



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GUILHERME SILVA COSTA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS OBTIDO A PARTIR DO
MATERIAL RESIDUAL GERADO NA ETAPA DE DESTILAÇÃO DO PLO**

MARABÁ

2014

GUILHERME SILVA COSTA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS OBTIDO A PARTIR DO
MATERIAL RESIDUAL GERADO NA ETAPA DE DESTILAÇÃO DO PLO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
em cumprimento as exigências para obtenção
do grau de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Orientador:

Profº. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota.

MARABÁ
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Costa, Guilherme Silva

Estudo da obtenção de ligantes asfálticos obtido a partir do material residual gerado na etapa de destilação do PLO / Guilherme Silva Costa; orientador, Silvio Alex Pereira da Mota. — 2014.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2014.

1. Resíduos agrícolas. 2. Resíduos orgânicos. 3. Plantas oleaginosas. 4. Asfalto. I. Mota, Silvio Alex Pereira da, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 628.746

GUILHERME SILVA COSTA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS OBTIDO A PARTIR DO
MATERIAL RESIDUAL GERADO NA ETAPA DE DESTILAÇÃO DO PLO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 19/12/2014

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Prof^ª Dr. Eng. Dyenny Ellen Lima Lhamas
(FEMMA – IGE – UNIFESSPA – Membro)

Doutoranda Andreia de Andrade Mancio Mota
(PRODERNA – ITEC – UFPA – Membro)

A Juliana, amor da minha vida, esposa amada, amiga, conselheira e companheira. Sem o teu encorajamento a caminhada teria sido mais difícil.

AGRADECIMENTOS

A Deus, porque tudo é dele, para Ele e por Ele.

À minha mãe, Sônia Ricardina Silva Costa, que sempre me apoiou e incentivou a continuar lutando para alcançar meus objetivos.

Ao meu avô (in memoriam), Roque de Souza Coelho e Silva, que foi meu maior exemplo como ser humano e que sem seus conselhos eu jamais teria conseguido chegar até aqui.

À minha avó, Enedina Corrêa e Silva, por acreditar que eu era capaz de chegar até aqui.

À minha tia Lucélia e primas Lanuzia e Letícia por me motivarem a ser sempre melhor.

Ao meu cunhado Alan Renne Alexandrino Lima e sua esposa Joanne Gomes de Lima Alexandrino que são inspiração para mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota, pela orientação precisa sem o cerceamento da liberdade criativa do autor deste estudo.

Aos meus professores do curso de Engenharia de Materiais, que me desafiaram a cada vez buscar mais conhecimento relacionado ao curso e para a vida.

Aos meus colegas do curso pelo companheirismo e amizade de todos estes anos.

Aos meus companheiros de empreitada, Torben e Renan, pelas contribuições fundamentais em relação ao desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao mestre Marcelo Santos pelo apoio, incentivo e troca de informações no momento da realização das primeiras amostras no campo da UFPA em Belém.

À CONSTRUFOX por ter cedido o laboratório para que eu pudesse realizar os ensaios necessários para caracterização do material.

Aos colaboradores da CONSTRUFOX, em especial a Rafaela e Moisés. Rafaela por ter sido o elo que eu precisava para conseguir a permissão para realizar os ensaios e o Moisés, laboratorista, que me auxiliou durante todo período que necessitei estar naquele estabelecimento.

Enfim, a todos que direta e indiretamente me apoiaram e contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Muito Obrigado!

“A base de toda sustentabilidade é o desenvolvimento humano que deve contemplar um melhor relacionamento do homem com os semelhantes e a Natureza”

Nagib Anderáos Neto

RESUMO

A utilização de matérias primas oleaginosas vegetais visando à contribuição para a diminuição da emissão de substâncias poluentes ao meio ambiente, torna-se uma inovação tecnológica que contribui para o desenvolvimento sustentável da produção de biocombustíveis e seus derivados. A utilização de uma matéria prima renovável que possa substituir os asfaltos utilizados para pavimentação, provenientes do petróleo (material não renovável) torna-se algo que pode ser viável ambientalmente. A produção renovável de bioprodutos através do craqueamento térmico de óleos vegetais gera um rejeito conhecido como produto líquido orgânico (PLO). O objetivo deste trabalho é obter uma metodologia de produção de ligantes asfálticos a partir do produto de fundo proveniente da etapa de destilação do PLO oriundo da reação de craqueamento do óleo de palma em uma unidade piloto de produção, e caracterizadas 4 amostras (produto de fundo sem tratamento térmico, produto de fundo com tratamento térmico a 375°C durante 15, 30 e 45 minutos) para obtenção da metodologia no qual os resultados mais se aproximasse dos valores específicos dos ligantes asfálticos derivados de petróleo. As análises dos dados possibilitaram observar a amostra com tratamento térmico a 375°C durante 45 minutos consumiu muito material, porém obtive resultados aproximados aos especificados pelo CAP 150-200.

Palavras-Chave: ligante asfáltico, óleo de palma, PLO.

ABSTRACT

The use of vegetable oil raw materials aimed at contribution to reducing the emission of environmental pollutants, a technological innovation it is contributing to the sustainable development of biofuel production and its derivatives. The use of renewable raw materials that can replace the used asphalt paving, from petrol (non-renewable material) becomes something that can be environmentally feasible. The renewable bio-products by thermal cracking of vegetable oils produces a waste product known as organic liquid (PLO). The objective is to obtain an asphalt binders production methodology from the bottom product from the distillation stage of the PLO derived from the cracking reaction of palm oil in a pilot plant production, and characterized 4 samples (bottom product without thermal treatment bottom product to heat treatment at 375°C for 15, 30 and 45 minutes) to obtain the methodology which results in the more approached to the specific values of the petroleum asphalt binders. Data analysis allowed observing the sample with heat treatment at 375°C for 45 minutes consumed a lot of stuff, but got similar results to those specified by CAP 150-200.

Keywords: Asphalt binders, palm oil, PLO

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Extensão da Malha Rodoviária Brasileira.....	16
Figura 2: Classificação do Estado Geral das Rodovias	17
Figura 3: Dendzeiro	20
Figura 4: Cacho do dendê.....	21
Figura 5: Consumo mundial de óleo vegetal (2010)	22
Figura 6: Evolução do consumo mundial de energia primária.....	25
Figura 7: Produção de petróleo nacional e consumo de derivados no Brasil 1967 – 2010.....	26
Figura 8: Evolução da produção e consumo de gás natural no Brasil 1970 – 2010.....	26
Figura 9: Balanço Energético Nacional.....	27
Figura 10: Produção de derivados no Brasil – percentual em relação ao petróleo.....	28
Figura 11: Evolução do consumo brasileiro de combustíveis e etanol entre 1970 a 2010.....	29
Figura 12: Importações brasileiras de derivados de petróleo.	29
Figura 13: Coluna do tipo Vigreux.....	34
Figura 14: Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.....	36
Figura 15: Lago de asfalto natural localizado em Trinidad Tobago.....	37
Figura 16: Processo de Refino do Petróleo.	39
Figura 17: Exemplo de ligante asfáltico	45
Figura 18: Exemplo de modificador de asfalto (Polímero tipo RET)	46
Figura 19: Exemplo de agregado pétreo utilizado em misturas betuminosas	46
Figura 20: Exemplo de mistura betuminosa (asfalto + agregado).....	46
Figura 21: Equipamento para ensaio de penetração	48
Figura 22: Modelo de Equipamento Saybolt-Furol e esquema do interior do equipamento....	48
Figura 23: Exemplo de Equipamento Brookfield.....	49
Figura 24: Exemplo de Determinação da Densidade Relativa	50
Figura 25: Equipamento de determinação do Ponto de Fulgor	51
Figura 26: Esquema de Ensaio de Ductilidade em andamento	51
Figura 27: Sistema de destilação em escala de bancada.....	53
Figura 28: Equipamento de destilação fracionária com isolantes térmicos.....	54
Figura 29: Resultado da amostra após aquecimento a 410°C.	57
Figura 30: Resultado da amostra após aquecimento a 375°C.	57
Figura 31: Forno mufla operando dentro da capela.....	58
Figura 32: Fluxograma do processo experimental.	59

Figura 33: Viscosímetro Saybolt-Furol.	61
Figura 34: Esquema do Ensaio de Ponto de Fulgor Pelo Vaso Aberto de Cleveland.	62

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê.....	23
Tabela 2: Composição em ácidos graxos do óleo de palma.....	24
Tabela 3: CAP 30/45: Especificação Brasileira.....	40
Tabela 4: CAP 50/70: Especificação Brasileira.....	41
Tabela 5: CAP 85/100: Especificação Brasileira.....	42
Tabela 6: CAP 150/200: Especificação Brasileira.....	43
Tabela 7: Faixas de destilação.....	55
Tabela 8: Destilação Fracionada - Batelada 1.....	55
Tabela 9: Destilação Fracionada - Batelada 2.....	55
Tabela 10: Destilação Fracionada - Batelada 3.....	56
Tabela 11: Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto utilizados no processo de craqueamento em escala piloto.....	63
Tabela 12: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto, em escala piloto.....	64
Tabela 13: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e carbonato de sódio como catalisador, em escala piloto.....	65
Tabela 14: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 1.....	66
Tabela 15: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 2.....	67
Tabela 16: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 3.....	67
Tabela 17: Resultados das análises físico-químicas do produto de fundo antes do tratamento térmico.....	68
Tabela 18: Rendimento do PLO durante processo de tratamento térmico.....	69
Tabela 19: Resultados das análises físico-químicas do produto de fundo após o tratamento térmico.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ANP	- Agencia Nacional do Petróleo
AETP	- Aumento da Altura Equivalente a mm Prato Teórico
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNT	- Confederação Nacional do Transporte
CAP	- Cimento Asfáltico de Petróleo
cm	- Centímetro
cSt	- centistokes
DNER	- Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
FCC	- Craqueamento Catalítico Fluido
g	- gramas
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
há	- Hectare
Kg	- Quilograma
IA	- Índice de Acidez
IBP	- Instituto Brasileiro do Petróleo
Km	- Quilômetro
KOH	- Hidróxido de Potássio
m	- massa
min.	- Minuto(s)
ml	- Mililitro
mg	- miligrama
n°	- número
PLO	- Produto Líquido Orgânico
QAV	- Querosene de avião
rpm	- rotação por minuto
s	- segundo(s)
UFPA	- Universidade Federal do Pará
UNIFESSPA	- Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
W	- Watts
%	- Percentagem
°C	- Graus Célsius
Ø	- Vazão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. DENDEZEIRO.....	20
3.1.1. Aspectos Gerais.....	22
3.1.2. Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Dendê (Palma).	23
3.2. PETRÓLEO, DERIVADOS E PANORAMA ENERGÉTICO.	24
3.2.1. Petróleo e o Consumo de Seus Derivados.	27
3.2.2. Produção de Derivados do Petróleo.....	30
3.3. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC).....	34
3.3.1. Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.....	35
3.4. ASFALTO.....	37
3.4.1. Aspectos Gerais Sobre Asfalto.	38
3.4.2. Reologia dos Asfaltos.....	43
3.4.3. Asfalto x Pavimento.....	45
3.5.1. Ensaio de Penetração.....	47
3.5.2. Viscosidade.....	48
3.5.3. Densidade Relativa.....	49
3.5.4. Ponto de Fulgor.....	50
3.5.5. Ductilidade.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. MATERIAIS.....	52
4.1.1. Produto Líquido Orgânico (PLO).....	52
4.1.2. Equipamentos.....	52
4.2. METODOLOGIA.....	53
4.2.1. Destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO).....	53
4.2.2. Tratamento Térmico do Produto de Fundo.....	56
4.3. MÉTODOS DE ANÁLISES.....	60
4.3.1. Índice de Acidez.....	60

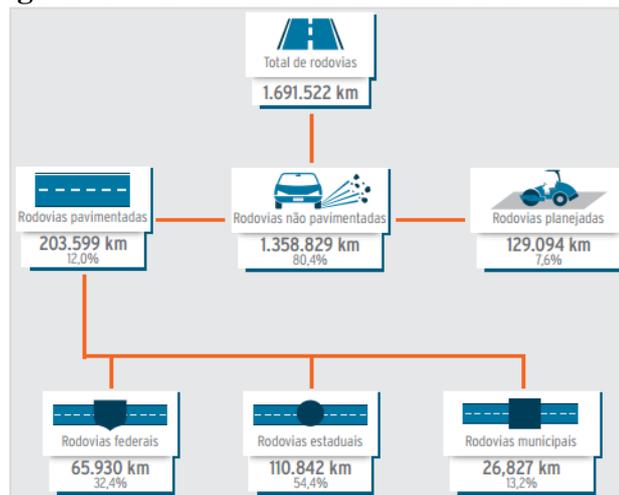
4.3.2. Viscosidade (Saybolt-Furol).....	60
4.3.3. Densidade Relativa.....	61
4.3.4. Ponto de Fulgor.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. RESULTADO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA UTILIZADO E DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS OBTIDOS NA ETAPA DE PRODUÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	63
5.2. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PLO UTILIZADO COMO INSUMO NA PRESENTE PESQUISA.....	65
5.2.1. Caracterizações Físico-Químicas do PLO.....	65
5.3. RESULTADO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS OBTIDOS NA ETAPA DE DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.....	66
5.4. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO DE FUNDO ANTES DO PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	68
5.5. RENDIMENTO DO PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO DO PRODUTO DE FUNDO DURANTE O PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	69
5.6. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO DE FUNDO APÓS O PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	69
6. CONCLUSÕES.....	71
6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
7. REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório Gerencial (2014) da Confederação Nacional de Transportes – CNT, o Brasil possui um total de 1.691.522 km de rodovias espalhadas por todo o país (Figura 1), tornando-a o principal sistema logístico do país, por onde é transportado pouco mais de 55% de todas as cargas transportadas no território nacional sem contar com a quantidade de passageiros que diariamente trafegam por elas.

