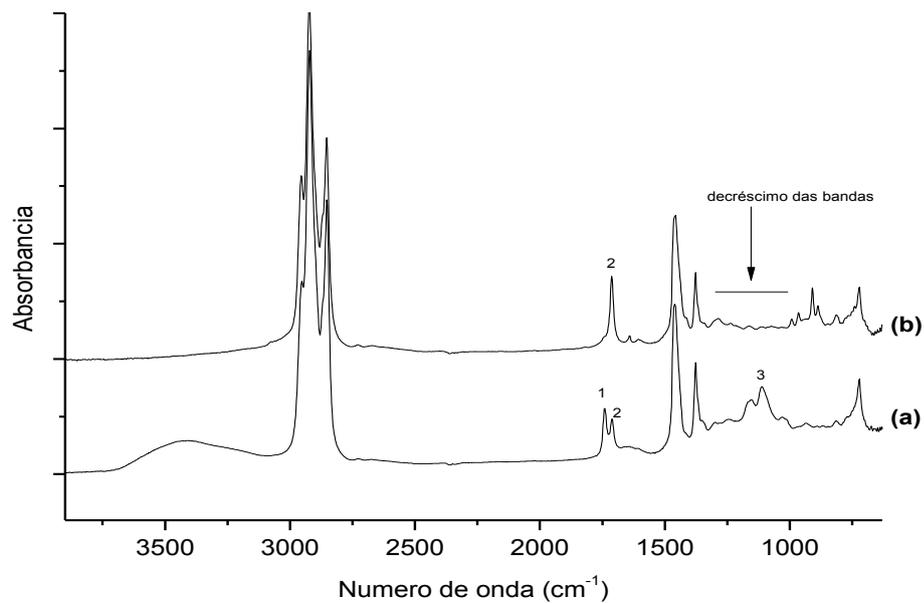


Figura19 Espectro de infravermelho dos (a) Resíduo **R2** e (b) produto **C2**

Os cromatogramas de GCMS dos produtos **C1** e **C2** estão apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente e os principais picos identificados estão apresentados na Tabela 5. Nestes também há similaridade em relação à identificação das substâncias sugeridas para os produtos obtidos.

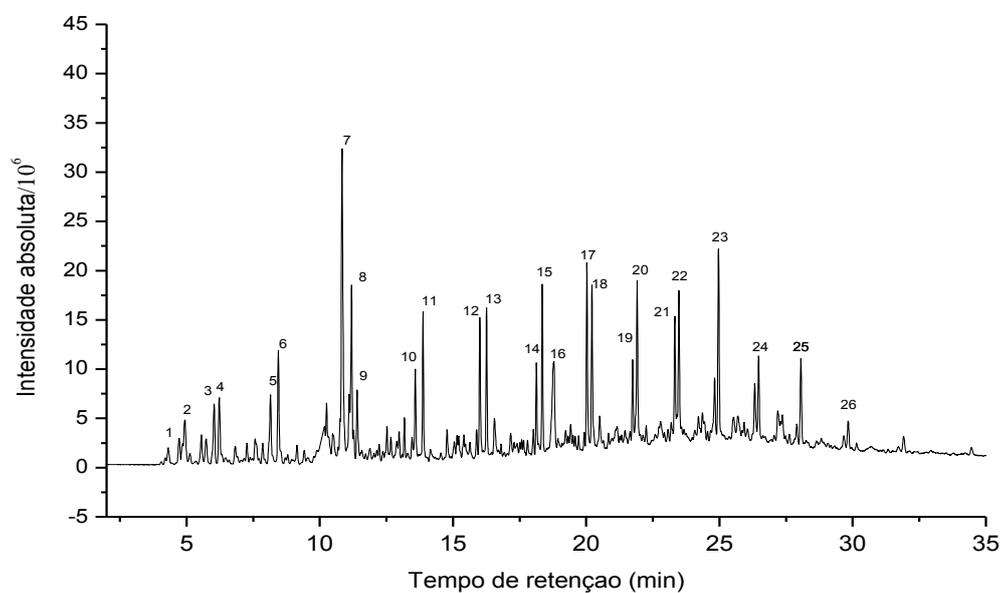


Figura20 Cromatograma do produto da reação de craqueamento, **C1**

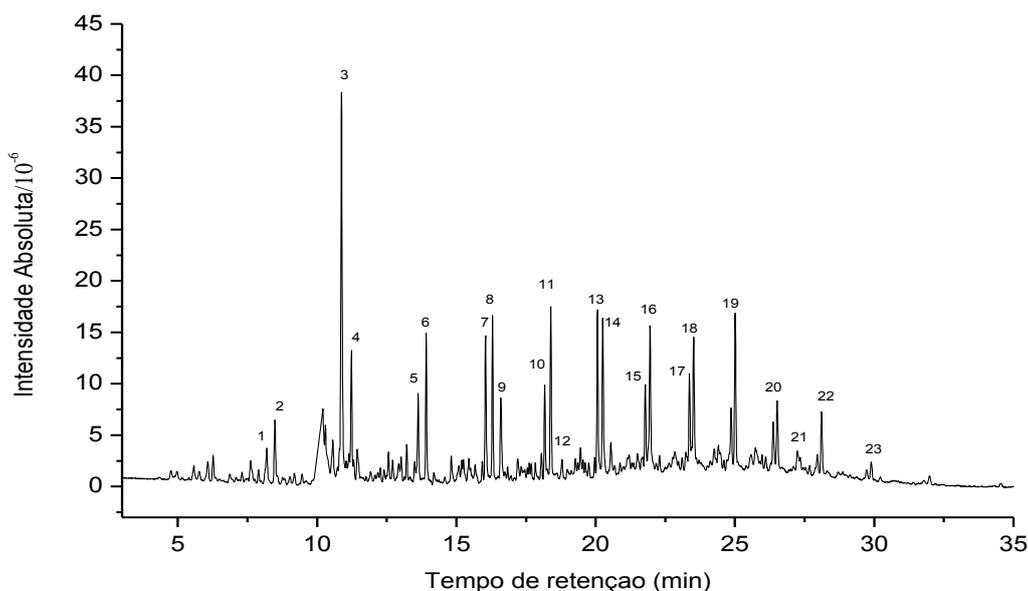


Figura21 Cromatograma do produto da reação de craqueamento, **C2**

Observou-se nos cromatogramas dos produtos **C1** e **C2** que substâncias de menor peso molecular foram formadas, isso porque nesta reação, ocorre o rompimento de ligações C–C, que de acordo com os mecanismos propostos na literatura^{44,45,65,66} levam a formação de radicais 1-alkil, que por sua vez, podem se combinar para formar as substâncias identificadas na Tabela 5. Como se pode notar, a composição dos resíduos **R1** e **R2** é de hidrocarbonetos de cadeias longas e compostos oxigenados, em sua maioria ésteres e ácidos carboxílicos.

O pico mais intenso identificado em relação aos hidrocarbonetos de cadeias saturadas e insaturadas nos cromatogramas dos produtos **C1** e **C2**, se referem ao 1-octeno (Figura 20-7), (Figura 21-3). Para entender o craqueamento térmico de óleos e gorduras para a produção de hidrocarbonetos, a literatura sugere algumas rotas a partir da formação de radicais o qual podemos utilizar para explicar os produtos obtidos nesta reação. É possível que esses radicais formados capturem um hidrogênio radicalar para formar alcanos de cadeia menor (Figura 22 rota a), ou que percam átomos de hidrogênio (Figura 22rota b) para formar alquenos terminais,³⁸ conforme substâncias identificadas na Tabela 5, ponto 17 do craqueado **C1** e 16 do craqueado **C2**.

Pode ocorrer, também, de um alqueno reagir com outros radicais para formar alcanos (Figura 22rota c₁) ou alquenos normais e/ou ramificados (Figura 22rota c₂),

identificados na Tabela 5, nos pontos 1, 3, 5, 7, 17 e 21 do craqueado **C1** e 1, 3, 8, 11, 16 e 18 do craqueado **C2**. Finalmente, também é possível que ocorra o acoplamento de diferentes radicais para formar um n-alcano³⁶⁻³⁸ (Figura 22rota d), como se pode notar para a maioria das substâncias encontradas na Tabela 5.