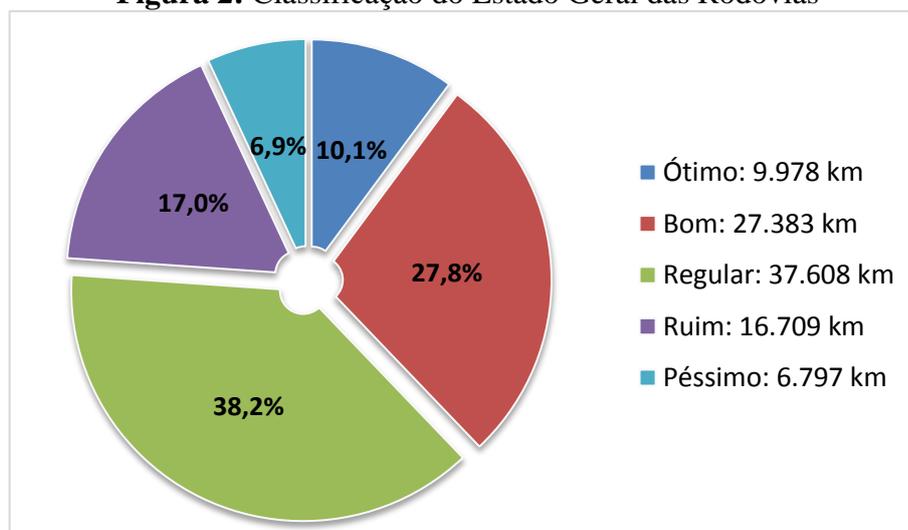
Ainda segundo esse relatório, dessas 1.691.522 km de rodovias, 203.599 km são de rodovias pavimentadas, 1.358.829 km são de rodovias não pavimentadas e 129.094 km são de rodovias planejadas, ou seja, apenas 12% de rodovias no Brasil são pavimentadas, 80,4% de rodovias não são pavimentadas e 7,6% de rodovias planejadas.

Figura 1: Extensão da Malha Rodoviária Brasileira



Fonte: CNT, (2014)

Em relação às rodovias pavimentadas, observa-se a qualidade das mesmas. De acordo com uma pesquisa publicada em 2014 pela Confederação Nacional de Transporte – CNT em seu relatório gerencial, no qual foram avaliados 98.475 km de rodovias pavimentadas por todo o país, constatou-se que apenas 37,9% dos trechos (37.361 km) foram classificadas como Ótimo ou Bom, e o restante (62,1% ou 61.114 km) foram classificadas como Regular, Ruim ou Péssimo, segundo mostrado na Figura 2.

Figura 2: Classificação do Estado Geral das Rodovias

Fonte: CNT, (2014).

Nesse contexto, a busca pela utilização de novas tecnologias e a otimização dos processos já existentes na melhoria da qualidade do asfalto torna-se um fator imprescindível para uma política voltada à manutenção das rodovias existentes, no qual benefícios como a redução do custo do transporte e a melhoria das condições de segurança e conforto para os motoristas sejam imprescindíveis.

Visando também a contribuição para a diminuição da emissão de substâncias poluentes ao meio ambiente, a obtenção de combustíveis provenientes de matérias primas renováveis torna-se uma inovação tecnológica que contribui para o desenvolvimento sustentável com menor custo ou impacto ambiental. Dentre elas podem-se citar as matérias primas oleaginosas vegetais (MATTIA, 2009).

Villela (2009) cita que diversas fontes de matérias primas oleaginosas vegetais são utilizadas para a produção de biocombustíveis, as quais possuem elevado potencial econômico e tecnológico, dentre estas, destaca-se a palmeira dendê, da qual é extraído o óleo de palma (*Eleaieis Guineensis*, *Jaqc.*). A grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria prima básica, é que além de ser produzido em larga escala, possui baixo custo de extração e alto rendimento de óleo bruto in natura por hectare, muito superior quando se comparado com o óleo de soja e o óleo de amendoim. Isso se deve muito ao fato de que o fruto possui entre 40-50% de sua constituição em massa de óleo, sendo ácidos graxos saturados e não saturados.

Um método alternativo para produção renovável de biocombustíveis é o craqueamento térmico de óleos vegetais, no qual consiste da quebra das moléculas a altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores (FELICI, 2007). Segundo Mota (2013), o produto obtido via rota de craqueamento de óleos vegetais ou materiais residuais é um material líquido orgânico rico em hidrocarbonetos denominado Produto Líquido Orgânico (PLO).

Para que ocorra a separação das frações constituinte do PLO, ou seja, a separação dos biocombustíveis, é utilizada uma operação clássica de separação, a destilação, mais especificamente a destilação fracionada, a qual consiste em uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor) (GEANKOPLIS, 2002).

Neste contexto este trabalho teve como foco a obtenção de uma metodologia de produção de ligantes asfálticos a partir do material residual proveniente da etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO) oriundo da reação de craqueamento do óleo de palma em uma unidade piloto de produção localizada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é a obtenção de ligantes asfálticos proveniente do produto de fundo gerado na etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os parâmetros operacionais e de processo da etapa de destilação do produto líquido orgânico, objetivando-se obter um elevado rendimento de produto de fundo;
- Realizar a caracterização físico-química do produto de fundo obtido na etapa de destilação do PLO, antes do processo de tratamento térmico;
- Investigar a metodologia de tratamento do produto de fundo, objetivando-se aumentar a concentração de hidrocarbonetos de cadeia longa e com isso a estabilidade do material precursor de ligantes asfálticos;
- Realizar a caracterização físico-química do produto de fundo obtido na etapa de destilação do PLO, após o processo de tratamento térmico;
- Avaliar a eficiência da metodologia proposta de produção do ligante asfálticos a partir do referido estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DENDEZEIRO

Segundo Da Silva (2011) o dendezeiro, mostrado na Figura 3, é uma palmeira que começa a frutificar a partir do terceiro ano, atingindo o máximo de sua produção entre o sétimo e o décimo quinto ano, declinando depois do quadragésimo ano, mas é capaz de frutificar até aproximadamente o sexagésimo ano. O cacho de frutos apresenta tamanhos variáveis, tendo normalmente de 30 a 40 cm de comprimento. O cacho reúne algo em torno de 1.000 a 3.000 frutos e pesam de 10 a 20 kg. Cada palmeira produz pelo menos quatro cachos por ano, florindo no verão e frutificando no inverno.

Figura 3: Dendezeiro



Fonte: Site “Panoramio”, (2014)

O dendezeiro é considerado a oleaginosa de maior produtividade em todo o mundo, com rendimento de 4 a 6 toneladas de óleo/há, correspondendo a 20 a 25 toneladas de cachos/ha (Figura 4) (DA SILVA, 2011).

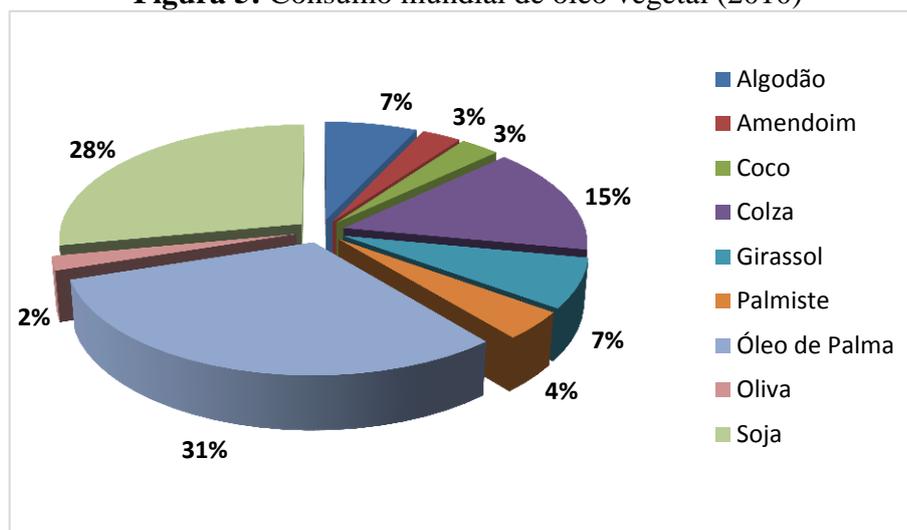
Figura 4: Cacho do dendê



Fonte: Site “Sítio do Pica-Pau Angolano”, (2014)

O dendzeiro tem se destacado economicamente devido à crescente demanda por parte da indústria alimentícia e farmacêutica por óleos vegetais e pela sua capacidade de produção de combustíveis, como fonte de energias alternativas e renováveis o que desperta grande interesse devido às preocupações com o meio ambiente e as previsões de que os combustíveis fósseis derivados do petróleo estão se extinguindo (PÁDUA, 2012)

Devido a esta situação o Governo Federal, por meio da implantação do Programa Nacional de Biocombustíveis, incentiva à expansão desta cultura. O dendzeiro destaca-se entre as oleaginosas pela alta produção de óleo e sua produção é 1,5 vezes maior do que a de óleo de coco, duas vezes maior que a do óleo de oliva e dez vezes maior do que a do óleo de soja, sendo a ultima a espécie mais destinada para o fornecimento do óleo no Brasil, observado na Figura 5 (FURLAN et al., 2006).

Figura 5: Consumo mundial de óleo vegetal (2010)

Fonte: Food And Agriculture Organization, (2010)

Além disso, a dendeicultura por ser uma cultura perene e de cultivo exclusivamente manual, contribui, em termos sociais, com o desenvolvimento do país, gerando empregos fixos durante todo ano. Em termos ambientais, as plantações de dendê possuem alta capacidade para fixar carbono e proteger o solo contra erosão, sendo uma importante alternativa para a ocupação das áreas desmatadas. Além disso, seu óleo é renovável não contribuindo para o efeito estufa (PÁDUA, 2012).

3.1.1. Aspectos Gerais

Elaeis guineensis Jacq., conhecida popularmente como dendezeiro, é uma palmeira, monocotiledônea perene, monoica, oleaginosa e de longo ciclo de vida. Originária da Costa Ocidental da África (Guiné Bissau) foi introduzida no Brasil pelo sul da Bahia no Século XVI (PÁDUA, 2012).

O fruto do dendezeiro produz dois tipos de óleos: óleo de dendê, extraído do pericarpo e óleo de palmiste, obtido da amêndoa. O óleo da polpa tem cor laranja escuro devido a presença de carotenoides, elevados teores de ácidos palmítico e oleico e aspecto semi-sólido à temperatura ambiente. O óleo de palmiste é incolor, assemelhando-se a gordura de coco e tem elevado teor em ácido láurico (AUGUSTO, 1992). A Tabela 1 mostra a composição centesimal da polpa e da amêndoa do dendê.

Tabela 1: Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê.

Constituintes (% w/w)	Polpa	Amêndoa
Umidade	40±0,3	4,4±0,7
Lipídios	73,2±1,9	10±0,1
Proteína	3,4±0,4	10,9±0,1
Cinzas	1,9±0,1	1,7±0,1
Fibras	4,3±0,6	15,6±1,9

Fonte: Bora, (2005)

Atualmente o óleo de dendê vem sendo foco econômico para fonte de energia renovável como o biocombustível. Isso ocorreu graças ao declínio das reservas naturais de petróleo e gás natural além de fatores relacionados ao aquecimento global que abriram novas perspectivas para o óleo de palma (PÁDUA, 2012).

A produção de óleo de dendê atinge aproximadamente 50.000 mil toneladas métricas. Apesar de a produção ter sido duplicada de 2001 até os dias atuais o fornecimento não atende a demanda mundial (ANP, 2011).

3.1.2. Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Dendê (Palma).

O óleo de palma é um dos óleos vegetais de elevado potencial econômico, o qual é extraído da palmeira, cuja espécie é denominada de *Elaeis guineensis*, Jacq, originária da África tropical, mas no Brasil é encontrada do Amazonas até a Bahia, sendo comumente conhecida como “dendezeiro” (DA SILVA, 2011).

A principal aplicação do óleo de palma é no setor de alimentos, como matéria prima para produção de margarina, gorduras para panificação, biscoitos e massas (SILVA, 2011).

Ainda segundo Silva (2011), nutricionalmente, o óleo de palma possui muitas características tais como:

- Apresenta composição equilibrada entre ácidos graxos saturados (ácido palmítico e ácido esteárico) e insaturados (ácido oleico e ácido linoleico);
- É fonte de carotenóides;

- Apresentam antioxidantes em sua composição;
- Apresenta grande quantidade de vitamina E.

Devido à presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e seu baixo teor de ácido linolênico este óleo é altamente estável a oxidação. Seu estado semi-sólido a temperatura ambiente ou em alguns casos com separação de fases se deve a sua composição peculiar de ácidos graxos com cerca de 50% de ácidos graxos saturados, 40% de monoinsaturados e 10% de poli-insaturados, observado na Tabela 2. Por não ter sido substituído a processos de hidrogenação artificial é livre de graxos trans. (AGROPALMA, 2014).

Tabela 2: Composição em ácidos graxos do óleo de palma.

Ácido Graxo	Valores de Referência (%)
Ácido Láurico (C 12:0)	< 0,4
Ácido Mirístico (C 14:0)	0,5 – 2
Ácido Palmítico (C 16:0)	35 – 47
Ácido Palmitoleico (C 16:1)	< 0,6
Ácido Esteárico (C 18:0)	3,5 – 6,5
Ácido Oleico (C 18:1)	36 – 47
Ácido Linoleico (C 18:2)	6,5 – 15
Ácido Linolenico (C 18:3)	< 0,5
Ácido Araquidico (C 20:0)	< 1

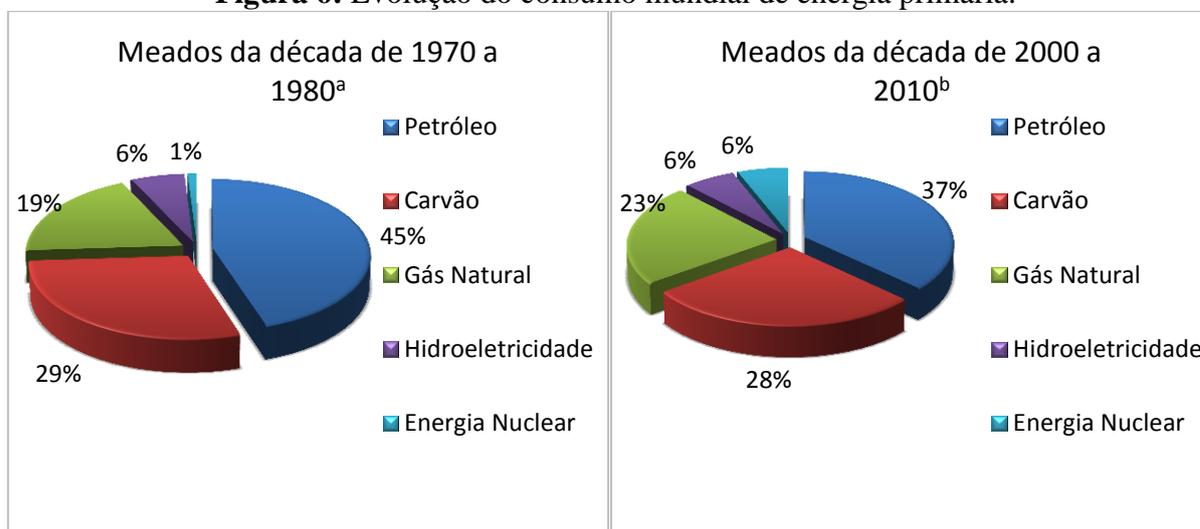
Fonte: Campestre, (2014).

3.2. PETRÓLEO, DERIVADOS E PANORAMA ENERGÉTICO.

Particularmente no Brasil, a estrutura de consumo de energia se alterou mais profundamente a partir de 1979, devido a segunda grande alta no preço do petróleo, decorrente do início da guerra entre Irã e Iraque. Nessa época, o preço do petróleo rapidamente quadruplicou, provocando grande reflexo na economia mundial. Como consequência, a maioria dos países consumidores buscou a redução do consumo de petróleo com a sua substituição por outras fontes energéticas. As Figuras 6a e 6b obtidas a partir de

dados publicados na British Petroleum Review of Energy World 2009, mostram a distribuição do consumo mundial de energia primária entre 1970 a 2010 (FARAH, 2012).

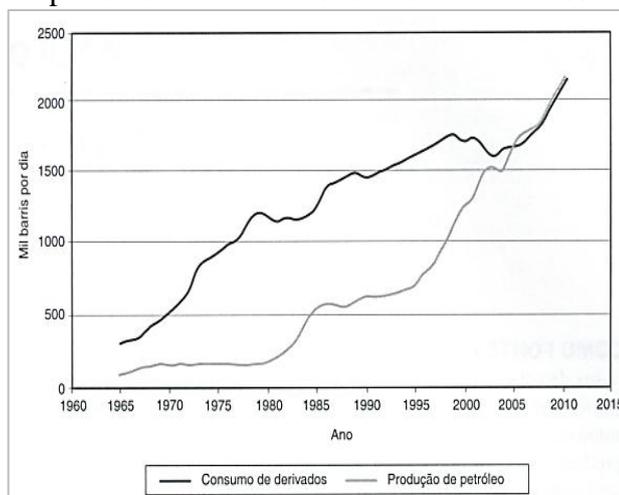
Figura 6: Evolução do consumo mundial de energia primária.



Fonte: British Petroleum Review of Energy World,(2009).

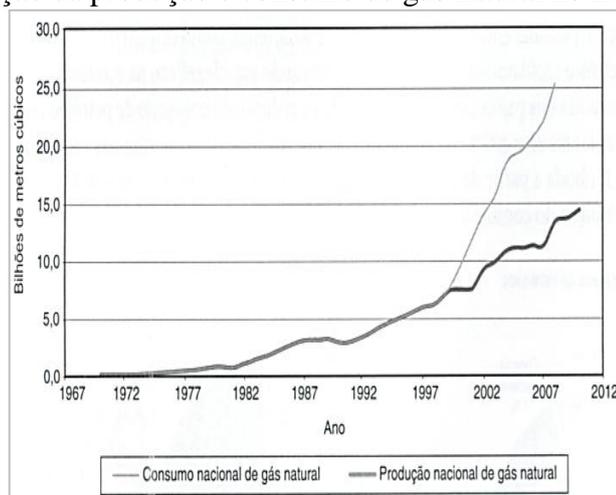
Particularmente no Brasil desde essa época até hoje buscou-se um equilíbrio na matriz energética, que registrava grande participação do petróleo, com 45% do total das fontes primárias de energia. Como cerca de 80% de consumo de petróleo era importado, visou-se ao aumento de sua produção interna, com grandes investimentos em exploração de petróleo, que resultou em descobertas na bacia de Campos/SP. Os aumentos da produção interna de petróleo, e de gás natural, refletiram o grande investimento feito pela Petrobrás na exploração e produção de petróleo. Nesta época racionalizou-se o uso do petróleo pela substituição por energias renováveis e outros combustíveis de origem vegetal, e por hidrelétricas (FARAH, 2012). A Figura 7 mostra os dados da produção de petróleo nacional e o consumo de derivados no Brasil no período entre os anos 1967 e 2010 publicado na British Petroleum Review of Energy World 2010. Já a Figura 8 mostra a evolução da produção e consumo de gás natural no Brasil entre os anos 1970 e 2010, também publicado na British Petroleum Review of Energy World 2010.

Figura 7: Produção de petróleo nacional e consumo de derivados no Brasil 1967 – 2010.



Fonte: British Petroleum review of Energy World, (2011).

Figura 8: Evolução da produção e consumo de gás natural no Brasil 1970 – 2010.

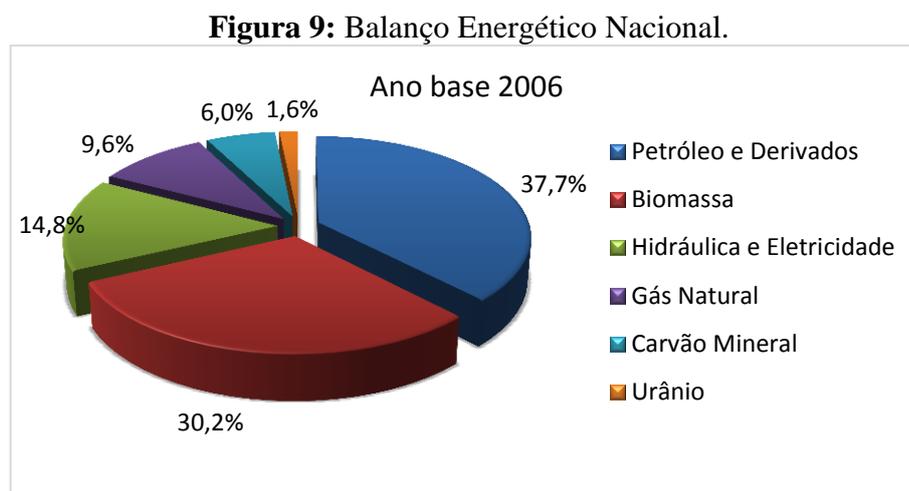


Fonte: British Petroleum review of Energy World (2011).

O Brasil hoje possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado com 45,3% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar. As usinas hidrelétricas são responsáveis pela geração de mais de 75% da eletricidade do País. Vale lembrar que a matriz energética mundial é composta por 13% de fontes renováveis no caso de Países industrializados, caindo para 6% entre as nações em desenvolvimento (<http://www.brasil.gov.br/cop/panorama/matriz-energetica>).

Atualmente o Brasil também se tornou o quarto no mundo que mais aumentou o seu volume de reservas de petróleo entre 2000 e 2010, as quais cresceram significativamente a

partir de 2006, atingindo-se a autossuficiência neste ano, sendo as reservas comprovadas na época entorno de 14,2 bilhões de barris, as quais foram aumentadas para 26 bilhões de barris com a descoberta do pré-sal, correspondendo a 2% das reservas mundiais de petróleo. A Figura 9 representa a matriz energética brasileira no ano de 2006 (FARAH, 2012).



Fonte: MME, (2007).