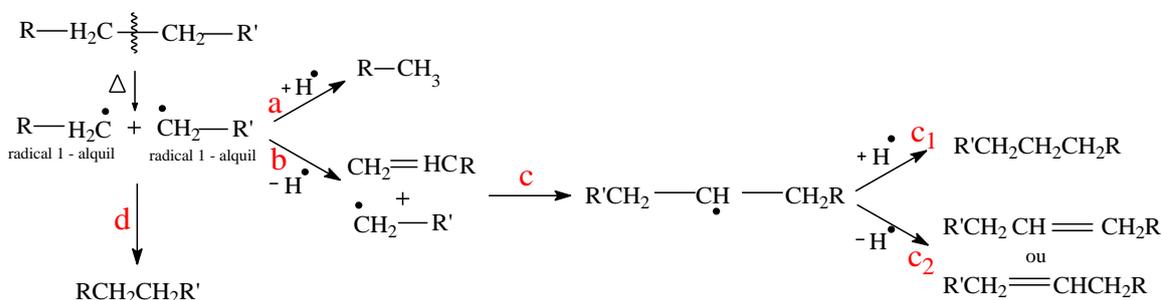


Figura 22 Mecanismo adaptado sugerido para formação dos produtos da reação de craqueamento³⁹

A formação de algumas substâncias identificadas nos cromatogramas das Figuras 20 e 21 e listadas na Tabela 5, pode ser explicada, conforme a literatura, a partir dos ésteres de ácidos carboxílicos presentes nos resíduos. A reação de craqueamento se desenvolve em duas etapas, o craqueamento primário, que produz ácidos carboxílicos a partir dos ésteres e o craqueamento secundário que forma hidrocarbonetos a partir da descarboxilação e/ou descarboxilação desses ácidos.^{38,39} A Figura 23 resume as rotas que levam a formação de hidrocarbonetos. Podemos iniciar com o rompimento das ligações HO-C e H-O de ácidos carboxílicos, que leva a formação de radicais alcanoxil e alcanoil (Figura 23rota a), o primeiro pela perda de um hidrogênio radicalar e o segundo pela perda de uma hidroxila, que realizam a descarboxilação (Figura 23rota b) (eliminação de molécula de CO₂), ou a descarboxilação (Figura 23rota c) (eliminação de molécula de CO) produzindo alcanos e alcenos ramificados ou não.

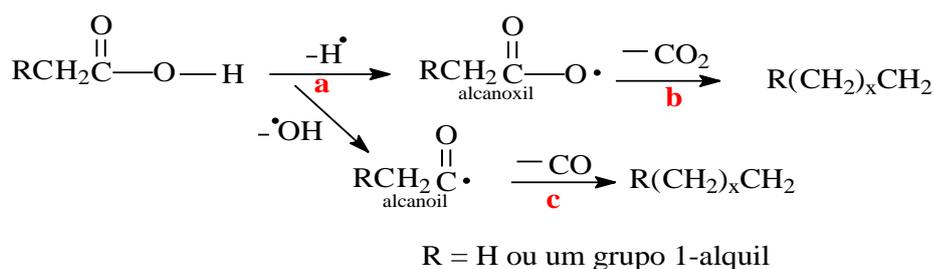


Figura 23 Mecanismo adaptado sugerido para o craqueamento térmico em compostos oxigenados.³⁹

Tabela 5 Identificação dos produtos por espectro de massas **C1** e **C2**.

| Craqueado C1 | | | | | Craqueado C2 | | | | |
|--------------|--------|---|-----|-------------------|--------------|--------|---|-----|------------------|
| Ponto | T.R | FM | MM | Nomenclatura | Ponto | T.R | FM | MM | Nomenclatura |
| 1 | 4.875 | C ₅ H ₁₂ | 72 | 2-Metil butano | 1 | 8.375 | C ₇ H ₁₄ | 98 | Hepeteno |
| 2 | 5.650 | C ₆ H ₁₄ | 86 | 2- metil Pentano | 2 | 8.433 | C ₇ H ₁₆ | 100 | Hepetano |
| 3 | 5.983 | C ₆ H ₁₂ | 84 | 1-Hexeno | 3 | 10.825 | C ₈ H ₁₆ | 112 | 1 – Octeno |
| 4 | 6.167 | C ₆ H ₁₄ | 86 | Hexano | 4 | 11.183 | C ₈ H ₁₈ | 114 | Octano |
| 5 | 7.808 | C ₇ H ₁₆ | 100 | heptano | 6 | 13.567 | C ₉ H ₁₈ | 126 | Noneno |
| 6 | 8.375 | C ₇ H ₁₄ | 100 | Hepteno | 7 | 13.867 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano |
| 7 | 10.775 | C ₈ H ₁₆ | 112 | 1 -octeno | 8 | 15.983 | C ₁₀ H ₂₀ | 140 | 1-Deceno |
| 8 | 11.142 | C ₈ H ₁₈ | 114 | Octano | 9 | 16.242 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano |
| 9 | 11,342 | C ₇ H ₁₂ O | 112 | 2 - Etil pentenal | 10 | 16.533 | C ₈ H ₁₈ O | 130 | 2 - Etil hexanol |
| 10 | 13.533 | C ₉ H ₂₀ O | 144 | Nonanol | 11 | 18.117 | C ₁₁ H ₂₂ | 154 | 1 Undeceno |
| 11 | 13.825 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano | 12 | 18.333 | C ₁₁ H ₂₄ | 156 | Undecano |
| 12 | 15.942 | C ₁₀ H ₂₀ | 140 | 1-Deceno | 13 | 18.625 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | Ác. Octanoico |
| 13 | 16.208 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano | 14 | 20.008 | C ₁₂ H ₂₄ | 168 | 1 –Dodeceno |
| 14 | 18.075 | C ₁₁ H ₂₂ | 154 | Undeceno | 15 | 20.200 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano |
| 15 | 18.283 | C ₁₁ H ₂₄ | 156 | Undecano | 16 | 21.717 | C ₁₃ H ₂₆ | 182 | 1 –Trideceno |
| 16 | 18.625 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | Ác. octanoico | 17 | 21.900 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano |
| 17 | 19.967 | C ₁₂ H ₂₄ | 168 | 1 – Dodeceno | 18 | 23.317 | C ₁₄ H ₂₈ | 196 | 1 – Tetradeceno |
| 18 | 20.150 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano | 19 | 23.475 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano |
| 19 | 21.817 | C ₁₃ H ₂₆ | 182 | 1 – Trideceno | 20 | 24.942 | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | Pentadecano |
| 20 | 21.850 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano | 21 | 26.458 | C ₁₆ H ₃₄ | 254 | Hexadecano |
| 21 | 23.258 | C ₁₄ H ₂₈ | 196 | 1 – Tetradeceno | 22 | 28.050 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Heptadecano |
| 22 | 23.417 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano | 23 | 29.490 | C ₁₈ H ₃₈ | 250 | Octadecano |
| 23 | 24.883 | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | Pentadecano | | | | | |
| 24 | 26.408 | C ₁₆ H ₃₄ | 254 | Hexadecano | | | | | |
| 25 | 27.975 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Heptadecano | | | | | |
| 26 | 29.592 | C ₁₈ H ₃₈ | 250 | Octadecano | | | | | |

Os produtos **C1** e **C2** foram analisados pelas técnicas de CHN, FTIR e GCMS. A análise de CHN apresentou para o Craqueado **C1**, 80% de carbono, 14,76% de hidrogênio e 0,88% de nitrogênio. Para o craqueado **C2** 81% de carbono, 15% de hidrogênio e 0,64% de nitrogênio, em ambos, a composição referente aos hidrocarbonetos apresentou similaridade, porém sugerindo que a porcentagem restante seja referente aos compostos oxigenados identificados por GCMS. Além das técnicas de CHN, GCMS e FTIR para caracterizar os produtos desta reação, foram realizadas algumas análises físico-químicas, cujos resultados se apresentam na Tabela 6.