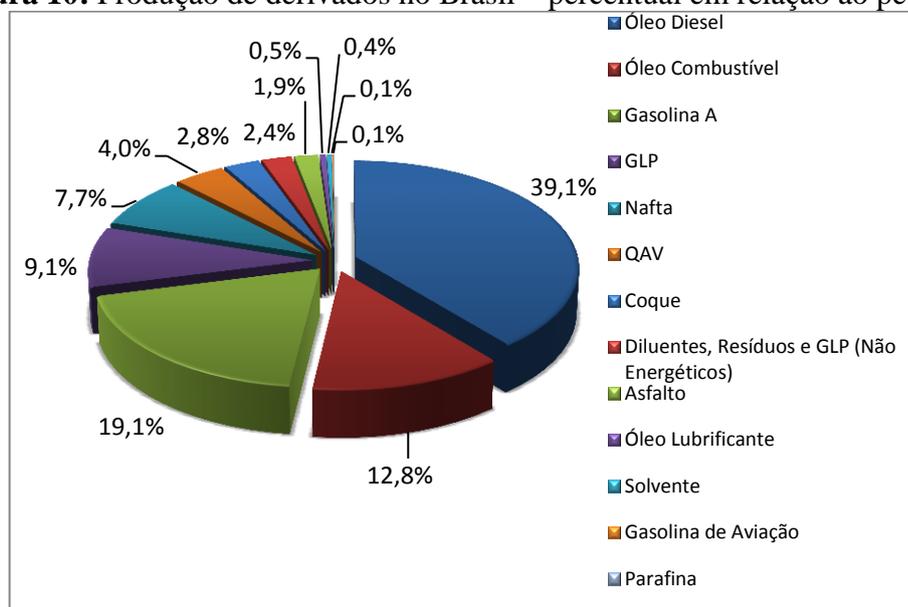
3.2.1. Petróleo e o Consumo de Seus Derivados.

O petróleo é um combustível fóssil não renovável que corresponde a 37% do total do consumo energético brasileiro, utilizado como fonte de energia e como matéria-prima para a indústria petroquímica. O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos (83 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio), tendo também produtos como o nitrogênio (0 a 0,5%), enxofre (0 a 6%) e oxigênio (0 a 3,5%). Os hidrocarbonetos estão presentes no petróleo na forma de parafinas, naftênicos e aromáticos; incluindo também as olefinas obtidas como produto da desidrogenação de parafinas e naftênicos (PAGANI, 2009), os quais constituem os derivados ou faixas de corte do petróleo (GLP, gasolina, QAV, diesel, lubrificantes, gasóleos etc...). Na mistura, a proporção destes hidrocarbonetos e das impurezas é variável, dependendo da região de extração do petróleo bruto.

A evolução do consumo dos derivados de petróleo está diretamente ligada à produção dos mesmos, a Figura 10 mostra o retrato da produção de derivados de petróleo segundo o

Anuário Estatístico 2010 divulgado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (FARAH, 2012).

Figura 10: Produção de derivados no Brasil – percentual em relação ao petróleo.

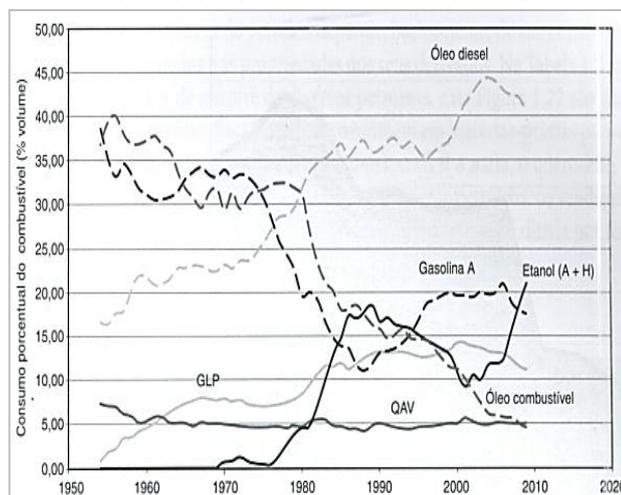


Fonte: ANP - Anuário Estatístico, (2010).

A evolução histórica do consumo dos derivados de petróleo e etanol no Brasil entre 1970 e 2010 é mostrada na Figura 11, onde se verificam o aumento do consumo de óleo diesel, GLP e etanol e redução da gasolina automotiva e do óleo combustível (FARAH, 2012).

Apesar da redução referente à gasolina em relação aos combustíveis citados, as vendas nacionais dos principais derivados de petróleo pelas distribuidoras registraram, em 2010, alta de 11,4 % se comparadas a 2009, atingindo 102,9 milhões de m³. Seguiu a mesma tendência às vendas de gasolina c, gasolina de aviação, GLP, óleo diesel e querosene de aviação (QAV) cujo aumento foi de 17,5 %, 11,3 %, 3,7 %, 11,2 % e 15,1 % respectivamente. Em relação ao óleo diesel as vendas alcançaram 49,2 milhões de m³, volume correspondente a 47,9 % do total de vendas de derivados de petróleo no Brasil. Onde todas as regiões registraram alta nas vendas de óleo diesel, sendo a maior obtida pela região Norte (91,3 %), que concentrou 9,9 % das vendas desse derivado. Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste responderam, por 15,7 %, 43,8 %, 19,2 % e 11,4 % das vendas (ANP, 2011).

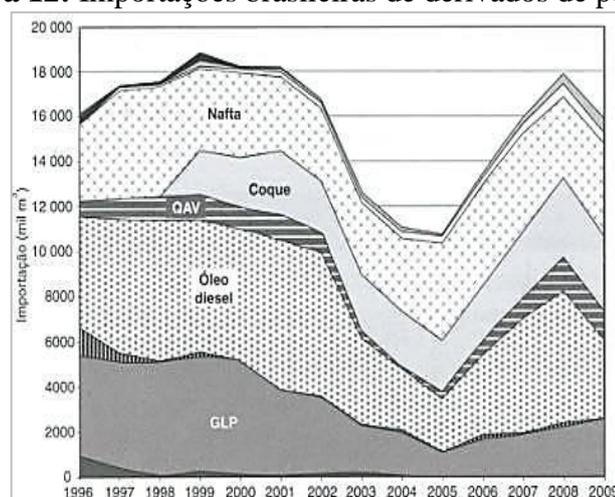
Figura 11: Evolução do consumo brasileiro de combustíveis e etanol entre 1970 a 2010.



Fonte: ANP (2010).

Para o abastecimento do mercado de derivados utilizam-se, comercialmente, a importação e exportação desses produtos. No Brasil, via de regra, os derivados normalmente importados em maiores quantidades são o óleo diesel, GLP, a nafta e o coque, e os derivados normalmente exportados em maiores quantidades são a gasolina e o óleo combustível industrial e marítimo (Figura 12), devido às características da matriz energética brasileira (FARAH, 2012).

Figura 12: Importações brasileiras de derivados de petróleo.



Fonte: ANP - Anuário Estatístico (2010).

3.2.2. Produção de Derivados do Petróleo

Neste subitem será abordado o processo de produção ou refino (separação) de derivados do petróleo, assim como algumas das características destes combustíveis.

Numerosos são os processos de refino utilizados para a produção de derivados (GLP, gasolina, querosene/QAV e iluminação, diesel, lubrificantes, coque etc...) (FARAH, 2012), os quais constituem a separação destes insumos, via processos físico-químicos, os quais são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais. Em princípio, as operações de uma refinaria incluem cinco categorias: (1) as operações topping (ou separação de hidrocarbonetos), a qual se trata da separação em diferentes grupos ou frações de hidrocarbonetos (fração de corte), sendo a unidade topping mais comum à destilação; (2) O craqueamento térmico ou catalítico, o qual envolve a quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores; (3) A combinação de hidrocarbonetos, a qual envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido; (4) Rearranjo de hidrocarbonetos, onde há alteração da estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono; E por ultimo (5) tratamento e blending, os quais envolve o processamento de derivados para remoção de impurezas (componentes indesejáveis nos combustíveis) através de tratamentos termoquímicos e a formação de blending para a obtenção de um produto final (SZKLO, 2008).

3.2.2.1. Destilação

Uma das mais importantes operações da refinaria é a destilação inicial do petróleo, com a subsequente separação das frações de corte (SZKLO, 2008). A destilação. é uma operação térmica, controlada pelo equilíbrio termodinâmico líquido - vapor, utilizada na separação dos constituintes das espécies químicas de misturas líquidas homogêneas, com base nas diferenças de volatilidade dos componentes (temperatura de ebulição), através da adição de energia térmica (calor). Em uma coluna de destilação, os componentes mais voláteis são

removidos do topo da coluna e os componentes menos voláteis são removidos da parte inferior da coluna (GEANKOPLIS, 2002).

Treybal (1968) define a destilação como um método para separar componentes de uma solução, depende da distribuição das substâncias entre uma fase de gás e um líquido, e aplica-se a casos em que todos os componentes se encontram presentes em ambas as fases.

Além da temperatura, a pressão é outro fator importante no processo de destilação. O ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão a que ele está sendo submetido. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Assim, a diminuição da pressão acarreta na diminuição da temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros – temperatura e pressão – permite que um líquido seja separado em diversas frações. Este processo tem como objetivo colocar duas fases em contato. Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases sendo que a taxa de transferência de cada espécie depende do afastamento do equilíbrio do sistema. Geralmente, as fases coexistentes no processo são a fase vapor e a fase líquida (GEANKOPLIS, 2002).

As operações de transferência de massa como a destilação são caracterizadas pela transferência de um componente da mistura através de outro em escala molecular. Esse fenômeno deve-se à diferença de concentração entre as fases, (gradiente de concentração), de forma que essa transferência de massa será tanto maior quanto maior for a diferença entre o ponto de maior concentração e o de menor concentração, originando a força motriz de separação (MAYER, 2010).

As aplicações da destilação têm a mais ampla diversidade. O petróleo, por exemplo, como citado anteriormente é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são processadas posteriormente em produtos acabados e a destilação é frequentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais (FOUST, 2011).

Os processos de transferência de massa são classificados em quatro grupos: 1) contato direto de duas fases imiscíveis; 2) fases separadas por uma membrana; 3) contato direto de fases miscíveis; 4) uso de fenômenos de superfície (TREYBAL, 1968).

Tais dispositivos devem promover um contato íntimo entre as duas fases, podendo ser de quatro tipos principais: torres de pulverização (*spray towers*); torres de borbulhamento

(*bubble towers*); torres de recheio ou empacotadas (*packed towers*) e torres de pratos (*plate towers*) (TREYBAL, 1968). Esses dispositivos são utilizados preferencialmente em operações de destilação e de absorção, sendo que na destilação utilizam-se as torres de pratos ou de recheio.

3.2.2.2. Destilação Fracionada.

A destilação fracionada é um método de separação de líquidos presentes em misturas homogêneas. Consiste em elevar a temperatura até o ponto de ebulição do líquido que apresenta valor mais baixo para essa propriedade. Os componentes com baixo ponto de ebulição, os mais voláteis, conseguem contornar os obstáculos da torre e chegar ao topo da coluna, com isso, podem ser separadas. Espécies químicas com pontos de ebulição mais altos (menos voláteis) não conseguem chegar ao topo, acumulando-se nos diversos níveis da torre da destilação, até que a temperatura do sistema alcance a temperatura de ebulição dessas substâncias, de forma que, assim, elas possam ser separadas, cada uma, na sua respectiva temperatura de ebulição. Quanto mais próximos forem os pontos de ebulição dos líquidos, menor o grau de pureza das frações destiladas (PERRY, 1955).

A eficiência de uma coluna de fracionamento depende do seu comprimento e do seu empacotamento. Para colunas com o mesmo comprimento, a eficiência aumenta com a área superficial e a capacidade térmica do material de empacotamento. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura, maior deve ser a eficiência da coluna, dependendo também, da intensidade do aquecimento do balão e da velocidade com que o líquido é destilado. Para um bom fracionamento é necessário um bom controle do aquecimento e da razão de refluxo (razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo). Para evitar perda de eficiência da coluna costuma-se isolá-la do ambiente com lã de vidro, barbante, algodão, etc. (STEFANI, 1976). Segundo Ferreira (2009), os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações. Quanto maior a quantidade de estágios de

vaporização – condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final.

Quanto às colunas vazias as características favoráveis das mesmas são que elas oferecem uma baixa retenção de líquido (*hold-up*) e uma pequena queda de pressão. Nesse tipo de coluna as trocas acontecem entre o vapor e o filme de líquido descendente pelas paredes. Cita-se como exemplo a coluna tipo *Vigreux* (Figura 13), desenvolvida pelo hialotécnico francês Henri Vigreux em 1904 (SELLA, 2008), que consiste na presença, em intervalos regulares, de dois grupos de quatro endentações que apontam para o centro e para baixo, o que aumenta em muito a superfície interna de contato, sem aumentar a altura da coluna.

Carney (1949) cita que, do ponto de vista da fácil operação, fácil construção, eficiência relativa e carga (*load* ou *throughput* ou *boil-put rate* – volume de material ascendente à cabeça da coluna por unidade de tempo ou soma das vazões de destilado e refluxo), a coluna do tipo *Vigreux* é mais prática dentre as colunas vazias avaliadas pelo autor. Segundo o mesmo, esse tipo de coluna apresenta algumas características funcionais importantes a serem destacadas:

1. O número de pratos teóricos obtidos pela coluna *vigreux* mantém-se constante para extensas faixas de carga desenvolvida pelo destilador;
2. Um aumento no diâmetro da coluna é acompanhado de uma diminuição da eficiência (aumento da altura equivalente a um prato teórico – AETP), para amplos valores de carga;
3. Para uma determinada carga, um aumento na altura da coluna *vigreux* diminui sua eficiência (aumento da AETP). Se a carga for aumentada (10 vezes), mantendo-se o mesmo diâmetro, observa-se o mesmo comportamento, porém com eficiências pronunciadamente menores (AETP maior).

Figura 13: Coluna do tipo Vigreux.



Fonte: Autor.

Além disso, uma coluna desse tipo tem a vantagem de promover uma redistribuição de líquido das paredes para o centro, incrementando a eficiência de separação, medida em *AETP*, em relação a um tubo vazio.

3.3. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO (FCC).

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) ocupa papel de destaque no refino por sua atratividade à elevada produção de frações leves a partir de frações pesadas, o que lhe confere grande rentabilidade. A carga do processo depende do tipo de petróleo, pode ser gasóleo de vácuo ou resíduo atmosférico, os quais são transformados em frações mais leves do que a carga inicial, como o GLP, a nafta e o óleo leve de reciclo (FARAH, 2012). A carga do craqueamento catalítico é normalmente constituída de gasóleos leves e pesados da unidade de destilação atmosférica. Uma informação importante a ser seguida é que, quanto mais parafínica for à carga, mais fácil será o craqueamento, uma vez que dificilmente neste processo são quebrados os anéis aromáticos dos compostos que compõe a carga de FCC (SZKLO, 2008).

As frações do processo de craqueamento catalítico são constituídas por hidrocarbonetos parafínicos (normais e ramificados), naftênicos, olefínicos (normais, ramificados, mono e di) e aromáticos, com predomínio dos dois últimos tipos. Por conter

hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos ramificados, a nafta de craqueamento apresenta ótima qualidade antidetonante. No entanto, sua estabilidade pode ser comprometida pela presença de diolefínicos (FARAH, 2012).

3.3.1. Processo de Craqueamento de Triglicerídeos.

O processo de craqueamento consiste na decomposição térmica de materiais orgânicos na presença de calor e ausência de ar. Este processo é usualmente utilizado na indústria petrolífera (decomposição do petróleo em constituintes ou derivados) e na produção de químicos. A decomposição térmica ou craqueamento é um método utilizado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos transformando moléculas de cadeias carbônicas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis constituintes do petróleo (SPEIGHT, 2008).

Os primeiros estudos realizados no Brasil apareceram no final da década de 70. É importante ressaltar que, em paralelo aos estudos referente a rota tecnológica de transesterificação, pesquisadores brasileiros, foram também trabalhando na rota tecnológica de pirólise de triglicéridos, sendo uma das grandes referências nacionais, os diversos estudos desenvolvidos no Instituto Militar de Engenharia (FRÉTY et al, 2011).

Anjos et al (1983), estudaram o craqueamento termocatalítico do óleo de soja, à pressão atmosférica, entre 300 e 500°C, utilização η -alumina e magnésio como catalisadores sendo estes representativos de catalisadores de caráter ácido e básico. Para isso foi utilizado óleo de soja na sua forma comercial.

Pode-se enfatizar também que nesta mesma década (80) a conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos via craqueamento foi um processo promissor para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos, compostos de misturas de hidrocarbonetos. Este processo apresenta uma vantagem importante, devido à semelhança da composição química destas misturas de hidrocarbonetos com daquelas provenientes dos derivados de petróleo. Tal fato possibilitou utilizar a tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo (BENEDITO et al, 1999).

No craqueamento de óleos vegetais ou gorduras animais, com ou sem a presença de catalisador, as moléculas dos triacilglicerídeos decompõem-se em ácidos graxos, sendo que o

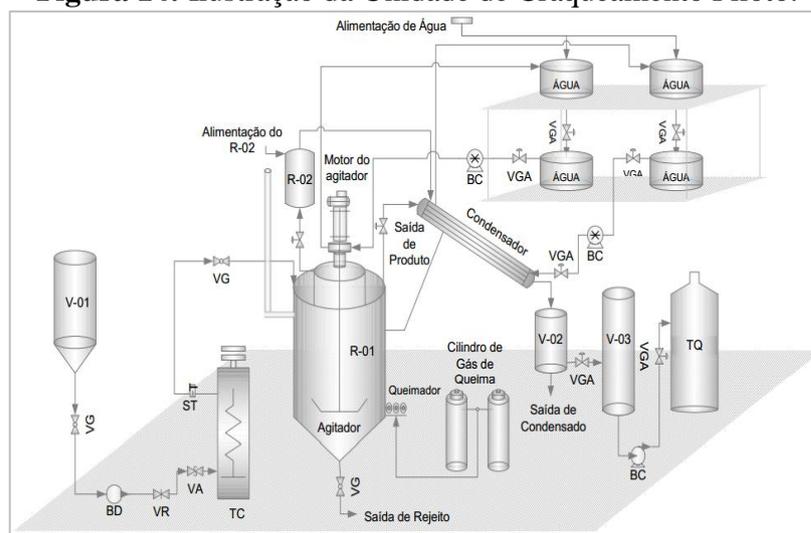
subsequente craqueamento destes resulta em uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas similares aos derivados do petróleo (ACIKGOZ, ONAY, O; KOÇKAR, O. M., 2004).

Estudos realizados sobre o craqueamento revelaram que a reação de craqueamento pode ocorrer em duas etapas distintas e consecutivas. Na primeira etapa chamada de craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura e na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário (RIBEIRO, 2006).

Botton *et al.*, (2012) relatam que o uso do produto líquido orgânico (produto líquido craqueado) direto nos motores é visto como uma desvantagem do óleo derivado do craqueamento térmico devido ao elevado índice de acidez. Isto ocorre por razão da presença de ácidos graxos de cadeia curta. Neste contexto, demanda-se o uso de catalisadores a busca de implementar condições operacionais adequadas para garantir a redução do teor de ácidos para os níveis aceitáveis de qualidade destes biocombustíveis.

A Figura 14 mostra um exemplo de uma unidade craqueamento piloto localizado na Universidade Federal do Pará, em Belém/PA.

Figura 14: Ilustração da Unidade de Craqueamento Piloto.



Fonte: Mota, (2013)

3.4. ASFALTO

O asfalto é, sem dúvidas, um dos materiais de construção mais antigos utilizados pelo homem. Escavações arqueológicas revelam o seu emprego em épocas anteriores à nossa. Assim, na Mesopotâmia, o asfalto era usado como aglutinante em trabalhos de alvenaria e construção de estradas. Os reservatórios de água e as salas de banho eram impermeabilizados com asfalto (NEGRÃO 2006).

A partir de 1909, iniciou-se o emprego de asfalto derivado de petróleo, o qual, pelas suas características de economia e pureza, em relação aos asfaltos naturais, constitui atualmente a principal fonte de suprimento (IBP, 1999).

Inicialmente no Brasil, o asfalto utilizado era importado de Trinidad (Figura 15), somente a partir de 1944 é que começou-se a refinar petróleo pela Ipiranga Asfaltos S.A. (AMARAL, 2000)

Figura 15: Lago de asfalto natural localizado em Trinidad Tobago



Fonte: Site “Brasilis Net”.

Há várias razões para o uso intensivo do asfalto em pavimentação, sendo as principais: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável; é impermeabilizante, é durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizados aquecido ou emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivo (BERNUCCI et al, 2006).

3.4.1. Aspectos Gerais Sobre Asfalto.

Os asfaltos são materiais aglutinantes de consistência variável, cor pardo-escura ou negra e nos quais o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza em jazidas ou ser obtido pela destilação do petróleo (NEGRÃO, 2006)

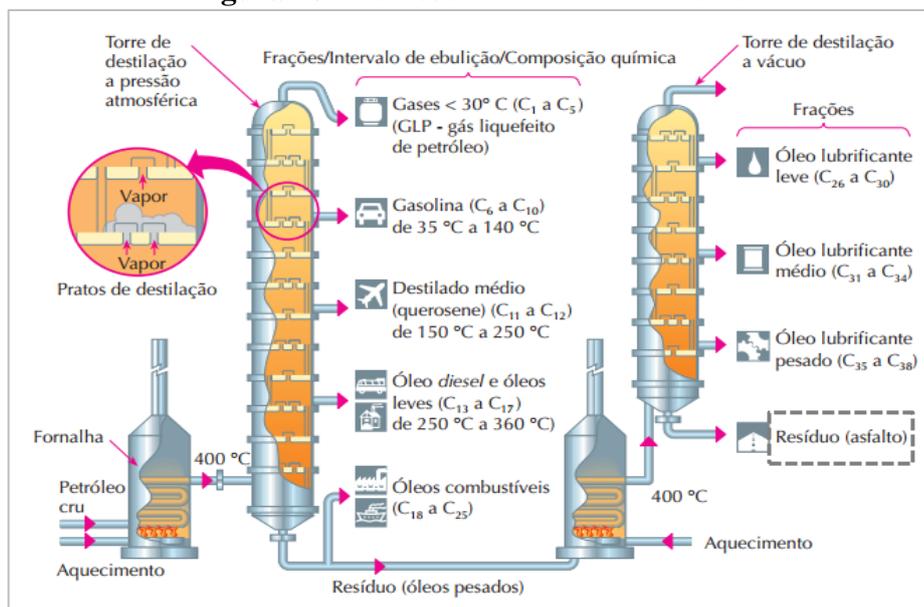
O asfalto utilizado em pavimentação é um ligante betuminoso que provém da destilação do petróleo e que tem a propriedade de ser um adesivo termoviscoplastico, impermeável à água e pouco reativo (BERNUCCI et al, 2006).

O betume é uma mistura de hidrocarbonetos de consistência sólida, líquida ou gasosa, de origem natural ou pirogênica, completamente solúvel em bissulfeto de carbono (CS_2), frequentemente acompanhado de seus derivados não metálicos (NBR 7208, 1982).

Os asfaltos naturais podem ocorrer em depressões da crosta terrestre, constituindo os lagos de asfaltos (Trinidad, Bermudas), ou aparecem impregnando os poros de algumas rochas asfálticas (gilsonita). Encontram-se também misturados com impurezas minerais (areias e argilas), em quantidades variáveis, sendo geralmente submetidos a processos de purificação para serem aplicados em pavimentação (IBP, 1994).

Atualmente, a maior parte do asfalto produzido e empregado no mundo é extraída do petróleo, do qual é obtido isento de impurezas, sendo quase completamente solúvel em bissulfeto de carbono ou tetracloreto de carbono (IBP, 1994).

O asfalto moderno é obtido submetendo-se o petróleo a um processo de destilação (Figura 16) no qual as frações leves (gasolina, querosene e diesel), são separadas do asfalto por vaporização, fracionamento e condensação em torres de fracionamento com arraste de vapor, sendo que o estágio final é a destilação a vácuo. O resíduo obtido, após a remoção dos demais destilados de petróleo é o cimento asfáltico de petróleo (CAP) (CASTRO, 2014).

Figura 16: Processo de Refino do Petróleo.