Tabela 6 Propriedades físico químicas dos produtos **C1** e **C2**

| Parâmetros | Unidade | Especificações | Produto C1 | Produto C2 |
|--------------------------------|--------------------|----------------|------------|------------|
| Massa específica 20 °C | Kg/m ³ | 815 to 865 | 836 | 826 |
| Ponto de fulgor, min. | °C | 38 | 42 | 42 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C | mm ² /s | 2,0 to 5,0 | 3,83 | 2,4 |
| Ponto de congelamento | °C | ** | ND | ND |
| Número de cetano | - | 42 | 42 | 42 |
| Resíduo de carbono | % | 0,25 | 0,0334 | 0,0328 |
| Índice de acidez | mgKOH/g | -- | 86,2 | 36 |
| Corrosividade ao cobre | - | 1 | 1 | 1 |
| Teor de cinzas, max. | % | 0,01 | 0,004 | 0,003 |

ND - Não DETECTADO * NÃO APLICÁVEL ** varia de acordo com a localidade e período do ano.

Esta reação não produziu apenas hidrocarbonetos de cadeias menores, mas houve elevação significativa no índice de acidez para o produto **C1** quando comparado ao seu produto de origem. Tal observação se confirma na análise feita por FTIR (Figura 18) que apresentou aumento na absorbância da banda referente à ligação C=O de ácidos carboxílicos. Ao analisar a composição do resíduo **R1** e do resíduo **R2** (tabela 4), nota-se a presença de maior quantidade de ésteres no **R1** do que no **R2** e a presença do pico referente ao ácido nonanóico, e de acordo com os mecanismos citados da literatura, esta composição justifica a maior elevação do valor do índice de acidez do craqueado **C1**, originado do resíduo **R1**, e um menor valor desse parâmetro para o **C2**. Em relação aos valores de densidade e viscosidade é possível observar que comparados aos valores encontrados para os

resíduos **R1** e **R2**, tabela 4, houve uma redução significativa, adequando os valores de **C1** e **C2** dentro dos limites especificados para o óleo diesel de uso rodoviário. Os resultados das análises de resíduo de carbono e teor de cinzas apresentam valores de pelo menos uma dezena de unidade menor que os limites máximos estabelecidos, o que também era de se esperar, pois, os resíduos **R1** e **R2** já não apresentavam valores elevados nestas análises. E mesmo que o teste de corrosividade ao cobre não tenha apresentado valores fora dos limites especificados como indicativo de compostos corrosivos de enxofre, os teores elevados do índice de acidez, tornam o uso dos produtos **C1** e **C2** inviáveis para o uso direto em motores do ciclo diesel.

5.2.2 Hidrotratamento

Como os produtos da reação de craqueamento, **C1** e **C2** não atenderam algumas especificações de qualidade, foi necessário procurar alternativas para melhorar as suas propriedades, que foi feito inicialmente pelo hidrotratamento. Nesse processo, os produtos da reação anterior **C1** e **C2** foram reagidos com hidrogênio gasoso e pelas reações de hidrodessoxigenação e hidrogenação, produziram novas misturas chamadas, respectivamente, **F1** e **F2**. Na reação foi utilizado o catalisador de níquel molibdênio sulfetado suportado em alumina cedido pela Petrobrás e caracterizado em estudo desenvolvido no laboratório de materiais e combustíveis para a obtenção de hidrocarbonetos parafínicos a partir de óleos vegetais.³⁹ A escolha desse catalisador se deu em função de trabalhos da literatura apresentarem rendimentos consideráveis para as reações de conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos pelos processos de hidrogenação e hidrodessoxigenação, sejam originados de óleos vegetais ou substâncias fósseis.^{11,39}

A Figura 24 apresenta os espectros de FTIR dos combustíveis **F1**, **F2** e do **óleo diesel comercial**, que é vendido em blenda com o biodiesel. Ao comparar os três espectros, nota-se que a diferença evidente entre eles é a presença de éster no espectro do óleo diesel comercial, identificada nas bandas características entre 1740 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , e ausentes nos espectros dos combustíveis **F1** e **F2**, o que indica que a reação de desoxigenação alcançou o objetivo proposto.

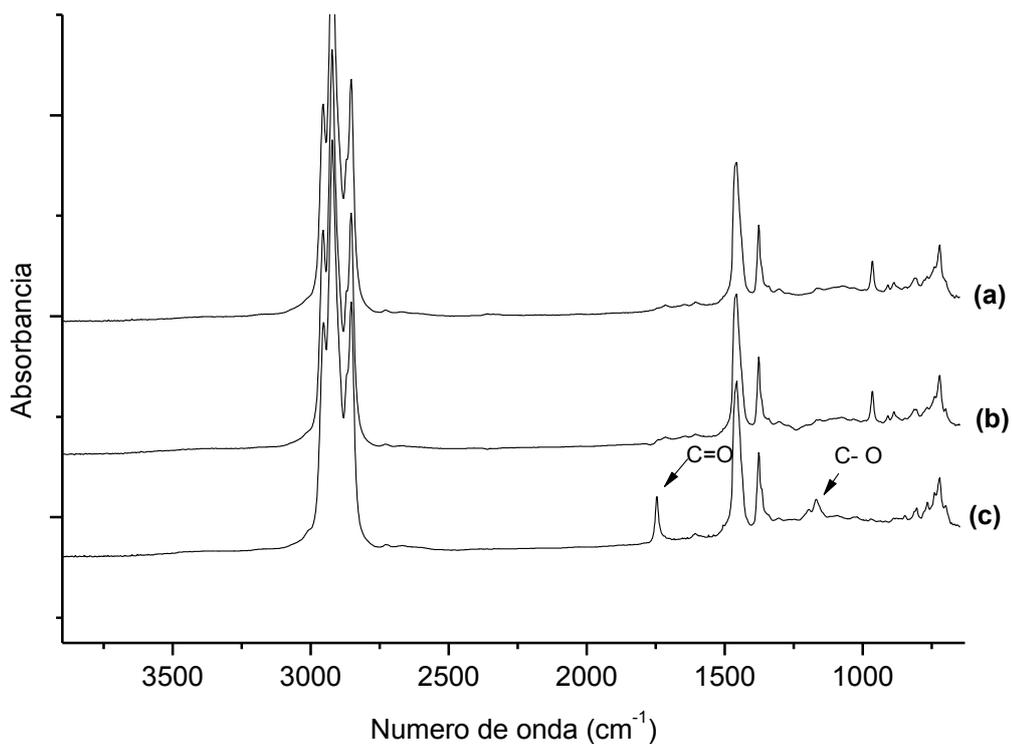


Figura24Espectro de infravermelho dos combustíveis (a) **F2**, (b) **F1** e (c) **óleo diesel comercial (B7)**

Os cromatogramas obtidos pela análise de GCMS dos produtos **F1** e **F2** e também do óleo diesel comercial estão apresentadas na Figura 25 e as composições químicas sugeridas apresentadas na Tabela 8. Ao comparar as três amostras, da mesma forma como nas análises de FTIR, é possível identificar o pico referente ao éster do biodiesel misturado ao óleo diesel comercialmente vendido, que está ausente nas amostras **F1** e **F2**. Além da ausência dos compostos oxigenados, cabe mencionar que, como identificado na Tabela 8, a maioria dos compostos presentes nas amostras **F1** e **F2** são hidrocarbonetos.

As análises de CHN apresentaram para o combustível **F1** 75,84% de carbono, 12,58% de hidrogênio e 0,96% de nitrogênio e para o combustível **F2** 77,66% de carbono, 11,83% de hidrogênio e 0,88% de nitrogênio. Esta composição sugere que estes foram, de fato, desoxigenados durante o HDT, e esta observação pode ser confirmada pelas análises de FTIR e GCMS

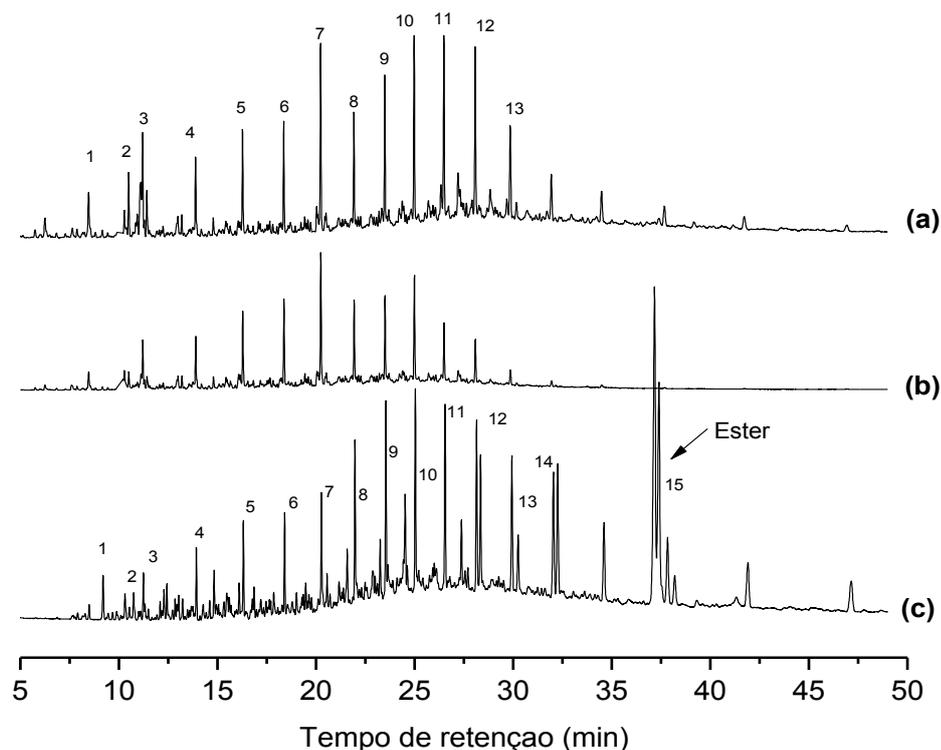


Figura25 Cromatograma dos combustíveis (a) **F1**, (b) **F2** e (c) **óleo diesel comercial (B7)**

As principais propriedades físico-químicas descritas na Resolução nº 50/2013 da ANP para óleo diesel foram determinadas para as amostras **F1** e **F2**, Conforme os resultados apresentados na Tabela 7. Ao analisar as temperaturas de destilação, observa-se que em 50 % e 85 % do volume recuperado em ambos os combustíveis **F1** e **F2** os valores estão acima dos limites máximos estabelecidos, o que poderia antecipar o processo de combustão e afetar a segurança no transporte e armazenamento do combustível. Porém, ao analisar os valores de número de cetano e ponto de fulgor para os dois combustíveis, nota-se que apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos e sendo assim, podemos afirmar que este combustível não apresenta riscos quanto à segurança e/ou antecipação do processo de combustão. Em relação ao valor de densidade inferior ao limite mínimo estabelecido para o resíduo **F1** ($807,6 \text{ Kg/m}^3$), é possível dizer que ao misturar este combustível, que é composto por hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel, ao biodiesel, esta propriedade deverá se ajustar dentro dos limites estabelecidos, pois o

biodiesel apresenta valores mais elevados para estas propriedades que o óleo diesel e a mistura dos dois resulta em valores menores que o do biodiesel e maiores que os do óleo diesel. A principal alteração foi no índice de acidez, que reduziu de 86,22 mgKOH/g (**C1**) para 3,36 mgKOH/g (**F1**) com rendimento de 96 %, e de 36 mgKOH/g (**C2**) para 2,32 mgKOH/g (**F2**) com rendimento de 93 %. Estes valores indicam que houve a remoção de compostos oxigenados e insaturações, conforme também observado por CGMS e FTIR, que o hidrotreatamento das amostras **C1 e C2**, produziu hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel e com propriedades semelhantes às do óleo diesel. Todos estes dados indicam que o HDT aplicado para o melhoramento dos produtos da reação de craqueamento **C1 e C2** para a obtenção de combustível semelhante ao óleo diesel do tipo A foi eficaz.

Tabela 7 Propriedades físico químicas das misturas **F1 e F2**, produzidos pelo processo HDT de **C1 e C2**.

| Parâmetros | Unidade | Especificações | Combustível | |
|--------------------------------|--------------------|----------------|-------------|--------|
| | | | F1 | F2 |
| Destilação 10 % vol, mín. | °C | -- | 190,1 | 181,6 |
| Destilação 50% vol | °C | 245 to 310 | 310 | 321,4 |
| Destilação 85 % vol, máx. | °C | 360 | 380,5 | 367,8 |
| Destilação 90 % vol | °C | - | 372,7 | 373,9 |
| Destilação 95 % vol | °C | - | 390 | 364,7 |
| Massa específica 20 °C | Kg/m ³ | 815 to 865 | 807,6 | 817 |
| Ponto de fulgor, min. | °C | 38 | 39 | 39 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C | mm ² /s | 2,0 to 5,0 | 3 | 2,69 |
| Ponto de congelamento, máx. | °C | ** | ND | ND |
| Número de cetano, mín. | - | 42 | 43 | 42 |
| Resíduo de carbono, máx. | % | 0,25 | 0,0334 | 0,0387 |
| Índice de acidez | mgKOH/g | -- | 3,36 | 2,32 |
| Corrosividade ao cobre | - | 1 | 1 | 1 |
| Teor de cinzas, máx. | % | 0,01 | 0,005 | 0,004 |

ND - Não DETECTADO * NÃO APLICÁVEL ** varia de acordo com a localidade e período do ano.

Tabela 8 Composição química determinada com GCMS das amostras **F1**, **F2** e do **óleo diesel comercial**.

| Combustível F1 | | | | | Combustível F2 | | | | | Óleo diesel comercial | | | | |
|----------------|--------|---------------------------------|-----|-----------------|----------------|--------|---------------------------------|-----|-----------------|-----------------------|--------|--|-----|----------------------------------|
| Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura | Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura | Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura |
| 1 | 8.400 | C ₇ H ₁₆ | 100 | Heptano | 1 | 8.392 | C ₇ H ₁₆ | 100 | Heptano | 1 | 9.133 | C ₇ H ₁₄ | 98 | Heptano |
| 2 | 10.217 | C ₈ H ₁₈ | 114 | 2-Metil heptano | 2 | 10.442 | C ₈ H ₁₈ | 114 | 2-Metil heptano | 2 | 11.158 | C ₈ H ₁₈ | 114 | Octano |
| 3 | 11.158 | C ₈ H ₁₈ | 114 | 2 - Octeno | 3 | 11.158 | C ₈ H ₁₈ | 114 | Octano | 3 | 13.875 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano |
| 4 | 11.250 | C ₈ H ₂₀ | 116 | Octano | 4 | 13.842 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano | 4 | 16.627 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano |
| 5 | 13.833 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano | 5 | 16.225 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano | 5 | 18.350 | C ₁₂ H ₂₄ | 168 | 1-Undeceno, 4-metil |
| 6 | 16.217 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano | 6 | 18.317 | C ₁₁ H ₂₄ | 156 | Undecano | 6 | 20.208 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano |
| 7 | 18.308 | C ₁₁ H ₂₄ | 156 | Undecano | 7 | 20.175 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano | 7 | 21.917 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano |
| 8 | 21.858 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano | 8 | 21.875 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano | 8 | 23.483 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano |
| 9 | 23.433 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano | 9 | 23.442 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano | 9 | 24.975 | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | Pentadecano |
| 10 | 24.917 | C ₁₅ H ₃₂ | 210 | Pentadecano | 10 | 24.917 | C ₁₅ H ₃₂ | 210 | Pentadecano | 10 | 26.483 | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | Hexadecano |
| 11 | 26.425 | C ₁₆ H ₃₄ | 256 | Hexadecano | 11 | 26.425 | C ₁₆ H ₃₄ | 256 | Hexadecano | 11 | 28.083 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Heptadecano |
| 12 | 28.000 | C ₁₇ H ₃₆ | 252 | Heptadecano | 12 | 28.000 | C ₁₇ H ₃₆ | 252 | Heptadecano | 12 | 28.267 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 2,6,10 Trimetil tetradecano |
| 13 | 29.763 | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | Octadecano | 13 | 29.808 | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | Octadecano | 13 | 29.850 | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | Octadecano |
| | | | | | | | | | | 14 | 31.950 | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | Nonadecano |
| | | | | | | | | | | 15 | 36.983 | C ₁₉ H ₃₄ O ₂ | 294 | Metil éster de ác. Octadecenóico |

5.2.3 Esterificação

Devido à presença de quantidades significativas de compostos ácidos nos produtos **C1** e **C2**, foram realizadas as reações de esterificação por catálise heterogênea, a escolha do catalisador, deu – se em função de ótimos resultados produzidos na conversão de ácidos carboxílicos em éster em estudos feitos com o uso de alumina como catalisador^{41,45} com o intuito de produzir um combustível semelhante ao óleo diesel do tipo B, que segundo a resolução número 50 da ANP, é uma mistura de hidrocarbonetos (óleo diesel do tipo A) e alquil ésteres de ácidos carboxílicos (biodiesel).