Fonte: Feltre, (2008)

Os CAP's brasileiros são classificados pelo seu “grau de dureza” retratado no seu ensaio de penetração a 25°C . O Instituto Brasileiro de Petróleo e o Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre (DNIT) especificam 4 tipos de CAP pela sua penetração: CAP 30-45, CAP 50-70, CAP 85-100 e CAP 150-200 (NEGRÃO, 2006).

3.4.1.1. CAP 30/45

O CAP 30/45 (Penetração: 30 a 45 mm) é cimento asfáltico indicado especificamente para serviços de pavimentação e industrial. Geralmente ele é fornecido em estado líquido aquecido, em carreta tanque com revestimento isotérmico e sistema de aquecimento. Sua estocagem normalmente não sofre degradação de suas propriedades, desde que os procedimentos adequados estabelecidos sejam obedecidos, e não é recomendado operações de superaquecimento ($>170^\circ\text{C}$). Este CAP possui alta viscosidade, por isso necessita de altas temperaturas para utilização. É um material que usualmente possui deficiência de adesividade (química) com agregados minerais de característica iônica ácida, sendo necessário ser aditivado com melhoradores de adesividade (IMPERPAV PROJETOS E CONSULTORIA, 2008). A Tabela 3 mostra as especificações para este ligante.

Tabela 3: CAP 30/45: Especificação Brasileira.

Características	Unidade	Limites	Métodos	
			ABNT	ASTM
Penetração (110g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 a 45	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento	°C	52	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol				
a 135°C	S	192	NBR 14950	E 102
a 150°C		90		
a 177°C		40 a 150		
Viscosidade Brookfield				
a 135°C, SP 21, 20 rpm mín	cP	374	NBR 15184	D 4402
a 150°C, SP 21, mín		203		
a 177°C, SP 21, mín		76 a 285		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín	°C	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25°C, mín	cm	60	NBR 6293	D 113

Fonte: Bernucci et al, (2006).

3.4.1.2. CAP 50/70

O CAP 50/70 (Penetração: 50 a 70 mm) também é um cimento asfáltico empregado em serviços de pavimentação e industrial. Este CAP é fornecido ao mercado através das Refinarias da Petrobrás, localizadas na Bahia (RLAM) e no Ceará (Lubrinor), e comercializadas pelas empresas distribuidoras. Este CAP também é fornecido em forma de líquido aquecido, geralmente em carreta-tanque com revestimento apropriado e sistema de aquecimento. Semelhante ao CAP 30/45, o CAP 50/70 possui as mesmas especificações de estocagem e manuseio. Também é um produto que devido a alta viscosidade necessita de altas temperaturas para manuseio (IMPERPAV PROJETOS E CONSULTORIA, 2008). A Tabela 4 mostra as especificações para este ligante.

Tabela 4: CAP 50/70: Especificação Brasileira

Características	Unidade	Limites	Métodos	
			ABNT	ASTM
Penetração (110g, 5s, 25°C)	0,1mm	50 a 70	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento	°C	46	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol				
a 135°C	S	141	NBR 14950	E 102
a 150°C		50		
a 177°C		30 a 150		
Viscosidade Brookfield				
a 135°C, SP 21, 20 rpm mín	cP	274	NBR 15184	D 4402
a 150°C, SP 21, mín		112		
a 177°C, SP 21, mín		57 a 285		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín	°C	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25°C, mín	cm	60	NBR 6293	D 113

Fonte: Bernucci et al, (2006).

3.4.1.3. CAP 85/100

O CAP 85/100 (Penetração: 85 a 100 mm) é um dos CAP's pouco comercializadas pelas empresas distribuidoras, devido possuir especificações abaixo dos CAP's 30/45 e 50/70, os mais comuns utilizados em pavimentações. Porém o CAP 85/100 é geralmente utilizado em tratamentos superficiais, no qual tem como função segurar o agregado no seu devido lugar, pela ligação permanente com a superfície tratada entre as partículas vizinhas. (BRASQUIMICA, 2014). A Tabela 5 mostra as especificações para este ligante.

Tabela 5: CAP 85/100: Especificação Brasileira

Características	Unidade	Limites	Métodos	
			ABNT	ASTM
Penetração (110g, 5s, 25°C)	0,1mm	85 a 100	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento	°C	43	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol				
a 135°C	S	100	NBR 14950	E 102
a 150°C		43		
a 177°C		15 a 60		
Viscosidade Brookfield				
a 135°C, SP 21, 20 rpm mín	cP	214	NBR 15184	D 4402
a 150°C, SP 21, mín		97		
a 177°C, SP 21, mín		28 a 114		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín	°C	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25°C, mín	cm	100	NBR 6293	D 113

Fonte: Bernucci et al, (2006).

3.4.1.4. CAP 150/200

O CAP 150/200 (Penetração: 150 a 200 mm), assim como o CAP 85/100 é um asfalto pouco comercializado pelas empresas distribuidoras de asfalto e também é utilizado para tratamentos superficiais simples, que é quando há a necessidade de melhorar a adesividade entre o ligante asfáltico e seus agregados e suas utilização, em relação ao CAP 85/100, vai depender as especificações do projeto do tratamento (BRASQUIMICA, 2014). A tabela 6 mostra as especificações para este ligante.

Tabela 6: CAP 150/200: Especificação Brasileira

Características	Unidade	Limites	Métodos	
			ABNT	ASTM
Penetração (110g, 5s, 25°C)	0,1mm	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento	°C	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol				
a 135°C	S	80	NBR 14950	E 102
a 150°C		36		
a 177°C		15 a 60		
Viscosidade Brookfield				
a 135°C, SP 21, 20 rpm mín	cP	155	NBR 15184	D 4402
a 150°C, SP 21, mín		81		
a 177°C, SP 21, mín		28 a 114		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín	°C	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25°C, mín	Cm	100	NBR 6293	D 113

Fonte: Bernucci et al, (2006).

3.4.2. Reologia dos Asfaltos.

Reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxos dos materiais, seja nas formas líquido, liquefeito ou sólido em termos da elasticidade e da viscosidade do material. O asfalto é um material viscoelástico e pode exibir tanto um comportamento elástico como viscoso, ou uma combinação destes dois comportamentos elásticos, dependendo da temperatura e do tempo no qual o asfalto é observado. (AMARAL, 2000)

O estudo do comportamento reológico dos materiais betuminosos tem por objetivo principal encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A investigação dessas propriedades concorre para compreensão do desempenho do CAP, quando submetidos a tensões provenientes do tráfego e a tensões térmicas devido a variação da temperatura ambiente. (PINTO, 1991)

Em temperaturas suficientemente baixas e/ou em altas taxas de carregamento (frequência), o asfalto reage essencialmente como um sólido elástico. Quando a temperatura aumenta e/ou quando a taxa de carregamento reduz, a propriedade viscosidade do asfalto se

torna mais evidente. Em temperaturas suficientemente altas e/ou em longo tempo de aplicação de cargas, o asfalto é essencialmente um líquido Newtoniano e pode ser descrito por um valor de viscosidade independente da taxa de aplicação da carga. (AMARAL, 2000)

As propriedades reológicas dos asfaltos podem influenciar significativamente no desempenho das misturas asfálticas durante a mistura, a compactação e em serviço. Por estas razões, vários tipos de testes reológicos são incluídos nas especificações dos asfaltos. As propriedades reológicas dos asfaltos são determinadas pelas interações moleculares (forças moleculares), que por sua vez dependem da composição química. (AMARAL, 2000)

DNER (1998) cita que as propriedades reológicas de um CAP variam enormemente com a variação da temperatura, mas a forma dessa variação não é igual, já que ela varia de forma personalizada em cada CAP, por ser função de dependência direta da sua susceptibilidade térmica, que por sua vez, depende diretamente da constituição química e da forma como as micelas e o meio intermicelar se arrumam para atingir o equilíbrio coloidal estável.

Como fator altamente complicador, aparece ainda o envelhecimento do CAP ao longo de sua vida útil. É sábio que o envelhecimento se dá pela oxidação de moléculas polarizáveis dos maltenos, que se tornam polares, e passam a fazer parte da fração asfalteno. Com isso, ao longo da vida do CAP no pavimento, ele vai gradativamente aumentando a quantidade de asfaltenos e na mesma proporção, diminuindo a quantidade de maltenos. Isso leva o CAP a um endurecimento gradativo, já que o equilíbrio coloidal está permanentemente se deslocando no sentido do aumento das propriedades GEL, e em consequência, o CAP vai ficando com a susceptibilidade térmica cada vez menos. Isto significa que um CAP pode apresentar uma susceptibilidade térmica dentro da faixa desejada, e logo após a usinagem (quando ocorre o maior grau de envelhecimento do CAP), ir para a pista com esta susceptibilidade completamente fora da faixa desejada. Por esta razão, torna-se necessário um profundo conhecimento da susceptibilidade térmica do CAP, e principalmente, a forma como ela se altera durante o processo de usinagem e ao longo da sua vida útil. (AMARAL, 2000).

3.4.3. Asfalto x Pavimento

Muito comum nos dias atuais pessoas associarem a nomenclatura “Asfalto” à “Pavimento”. Asfalto, ligante asfáltico ou ligante betuminoso (Figura 17) é um componente essencial da mistura betuminosa uma vez que liga os agregados e fornece coesão estabilidade à mistura. Em pavimentações, este componente é classificado como pavimento flexível com base em materiais betuminosos. Já pavimentação, consiste em estruturas de múltiplas camadas construída sobre a terraplanagem e destinada, técnica e economicamente, a resistir aos esforços oriundos do tráfego e a melhorar as condições de rolamento (JIMÉNEZ et al., 2010).

Desta forma a mistura betuminosa utilizada na pavimentação de ruas, estradas e rodovias consiste basicamente na mistura do ligante asfáltico com viscosidade elevada, podendo ou não haver modificadores melhoradores de propriedades de asfaltos (Figura 18) dependendo do projeto de pavimentação, mais agregados pétreos de elevado módulo de elasticidade (Figura 19) (JIMÉNEZ, 2010). Um exemplo de mistura betuminosa utilizada em pavimentações pode ser observada na Figura 20.

Figura 17: Exemplo de ligante asfáltico



Fonte: Bernucci et al, (2006)

Figura 18: Exemplo de modificador de asfalto (Polímero tipo RET)



Fonte: Autor, (2014)

Figura 19: Exemplo de agregado pétreo utilizado em misturas betuminosas



Fonte: Autor, (2014)

Figura 20: Exemplo de mistura betuminosa (asfalto + agregado)



Fonte: Autor, (2014)

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para se especificar um determinado asfalto como adequado para pavimentação, a maioria dos países utiliza medidas simples de características físicas do ligante, pela facilidade de execução nos laboratórios de obras. As duas principais características utilizadas são: a “dureza”, medida através da penetração de uma agulha padrão na amostra de ligante, e a resistência ao fluxo, medida através de ensaios de viscosidade (BERNUCCI et al, 2006). Pode-se citar também que todas as propriedades físicas do asfalto estão associadas à sua temperatura ou a suscetibilidade térmica. O modelo estrutural do ligante como uma dispersão de moléculas polares em meio não-polar ajuda a entender o efeito da temperatura nos ligantes asfálticos. Desta forma dentre as análises realizadas para avaliar o controle de qualidade do asfalto ou ligante asfáltico estão: Viscosidade, Densidade Relativa, Ponto de Fulgor, Dureza, Ponto de Amolecimento, Ductilidade, Durabilidade e Solubilidade (BERNUCCI et al, 2006).

A seguir serão apresentadas as principais análises para avaliação do controle de qualidade do ligante asfáltico.

3.5.1. Ensaio de Penetração

A penetração é empregada no Brasil para a classificação dos CAPs. Consiste na profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. A consistência do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração desta agulha (BERNUCCI et al, 2006). A Figura 21 mostra um exemplo de equipamento utilizado para realização deste ensaio.