A reação de esterificação foi realizada nos produtos **C1** e **C2** e resultaram nos produtos chamados de blendas **B1** e **B2**. A Figura 26 apresenta os espectros de FTIR das amostras, onde é possível comparar as blendas **B1** e **B2** com o óleo diesel

comercial, que é o B7. Os três espectros apresentam semelhança, principalmente, quando comparamos a banda referente à ligação C=O de ésteres, que se apresentam em 1740 cm^{-1} . Comparando os espectros de FTIR das blendas **B1** e **B2** (Figura 26) com as misturas **C1** e **C2** (Figuras 18 e 19), nota-se que houve uma redução significativa da banda referente à ligação C=O característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} e um aumento da banda característica de ésteres em 1740 cm^{-1} .

As observações feitas nos espectros da Figura 26 se confirmam quando são realizadas as análises físico químicas, descritas na Tabela 9, pois há a redução dos valores do índice de acidez de $86,22\text{ mgKOH/g}$ (**C1**) para $3,51\text{ mgKOH/g}$ apresentando um rendimento de 96 % para a conversão dos compostos ácidos em alquil éster (**B1**) e de 36 mgKOH/g (**C2**) para $4,02\text{ mgKOH/g}$ (**B2**) com rendimento de 89 %.

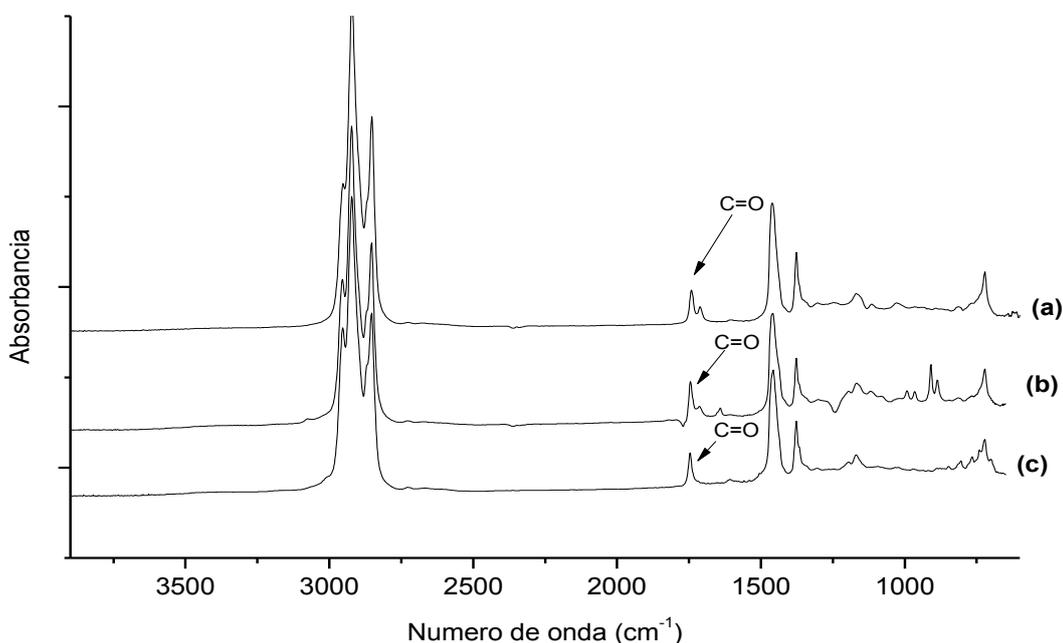


Figura 26 Espectro de infravermelho das Blendas (a) **B1**, (b) **B2** e do (c) óleo diesel comercial (**B7**)

Foi realizada, também, a caracterização das blendas **B1** e **B2** por GCMS, e os cromatogramas estão apresentados na Figura 27 e a identificação da composição sugerida apresenta-se na Tabela 9. Ao comparar a composição das Blendas **B1** e

B2 com as misturas **C1** e **C2** (Tabela 5) é possível afirmar que há o surgimento de picos relacionados a ésteres metílicos e o desaparecimento dos seus respectivos ácidos graxos, o que já era esperado, uma vez que as análises de FTIR e do índice de acidez indicavam o êxito da reação de esterificação.

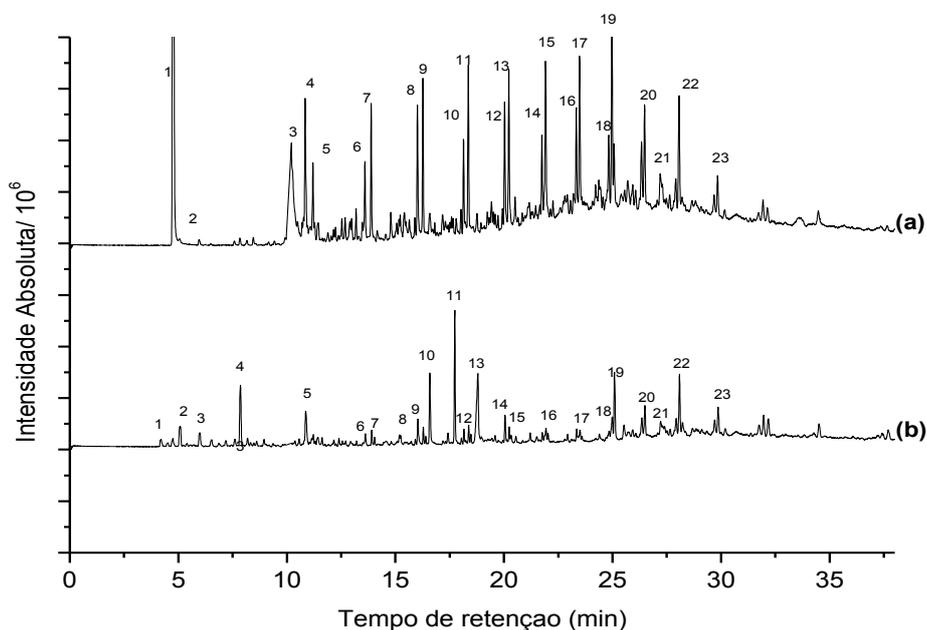


Figura 27Cromatograma CGMS dos produtos esterificados (a) Blenda **B1** e (b) Blenda **B2**

Em relação às propriedades físico químicas, apresentadas na Tabela 10, nota-se que da mesma forma que nos produtos do HDT, os valores para os volumes recuperados em 50 % e 85 % ficaram acima dos limites estabelecidos. Da mesma forma, quando analisados as propriedades de ponto de fulgor e número de cetano, nota-se que para ambos os produtos **B1** e **B2**, encontram-se dentro dos limites, o que nos permite sugerir que o combustível não apresenta riscos quanto à combustão antecipada e, portanto a segurança e a economia do combustível, podendo ser utilizado sem maiores problemas em motores do ciclo diesel. Em relação à viscosidade e densidade é possível notar que para as blends **B1** e **B2**, os valores mesmo dentro dos limites apresentaram alteração em relação aos produtos do HDT **F1** e **F2**, a alteração se deve a presença dos compostos oxigenados, que produzem mais interações intermoleculares aumentando os valores destas duas propriedades. É importante destacar que este combustível apresentou valores de

resíduo de carbono e teor de cinzas bem abaixo dos limites estabelecidos o que nos permite afirmar que o seu uso em motores não acarretará em problemas como depósitos de coque em partes do motor e nem entupimento de bicos e válvulas e que se trata de combustível de boa qualidade, mesmo sendo produzido a partir de resíduo industrial.