Figura 21: Equipamento para ensaio de penetração

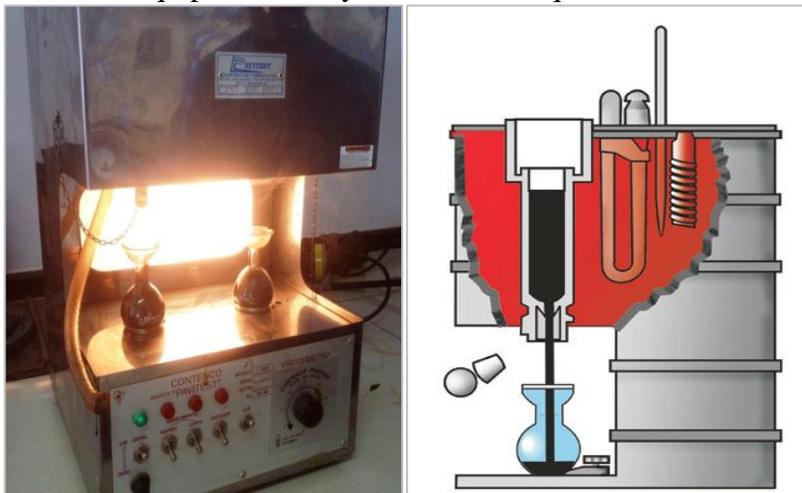


Fonte: Bernucci et al, (2006)

3.5.2. Viscosidade

A viscosidade é uma medida da consistência do CAP, por resistência ao escoamento. No Brasil o viscosímetro mais utilizado para os CAP's é o Saybolt-Furol, ilustrado na Figura 22. Trata-se de uma medida empírica da viscosidade obtida por meio de um aparelho mais robusto para uso em campo, porém não está presente em nenhuma especificação americana ou europeia. (BERNUCCI et al, 2006).

Figura 22: Modelo de Equipamento Saybolt-Furol e esquema do interior do equipamento



Fonte: Autor, (2014); Bernucci et al, (2006)

Já na Europa e nos Estados Unidos, o viscosímetro mais empregado para medida da viscosidade de asfaltos é o chamado Brookfield (Figura 23) que permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem. Permite ainda obter gráfico da temperatura-viscosidade para projeto de mistura asfáltica, por meio de medida do comportamento do fluido a diferentes taxas de cisalhamento e a diferentes tensões de cisalhamento, sendo uma medida da viscosidade dinâmica expressa em centipoise (cP). (BERNUCCI et al, 2006).

Figura 23: Exemplo de Equipamento Brookfield



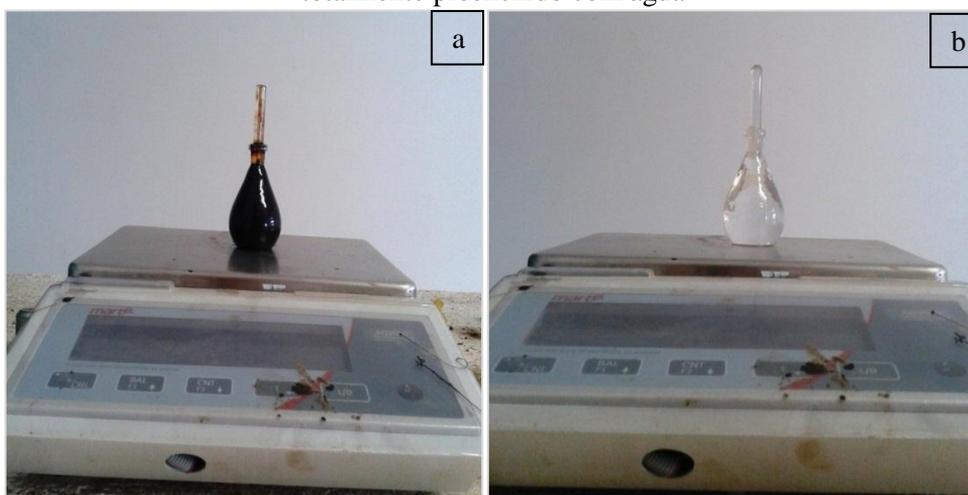
Fonte: Bernucci et al, (2006)

3.5.3. Densidade Relativa

A densidade relativa é obtida por meio de um picnômetro para a determinação do volume do ligante e é definida como a relação entre a massa e o volume. Ela é a razão da massa específica do asfalto a 20°C pela massa específica da água a 4°C, que é de aproximadamente 1 g/cm³. A finalidade é a conversão de massas em volumes durante os cálculos de determinação do teor de projeto de ligante numa mistura asfáltica. (BERNUCCI et al, 2006). As Figuras 24a e 24b mostram um exemplo da etapa de pesagem da massa de um produto e da massa da água para realização da determinação da densidade relativa.

Figura 24: Exemplo de Determinação da Densidade Relativa

a - Determinação da massa do picnômetro totalmente preenchido, b - Determinação da do picnômetro totalmente preenchido com água



Fonte: Autor, (2014).

3.5.4. Ponto de Fulgor

O Ensaio de ponto de fulgor destina-se a analisar as propriedades do fluido quanto ao seu ponto de inflamação, no qual cada fluido é analisado com o objetivo de prevenção de possíveis falhas na sua aplicação. O ensaio consiste basicamente em colocar um material fluido uma caneca fabricada de latão onde o mesmo passará por um processo de aquecimento na qual o bico de gás fica a uma distancia acima do nível do fluido onde este bico servirá como criador da chama. Valores de pontos de fulgor de CAP são normalmente superiores a 230°C (BERNUCCI et al, 2006). As Figuras 25a e 25b mostram um exemplo de equipamento utilizado para realização deste ensaio e o momento em que o material atinge a combustão.

Figura 25: Equipamento de determinação do Ponto de Fulgor
a - Modelo de equipamento, b - Momento de combustão de um material



Fonte: Autor, (2014).

3.5.5. Ductilidade

A ductilidade é a capacidade do asfalto se alongar na forma de um filamento, no qual a coesão do asfalto será avaliada indiretamente pela medida empírica deste ensaio. Consiste na medida do alongamento em centímetros obtido antes da ruptura de uma amostra de CAP, na seção diminuída do molde com largura inicial de 10 mm, em banho de água a 25°C, submetida pelos dois extremos à velocidade de deformação de 5 cm/min. (BERNUCCI et al, 2006). Na Figura 26 é mostrado um esquema para realização deste ensaio.

Figura 26: Esquema de Ensaio de Ductilidade em andamento



Fonte: Bernucci et al, (2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Produto Líquido Orgânico (PLO)

A matéria prima utilizada no procedimento experimental correspondeu ao produto líquido orgânico (PLO) proveniente do processo de craqueamento em escala piloto do óleo de palma no Laboratório de Processos de Separação Térmica (TERMTEK/UFPA).

4.1.2. Equipamentos

O aparato utilizado no processo de destilação em escala de bancada, etapa a qual ocorreu no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), é composto por um balão de fundo redondo para acondicionamento do PLO, o qual é constituído de borosilicato com capacidade de 1L; é composto por uma manta térmica modelo (Quimis modelo Q321A25), número 515 e potência de 570 w), utilizada no aquecimento do PLO contido no balão volumétrico; por uma coluna de destilação do tipo Vigreux sem empacotamento e constituída de seis estágios e acoplada a uma conexão (junta de 24/40) constituída de vidro borosilicato com finalidade de interligar a coluna Vigreux com uma das extremidades do sistema de condensação; o qual era constituído por um condensador de casco e tubo feito de borosilicato, com um comprimento de 70 cm; além de um funil de decantação constituído de borosilicato e capacidade de 1 litro, utilizado para coleta do material destilado. Além destes o sistema era provido de um banho ultra termostático modelo (QUIMIS modelo Q214M2) conforme mostrado na Figura 27. Quanto à etapa de tratamento térmico esta foi desenvolvida em um forno mufla marca EDG, modelo 18/9.625, potência 2.200W.

Figura 27: Sistema de destilação em escala de bancada.



Fonte: Autor, (2014).

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO).

O processo de destilação fracionada em escala de bancada consistiu inicialmente na montagem da aparelhagem a ser utilizada. Inicialmente foi posicionada uma mandala aquecedora que auxiliará no fornecimento da energia (calor) necessária para o processo de destilação. Em seguida foi acomodado dentro da manta o balão de fundo redondo com uma saída localizada no centro do balão por onde o sairá o produto destilado, e duas entradas, uma para acondicionamento no material a ser destilado, o PLO, e outra entrada para o acoplamento de um termopar, que terá a função de medir a temperatura do processo de destilação.

Acima do balão foi acoplada uma coluna de Vigreux por onde os gases que saem do líquido em ebulição no balão condensam e evaporam diversas vezes durante esses estágios entre o líquido em ebulição e a coluna de destilação. Esta coluna também estava ligada a uma conexão angular e nela um condensador de West, constituído de borosilicato, do tipo casco e tubo, com um passe no casco e um passe no tubo, onde foi acoplado um banho ultra que tinha função de condensar os gases provenientes do balão e passava pelos estágios da coluna acoplada no processo de destilação. Na outra extremidade do condensador foi encaixada outra

conexão angular que ligou o condensador a um funil de decantação no qual tinha a função de acomodar dentro dele o produto destilado.

Com finalidade de não haver trocas de calor com o ambiente, foi posto ao redor do balão e da coluna de Vigreux isolantes térmicos, no qual consistia de uma manta térmica de lã de vidro e papel alumínio, como visto na Figura 28.

Figura 28: Equipamento de destilação fracionária com isolantes térmicos.



Fonte: Autor, (2014).

Após a etapa de montagem de todo equipamento necessário para o processo de destilação, iniciou-se com o acionamento do banho ultra termostático, regulando-o para operar a uma temperatura de 15°C. Em seguida, pesou-se em uma balança semi-analítica da marca LOGEN SCIENTIFIC, precisão 1.300g, certa quantidade de produto líquido orgânico proveniente do processo de craqueamento em escala piloto do óleo de palma. Após pesagem, o PLO foi acondicionado, com o auxílio de um funil, dentro do balão de alimentação. Subsequente isso foi inserido em uma de suas entradas uma rolha de alta resistência térmica e na outra o acoplamento do termopar. Após o banho ultra termostático ter chegado a temperatura pré-estabelecida, ligou-se o sistema de aquecimento da manta aquecedora, sendo sua potência de operação moderada.

O processo de destilação foi dividido em três bateladas ao todo, no qual os produtos eram aquecidos até chegarem às faixas de destilação correspondente a cada componente derivado do petróleo, observado na Tabela 7:

Tabela 7: Faixas de destilação

Temperatura (°C)	Componente
40 – 175	Gasolina
175 – 235	Querosene
235 – 305	Diesel Leve
305 – 410	Diesel Pesado

Fonte: FARAH, (2012)

Ao atingir a temperatura correspondente a cada faixa de destilação mencionada acima, era realizada a coleta do material que estava no funil de decantação com o auxílio de um béquer de 500 ml, após pesado e em seguida armazenado em recipientes adequados. Os dados de cada batelada podem ser observados na Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 8: Destilação Fracionada - Batelada 1.

Dados	
Massa balão	353,28g
Massa béquer:	317,15g
Massa PLO1	1.552,66g
Horário do início do processo	11:55
Temperatura inicial	28,8°C
Horário inicial do gotejamento	12:32
Temperatura inicial do gotejamento	154°C

Fonte: Autor, (2014)

Tabela 9: Destilação Fracionada - Batelada 2.

Dados	
Massa balão	402,72g
Massa béquer:	318,46g
Massa PLO1	1.390,17g
Horário do início do processo	15:50
Temperatura inicial	33,4°C
Horário inicial do gotejamento	16:11
Temperatura inicial do gotejamento	160°C

Fonte: Autor, (2014)

Tabela 10: Destilação Fracionada - Batelada 3.

Dados	
Massa balão	402,00g
Massa béquer:	317,15g
Massa PLO1	1.350,88g
Horário do início do processo	15:55
Temperatura inicial	33,7°C
Horário inicial do gotejamento	16:25
Temperatura inicial do gotejamento	152,4°C

Fonte: Autor, (2014)

Após a coleta de todas as frações de componente presente no PLO era desmontada toda a aparelhagem do processo de destilação, para que o produto que restou no fundo do balão pudesse ser removido e armazenado em seu devido recipiente. Este produto é um material que possui uma maior concentração de hidrocarbonetos e é o material precursor a ser utilizado para a produção do ligante asfáltico.