Tabela 9 Composição química dos produtos esterificados **B1** e **B2** determinada por GCMS.

| Blenda B1 | | | | | Blenda B2 | | | | |
|-----------|--------|--|-----|-----------------------------------|-----------|--------|--|-----|----------------------------------|
| Ponto | T.R | FM | MM | Nomenclatura | Ponto | T.R. | FM | MM | Nomenclatura |
| 1 | 5.000 | C ₃ H ₆ O ₂ | 74 | Metil ester de ác. acetico | 1 | 4.675 | C ₄ H ₈ O ₂ | 88 | Metil éster de ác. Formico |
| 2 | 5.917 | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 90 | Dimetóxietano | 2 | 10.800 | C ₈ H ₁₈ | 112 | 2 –Etil Hexenona |
| 3 | 6.433 | C ₄ H ₈ O ₂ | 88 | Metil éster de ác. Formico | 3 | 11.150 | C ₈ H ₁₈ | 114 | Octano |
| 4 | 7.783 | C ₅ H ₁₂ O ₂ | 104 | Dimetoxipropano | 4 | 13.542 | C ₉ H ₁₆ O | 140 | Trans-2-nonenal |
| 5 | 10.817 | C ₈ H ₁₆ | 110 | Octeno | 5 | 13.883 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano |
| 6 | 13.850 | C ₉ H ₂₀ | 128 | Nonano | 6 | 15.958 | C ₁₀ H ₂₀ | 140 | Deceno |
| 7 | 13.992 | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 130 | Metil éster do ác. hexanoico | 7 | 16.200 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano |
| 8 | 15.975 | C ₁₀ H ₂₀ | 140 | Deceno | 8 | 18.083 | C ₁₁ H ₂₂ | 154 | Undeceno |
| 9 | 16.233 | C ₁₀ H ₂₂ | 142 | Decano | 9 | 18.650 | C ₁₁ H ₂₄ | 158 | Undecano |
| 10 | 16.450 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | Metil ester do ác. Heptanoico | 10 | 18.833 | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 158 | Metil éster do ác. Octanóico |
| 11 | 16.525 | C ₈ H ₁₈ O | 128 | Etilhexanol | 11 | 19.975 | C ₁₂ H ₂₄ | 168 | 1-Dodeceno |
| 12 | 18.108 | C ₁₁ H ₂₂ | 154 | Undecene | 12 | 20.158 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano |
| 13 | 18.417 | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 158 | Metil éster do ácido octanóico | 13 | 21.692 | C ₁₃ H ₂₆ | 182 | Trideceno |
| 14 | 18.650 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198 | Éster metílico do ác. Undecenóico | 14 | 21.867 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano |
| 15 | 19.992 | C ₁₂ H ₂₄ | 168 | 1-Dodeceno | 15 | 23.275 | C ₁₄ H ₂₈ | 196 | Tetradeceno |
| 16 | 20.183 | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | Dodecano | 16 | 23.425 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | Tetradecano |
| 17 | 20.442 | C ₁₀ H ₂₀ O | 156 | Decanal | 17 | 24,767 | C ₁₅ H ₃₀ | 200 | Pentadeceno |
| 18 | 20.483 | C ₁₁ H ₂₂ O | 170 | Trans 2- decanol | 18 | 24.908 | C ₁₅ H ₃₂ | 210 | Pentadecano |
| 19 | 21.717 | C ₁₃ H ₂₆ | 182 | Trideceno | 19 | 25.025 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270 | Metil éster de ác. Hexadecanóico |
| 20 | 21.900 | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | Tridecano | 20 | 26.275 | C ₁₆ H ₃₂ | 212 | 1-Hexadeceno |
| 21 | 25.033 | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | 186 | Metil éster do ác. I decanoico | 21 | 26.408 | C ₁₆ H ₃₄ | 256 | Hexadecano |
| 22 | 26.275 | C ₁₆ H ₃₂ | 224 | Hexadeceno | 22 | 27.850 | C ₁₇ H ₃₄ | 238 | Octadeceno |
| 23 | 26.417 | C ₁₆ H ₃₄ | 256 | Hexadecano | 23 | 28,000 | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | Octadecano |
| | | | | | 24 | 29.608 | C ₁₉ H ₃₈ | 266 | Nonadeceno |

Tabela 10 Propriedades físico químicas das blendas **B1** e **B2**

| Parâmetros | Unidade | Especificações | Combustível | |
|--------------------------------|--------------------|----------------|-------------|-------|
| | | | B1 | B2 |
| Destilação 10 % vol, mín. | °C | -- | 182 | 186,3 |
| Destilação 50% vol | °C | 245 to 310 | 321 | 327,5 |
| Destilação 85 % vol, máx. | °C | 360 | 374 | 374,4 |
| Destilação 90 % vol | °C | - | 375 | 380,5 |
| Destilação 95 % vol | °C | - | 390 | 372,7 |
| Massa específica 20 °C | Kg/m ³ | 815 to 865 | 816 | 820,3 |
| Ponto de fulgor, min. | °C | 38 | 42 | 44 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C | mm ² /s | 2,0 to 5,0 | 4,1 | 4,84 |
| Ponto de congelamento | °C | ** | ND | ND |
| Número de cetano, mín. | - | 42 | 42 | 43 |
| Resíduo de carbono, máx. | % | 0,25 | 0,039 | 0,039 |
| Índice de acidez | mgKOH/g | -- | 3,51 | 4,02 |
| Corrosividade ao cobre | - | 1 | 1 | 1 |
| Teor de cinzas, máx. | % | 0,01 | 0,003 | 0,001 |

ND - Não DETECTADO * NÃO APLICÁVEL ** varia de acordo com a localidade e período do ano.

5.3 Produção de graxas lubrificantes

Com a finalidade de propor alternativas de destinação mais nobres para estes resíduos, além da obtenção de combustíveis, desenvolveu-se a síntese de graxa lubrificante de lítio. A escolha do sabão de lítio se deu em função de testes feitos com outros metais, como cálcio, potássio, sódio e alumínio, porém estes dispersantes formaram sistemas bifásicos e instáveis em temperaturas superiores a 40 °C. O sabão de metal que se apresentou com melhor consistência e mais estável a temperaturas acima de 40 °C e 50°C, foi o de lítio, portanto ele foi utilizado como o agente dispersante.

Foi produzido o sabão de lítio como agente dispersante e utilizado o resíduo oleoso como óleo base. Após testes em proporções com o óleo base e o agente dispersante, definiram-se as proporções 1:1 e 1:1,5 de dispersante e óleo base respectivamente. Estas proporções foram definidas após testes feitos com proporções de dispersantes e óleo base menores, porém o material lubrificante não atingiu a consistência de sólido ou semi sólido, permanecendo no estado líquido.

Os testes de classificação das graxas foram realizados em laboratório da ANP, em equipamentos calibrados e com metodologias validadas. Além dos testes feitos com o óleo base apresentados na Tabela 4, foram executados os testes de

penetração em cone e do ponto de gota, cujos resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Propriedades físico químicas da graxa lubrificante produzida com os resíduos **R1** e **R2**.

| CARACTERÍSTICA | Resíduo F1 | | Resíduo F2 | | Metodo |
|-----------------------------|------------|--------|------------|--------|--------|
| | 1:1 | 1: 1.5 | 1:1 | 1: 1.5 | |
| Proporção | 1:1 | 1: 1.5 | 1:1 | 1: 1.5 | - |
| Teste de penetração a 25 °C | 376.0 | 281 | 324.0 | 310.0 | D217 |
| Ponto de gota (°C) | 175.0 | 128.5 | 139.0 | 155.0 | D566 |

Para o resíduo **R1**, na proporção 1:1, a graxa foi classificada com grau NLGI 0, uma graxa macia, e na proporção 1:1,5 foi classificada com grau NLGI 2, muito macia. Para o Resíduo **R2** a graxa produzida na proporção 1:1 foi classificada no grau NLGI 1, uma graxa macia e na proporção 1:1,5 classificou-se como grau NLGI 1, também macia. Para os testes do ponto de gota, as graxas foram classificadas como resistentes a altas temperaturas, pois passaram do estado sólido ao líquido em temperatura superior a 120 °C, independente das proporções entre os componentes da formulação ou da origem dos resíduos.

Os resultados apresentados na Tabela 11, são suficientes para sugerir que a graxa possa ser utilizada em maquinários que trabalhem em temperatura máxima de 175°C, podendo até mesmo ser aplicada no próprio maquinário da estamperia das fábricas de latas de alumínio em substituição as comercialmente utilizadas, que também são graxas de lítio. Além disso, os resultados da classificação NLGI e do Ponto de gota, viabilizam a aplicação delas não só na estamperia, mas em quaisquer peças ou equipamentos que venham a trabalhar com esta faixa especificada no teste.

5.4 Atividade microbiana

Por se tratar de reaproveitamento de resíduos, havia uma preocupação de que os combustíveis pudessem proliferar micro-organismos comuns do ar e solo, já que a mistura do biodiesel ao óleo diesel comercial propicia um aumento na proliferação quando estocado, principalmente pelo aumento dos compostos oxigenados.

A maioria das indústrias metal/mecânica tem em seus processos tanques de soluções e emulsões lubrificantes que utilizam aditivos, agentes biocidas, para evitar o crescimento de micro-organismos. O uso destas substâncias confere uma especificidade e uma vantagem para o reaproveitamento dos resíduos na produção de combustível. É possível pressupor que o resíduo apresente em sua composição moléculas das substâncias biocidas utilizadas no processo industrial e que estas se mantenham presentes nas misturas **C1, C2, B1, B2, F1 e F2**. Sendo assim, para confirmar esta especificidade, foi realizado o estudo da atividade biocida em todos os produtos obtidos e como padrão de 100 % de atividade biocida, utilizou – se uma amostra do biocida comercialmente utilizada nas fábricas de latas de alumínio, que foi gentilmente cedida pelas indústrias.

Todos os combustíveis foram testados no mínimo em triplicata, para ação biocida de fungos e bactérias comumente encontrados no combustível comercial, a partir de um teste microbiológico, o teste de difusão em ágar como descrito na metodologia, os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 12.

Todas as amostras analisadas apresentaram uma eficiente ação biocida. Deve-se salientar que, para ser ativo no teste de difusão em ágar, o halo de inibição deve ser maior que 10 mm. Mas, pode-se perceber que as misturas obtidas por HDT (compostos hidrogenados) possuem uma atividade biocida menor que as demais, o que pode ser explicado pela desativação das moléculas de biocida presentes nos resíduos oleosos, o que provavelmente reduziu os heteroátomos responsáveis pela ação antimicrobiana dos compostos. Outro resultado que merece destaque é a melhor atividade antifúngica do que antibacteriana de todas as misturas obtidas. De fato, as amostras mostraram melhores resultados para a inibição do crescimento de fungos, lembrando que esses fungos são filamentosos do gênero *Aspergillus* e *Fusarium*. Esse resultado é de extrema importância uma vez que são os fungos filamentosos (*Aspergillus* e *Fusarium*) os maiores causadores de problemas relacionados à contaminação de combustíveis, e os que geram maior prejuízo em máquinas devido à formação dos filamentos e de biofilmes.⁶⁷

Tabela 12 Teste de difusão em ágar para determinação de atividade Biocida das misturas obtidas neste trabalho (**C1** e **C2**, **B1** e **B2** e **F1** e **F2**).

| Amostras | Fungos halo de inibição (mm) | | Bactérias (mm) halo de inibição halo de inibição (mm) | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| | <i>Fusarium solani</i> | <i>Aspergillus niger</i> | <i>Acinetobacter sp.</i> | <i>Bacillus subtilis</i> |
| Residuo R2 | 33,20 | 50,00 | 55,00 | 30,50 |
| Combustível F2 | 22,00 | 30,00 | 23,50 | 20,00 |
| Blenda B2 | 22,33 | 24,20 | 12,20 | 12,50 |
| Craqueado C2 | 38,00 | 35,50 | 50,50 | 56,00 |
| Combustível F1 | 20,50 | 25,00 | 13,33 | 10,00 |
| Blenda B1 | 24,00 | 28,50 | 12,60 | 14,33 |
| Craqueado C1 | 36,00 | 33,33 | 55,00 | 56,50 |
| Residuo R1 | 39,00 | 32,50 | 60,00 | 58,00 |
| Óleo Diesel | - | - | - | - |

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A partir de resíduo oleoso de fábricas de alumínio foi possível produzir misturas de hidrocarbonetos que atendem as especificações do combustível diesel e de graxas lubrificantes. Ou seja, este trabalho mostrou que é possível transformar um passivo ambiental em produtos com valor agregado.

As graxas lubrificantes de lítio obtidas são resistentes à altas temperaturas. Além disso, a caracterização das propriedades físico-químicas das mesmas mostrou que é um produto com propriedades que permitem sua utilização nas próprias fábricas de latas, pois apresentam classificação similar as graxas comerciais utilizadas no maquinário do processo.

Por outro lado, foi possível obter misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados por craqueamento térmico dos resíduos oleosos. O tratamento posterior por hidrocraqueamento catalítico ou esterificação permitiu obter as misturas que atendem às especificações da ANP para óleo diesel A e B, respectivamente. Além disso, as misturas obtidas têm o diferencial de inibir o crescimento microbiano durante a sua estocagem, provavelmente pela presença de moléculas com atividade biocida no resíduo.

Como perspectivas para este trabalho, propõe-se o escalonamento dos processos obtidos. O desenvolvimento de uma unidade piloto com os processos de craqueamento térmico, hidrotreamento e esterificação, permitirá obter as misturas que mimetizam o óleo diesel A e B e, assim, realizar uma avaliação da performance destas misturas em motores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14001. Sistemas de gestão ambiental** – especificação e diretrizes para uso. Rio de Janeiro
2. CONAMA, Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; **dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais**, publicado no DOU em 22/11/2002. Brasília-DF.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004. Normas técnicas Brasileiras para classificação de resíduos sólidos**. Brasília – DF.
4. BRASIL, Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional sobre resíduos sólidos**. Brasília, DF.
5. DASH, A., KUMAR, S. & SINGH, R.K. **Thermolysis of Medical Waste (Waste Syringe) to Liquid Fuel Using Semi Batch Reactor**. Waste Biomass Valor (2015) 6, 507.
6. SANTOS, A.L.F., MARTINS, D.U., IHA, O.K., RIBEIRO, R.A.M., QUIRINO, R.L., SUAREZ, P.A.Z.: **Agro-industrial residues as lowprice feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking**. Biores. Tech. 101, 6157–6162 (2010)
7. RODRIGUES, J.P., JACINTO, M. J., OLIVEIRA, H.L., FALCÃO, Y.H.O., SUAREZ, P. A. Z., ROSSI, L. M.: **Comparing Thermal-Cracking and Catalytic Hydrocracking in the Presence of Rh and Ru Catalysts to Produce Liquid Hydrocarbons from Vegetable Oils**; J. Braz. Chem. Soc. 25, 2364-2369, 2014.
8. QUIRINO, R. L., TAVARES, A. P., PERES, A. C., RUBIM, J. C., SUAREZ, P.A.Z.: **Studying the Influence of Alumina Catalysts Doped with Tin and Zinc Oxides in the Soybean Oil Pyrolysis Reaction**; J Am Oil Chem Soc 86 167–172 (2009).
9. DASH, A., SACHIN,K., SING, R. K., **Thermolysis of medical waste (waste serynge) to líquido fuel using semi batch reactor**. Waste Biomass Valor. 6, pg. 507-514, 2015.
10. CHEN, J. C., **Diesel-like fuel production from catalytic cracking and esterification of waste oil**. Journal of renewable and sustainable Energy. Vol 5, 2013.

11. JUNMING X. J. J., **Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reactor.** Energy&Fuels , 255-261, 2013.
12. TOBAA, M. Y. A.: **Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts.** Catalysis Today 164, 533-537, 2011.
13. TAN S. S., **Formulation of grease from industrial waste.** <http://umpir.ump.edu.my/9245/1/cd8524.pdf>. Acessado em 20 de janeiro de 2017.
14. PASZCOWSKI. M., OLSTYNSKA-JANUS, S., **Research on the kinetics of the lithium grease thixotropic microstructure reconstruction.** World Tribology Congress, Italy, Sep. 2013.
15. ANTUNES, S.A., LANZA, M., HENSE, h., **Rheological properties of rice bran (*Oryza sativa* L.) oils processing and soapstock distillation residue.** Ind. Crops.Prod. 46, 111-116, 2013.
16. BRASIL, Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981. **Política Nacional do Meio Ambiente.** Brasília, DF.
17. BRASIL, Constituição(1988).**Constituição da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. 292 p.Brasil.
18. SOUZA, José de., PARISSOTTO, C., KRUMENAUER, G. L., SILVA, R. M. DA., **Aplicação de análise e solução de problemas para redução de avarias com movimentação de latas vazias em uma indústria de bebidas.** Revista Espácios Digital. Vol. 35, p.6, 2014.
19. HOSFORD, W. F., CADDELE, R. M. **Metal forming: Mechanics and metallurgy.**Prentice Hall. USA 1993.
20. **Produção sustentável e as fábricas de latas de alumínio.** Disponível em: <<http://www.abralatas.org.br/#meioambiente>>. Acesso em 5 de abril de 2018.
21. HOSFORD, W. F., DUNCAN, J., **The aluminum beverage can.** *Scientific America*,p. 48-53, september, 1994.
22. FOLLE, L. F.; Netto, S.E.;Schaeffer, L. **Analysis of the manufacturing process of beverage cans using aluminum alloy** – journal of materials processing thecnology 205, 2008. p. 347-352.
23. PENTEADO, E. **Fabricação de latas de alumínio pelo processo de drawing ironing.** In: V CONFERÊNCIA NACIONAL DE CONFORMAÇÃO DE CHAPAS. Gramado, RS: Gráfica e Editora Brasil, 2002. p. 183-208

24. CINCINNATI., **INDUSTRIAL MACHINERY.** Disponível em: <<http://www.canwash.com/can-washers/>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2018.
25. MELO, K.A. de A., **Operação de Estação de Tratamento de Efluente líquido. Processo físico químico.** Disponível em: <www.crq4.org.br>. Acesso em 5 de abril de 2018.
26. CARRETEIRO, B.: **Lubrificantes e lubrificação.** Interciência, Rio de Janeiro, 2006.
27. **AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.** Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 5 de abril de 2018.
28. RESOLUÇÃO ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. **Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário.** Diário oficial da República do Brasil. Brasília, DF,. 2010
29. BRASIL, Lei 11.097 de 03 de janeiro de 2005. **Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** Brasília, DF.
30. BIODIESELBR **A Indústria de Biodiesel no Brasil 2004-2009** Grupo BiodieselBR. – Curitiba 2010.
31. KNOTHE. G, Gerpen. V.J., Krahl. J., Ramos.P. L.; Tradução. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Edgar Blucher, 2006. The Biodiesel Handbook.
32. MINISTÉRIO DA CIENCIA E TECNOLOGIA. **Testes e Ensaios para validação do uso da mistura biodiesel B5 em motores e veículos.** Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009.
33. BRASIL, Lei 13.263 de 23 de março de 2016. **Percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.** Brasília, DF.
34. GAUTO, M., **Química Industrial.** Porto Alegre: Bookman. 2013
35. ARANDA, D,. Acesso em 15 de Janeiro de 2016, disponível em O Globo: **<http://www.biodieselbr.com/blog/donato/2009/diesel-renovavel/>**
36. RODRIGUES, J.P., JACINTO, M. J., OLIVEIRA, H.L., FALCÃO, Y.H.O., SUAREZ, P. A. Z., ROSSI, L. M.: **Comparing Thermal-Cracking and Catalytic Hydrocracking in the Presence of Rh and Ru Catalysts to Produce Liquid Hydrocarbons from Vegetable Oils;** J. Braz. Chem. Soc. 25, p.2364-2369, 2014.

37. COSTA, P. D. **Green Car Congress**. Acesso em 15 de janeiro de 2016, disponível em http://www.greencarcongress.com/2006/05/petrobras_devel.html
38. SILVA, R. M.C.F., **Cinética e modelagem do reator de HDT**. Campinas. 1995.
39. QUIRINO, R. L., **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com ZrO₂ e TiO₂ no craqueamento do óleo de soja**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2006.
40. JÚNIOR, A.M.: **Reações de hidroxigenação aplicadas a produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2017.
41. MARTINS, G.B., Mello, V.M., Suarez, P.A.Z.: **Processos térmicos em óleos e gorduras**. Revista Virtual de Química. 5, p.16 – 25. 2013.
42. SUAREZ, P.A.Z., LIRA, H.N.F., RODRIGUES, C.G.V., OLIVEIRA, R.S., **Parâmetros Físico Químicos para os processos de produção do Biodiesel**. Brasília, p.31-48 (2015). CNPq.
43. RESOLUÇÃO 45 ANP de 26 de agosto de 2014. **Dispõe sobre a classificação do biodiesel contida no regulamento técnico e as obrigações no controle de qualidade no território nacional**. Brasília, DF.
44. SUAREZ, P.A.Z., MOSER, B., SHARMA, B., ERHAN, S., **Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel**. Fuel 88. p. 1143-1147, 2009.
45. POUSA, G.A., MELLO, V.M., PEREIRA, M. S.C., DIAS, I.M., SUAREZ, P.A.Z.; **Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil**. Fuel Processing Technology, vol.92 p. 56-57, 2011.
46. MELQUIZEDEQUE B. Alves, Fernando C. M. Medeiros, and Paulo A. Z. Suarez, **Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production** - Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, p.7176–7182
47. SALVATORE J. **Rand Significance of tests for Petroleum Products 8th edition**. ASTM International.2010.
48. ASTM – American Standard for test and materials. ASTM D6371 - **Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels**. Book of ASTM standards.

49. ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D189 - **Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products**. Book of ASTM standards.
50. **ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D4737 - Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation**. Book of ASTM standards.
51. ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D130 - **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test**. Book of ASTM standards.
52. ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D93 - **Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester**. Book of ASTM standards.
53. ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D482 - **Standard Test Method for Ash from Petroleum Products**. Book of ASTM standards.
54. ASTM – American Standard for test and materials – ASTM D86 - **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure**. Book of ASTM standards.
55. NEIHOF, R., & May, M.. **Microbial and Particulate Contamination in Fuel Tanks on Naval Ships**. International Biodeterioration Bulletin Vol. 19 , p. 59-68,1983.
56. BORSATO, D., **Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel**, Acta Scientiarum Technology vol. 32, p.187-192, 2010.
57. GAYLARDE, C.C., **Microbial Contamination of Stored Hydrocarbon Fuels and its Control**,Revista de Microbiologia vol. 301-10,1999.
58. RIOS, J. L., **Journal of Ethnopharmacology**. p. 23, 1988.
59. BANNISTER, K. **Lubrication for industry**. New York, USA: Hardcover Industrial Press Incorporation. 1996.
60. CARVALHO N., **Lubrificação – notas de aula. Gerência de manutenção industrial**. Ecovisão-unis, 2008.
61. TRECENTI. **Coleta e rerrefino, práticas sustentáveis. Caderno de Sustentabilidade** . TN petróleo. 2009

62. RESOLUÇÃO ANP Nº 22 de 02 de julho de 2010. **Regulamenta as especificações** de graxas e óleos lubrificantes destinados ao uso veicular e industrial. Brasília, DF,
63. IPIRANGA., **Manual da companhia brasileira de petróleo. Sistemas de Lubrificação e lubrificantes.** 2ª edição. Volume 2. 2010.
64. **Coleção de Microrganismos de Referência em Vigilância Sanitária - CMRVS**, FIOCRUZ-INCQS, Rio de Janeiro, RJ.
65. RAMALHO, H. F., FERREIRA, K. M. C., MACHADO, P. M. A., SILVA, T. B. RANGEL, E.T., PRAUCHNER, M. J., SUAREZ, P.A.Z.: **Production of Additives with Antimicrobial Activity via Tandem Hydroformylation-amine Condensation of Soybean FAME Using an Ionic Liquid-Based Biphasic Catalytic System**; J. Braz. Chem. Soc. 27, p.321-333. 2016.
66. PARSHALL, W. G., **Homogeneous catalysis; the applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes.** Editora, Wiley interscience. Canada, 1992.
67. MELLO, V. M., OLIVEIRA, G. V., MANDARINO, J. M. G., CARRÃO-PANIZZI, M. C., SUAREZ, P. A. Z.: **New metal catalysts active for thermal polymerization of vegetable oils.** Industrial Crops and Products 43, p.56-60, 2013.
68. HARDING, M.W., MARQUES, L.L.R., HOWARD, R.J., OLSON, M.E. 2009. **Can filamentous fungi form biofilms.** Trends in Microbiology. 17:p. 475-480.