4.2.2. Tratamento Térmico do Produto de Fundo

Após o processo de destilação fracionada do produto líquido orgânico (PLO) constatou-se que o produto de fundo ainda não possuía uma consistência semelhante a um ligante asfáltico.

Para isto, foi proposta a realização de um tratamento térmico do produto de fundo com o objetivo de adquirir um ligante com uma viscosidade mais elevada do que a obtida através do processo de destilação.

Primeiramente foi estabelecida uma temperatura padrão e três variáveis de tempo para a realização da análise. O estabelecimento da temperatura a ser utilizada como padrão foi realizado de forma empírica utilizando sempre 40 g para cada tentativa realizada e 15 min. de aquecimento quando chegava à temperatura desejada. A princípio foi estabelecida uma temperatura de 300°C, porém observava-se que após o resfriamento o material ainda não atingia uma consistência desejada. Então resolveu-se elevar a temperatura para 410°C pensando em aumentar o teor de carbono da amostra, mas constatou-se que a essa temperatura o material começava a inflamar e consumir todo o material como observado na Figura 29.

Figura 29: Resultado da amostra após aquecimento a 410°C.



Fonte: Autor, (2014).

Devido a esta situação, decidiu-se diminuir a temperatura para 375°C e foi observado que a consistência da amostra se assemelhava à um ligante asfáltico comum como pode ser observado na Figura 30.

Figura 30: Resultado da amostra após aquecimento a 375°C.



Fonte: Autor, (2014).

Estabelecida a temperatura padrão para análise, resolveu-se analisar três tempos de aquecimento: 15, 30 e 45 minutos. Após o estabelecimento da temperatura e tempo iniciou-se os procedimentos de preparação das amostras.

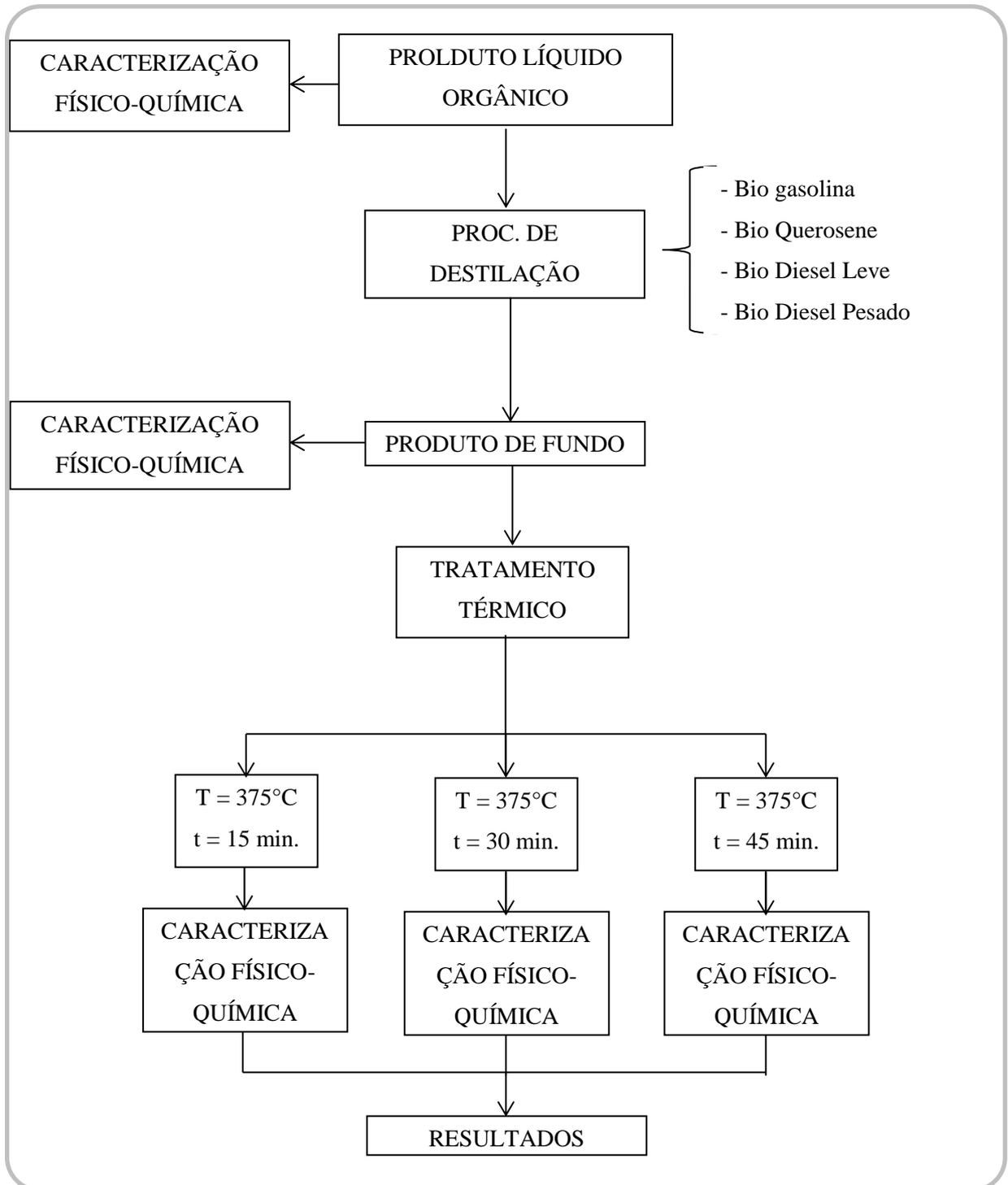
O primeiro passo consistiu na montagem da aparelhagem a ser utilizada. Inicialmente foi posicionado o forno mufla dentro de uma capela (Figura 31) para que, durante o processamento, os gases gerados pelo aquecimento do produto de fundo fossem liberados do lado exterior do laboratório visando à saúde pessoal e a segurança dentro do ambiente. Em seguida foi pesado em uma balança, marca SHIMADZU, modelo UX8200S, 40g de produto de fundo e acondicionado em um cadinho cerâmico. Em seguida o mesmo foi acomodado dentro do forno mufla a uma temperatura de 375°C com as três variáveis de tempo previamente estabelecidas: 15, 30 e 45 minutos. Após cada etapa de processo, o cadinho era retirado do forno e resfriado a temperatura ambiente.

Figura 31: Forno mufla operando dentro da capela



Fonte: Autor, (2014)

A Figura 32 ilustra de forma sistemática o desenvolvimento da metodologia para a realização deste trabalho.

Figura 32: Fluxograma do processo experimental.

Fonte: Autor, (2014).

4.3. MÉTODOS DE ANÁLISES

As análises realizadas objetivando-se as caracterizações físico-químicas do material utilizado como insumo, assim como do material utilizado como produto asfáltico ou ligante asfáltico estão descritas abaixo, as quais foram realizadas no Laboratório de Química da UNIFESSPA, no Laboratório THERMTEK da UFPA e no Laboratório de Pavimentação da empresa CONSTRUFOX localizada na cidade de Marabá/PA.

4.3.1. Índice de Acidez.

O Índice de Acidez foi determinado segundo a norma ABNT 14.448/2013, que é aplicável a produtos de petróleo, biodiesel e outros produtos derivados destes. O Índice de acidez foi calculado pela equação 01, cuja unidade é, mg KOH/g de amostra.

$$IA = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{Ma} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

A = Volume (mL) de base padronizada gasto na titulação;

B = Volume (mL) de base padronizada gasto para titular o branco;

N = Normalidade da base padronizada;

Ma = Massa da amostra (g).

4.3.2. Viscosidade (Saybolt-Furol).

A viscosidade foi determinada segundo a norma ABNT NBR 14950/2003, utilizando-se um viscosímetro Saybolt-Furol, marca CONTENCO, Modelo nº I-2025, para 2 provas, com orifício furol ($\varnothing = 3.15$ mm) para betume, mostrado na Figura 33.

Figura 33: Viscosímetro Saybolt-Furol.



Fonte: Autor, (2014)

4.3.3. Densidade Relativa.

A densidade relativa foi medida segundo o método do picnômetro, usando-se um picnômetro de 10 ml e utilizando como padrão água destilada. A densidade (massa específica) foi calculada pela equação 02.

$$\rho = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

ρ – densidade relativa;

m_1 – massa da amostra (g);

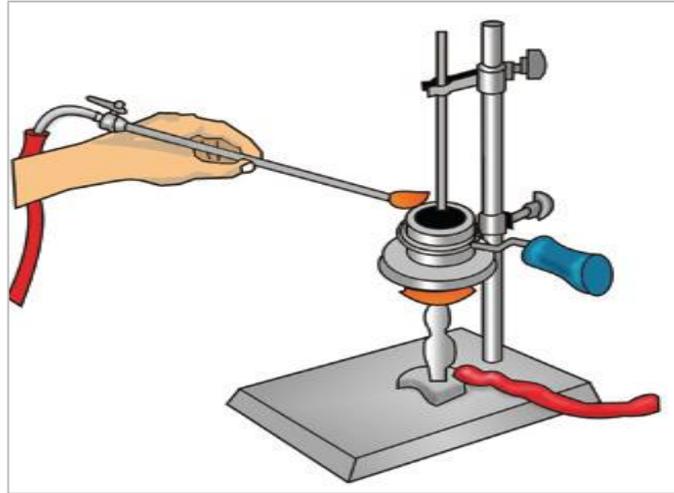
m_2 – massa da H₂O (g)

4.3.4. Ponto de Fulgor.

O ponto de fulgor é um ensaio ligado à segurança de manuseio do asfalto durante o transporte, estocagem e usinagem. Representa a menor temperatura na qual os vapores

emanados durante o aquecimento do material asfáltico se inflamam por contato com uma chama padronizada (BERNUCCI, 2006). A norma utilizada para execução deste ensaio é a ABNT NBR 11341/2014. A Figura 34 mostra um esquema do processo para determinação do ponto de fulgor.

Figura 34: Esquema do Ensaio de Ponto de Fulgor Pelo Vaso Aberto de Cleveland.



Fonte: Bernucci et al, (2006)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RESULTADO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA UTILIZADO E DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS OBTIDOS NA ETAPA DE PRODUÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.

Com o intuito de realizar a caracterização do óleo de palma (*Elaeis guineenses*, Jacq.) antes da realização do processo de craqueamento, a Tabela 11 mostra os resultados obtidos das análises físico-químicas do óleo de palma bruto que fora utilizado no experimento de craqueamento em escala piloto, na Usina de Craqueamento localizada no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (UFPA).

Tabela 11: Resultado da caracterização físico-química do óleo de palma bruto utilizados no processo de craqueamento em escala piloto.

Propriedades	Palma (Bruto)
Densidade (g/cm ³)	0,90
Viscosidade Cinemática (cSt)	48,05
Índice de Acidez (mg KOH/g)	4,80
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	179,40
Índice de Éster (mg KOH/g)	174,60
Índice de Refração	1,46
Teor de AGL (%)	2,41

AGL - Ácidos Graxos Livres

Fonte: Mota, (2013).

A Tabela 12 mostra os resultados dos parâmetros adotados e obtidos no processo de craqueamento do óleo de palma bruto, realizados em escala piloto no Laboratório de Processos de Separação Térmicas (TERMTEK/UFPA)

Tabela 12: Parâmetros operacionais e de processo referentes aos experimentos com óleo de palma bruto, em escala piloto.

Parâmetros de Processo	Valor
Taxa de aquecimento (°C/min)	-
Temperatura de craqueamento (°C)	450
Massa inicial de amostra (kg)	50
Massa inicial de catalisador (kg)	5
Tempo de craqueamento (min)	155
Rotação do agitador (rpm)	150
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	299
Tempo inicial de craqueamento (min)	75
Massa de combustível líquido (kg)	29,50
Massa de Rejeito sólido(kg)	1,85
Massa de gás gerado (kg)	18,64
Rendimento (%)	59,00

R: Carbonato de sódio recuperado.* Dados não determinados.

Fonte: Mota, (2013)

Observa-se na Tabela 11 que o óleo de palma bruto apresentou os mesmo valores citados pela resolução (RDC N° 270/2005) da ANVISA, destacando-se apenas o índice de saponificação que registrou valor abaixo que o especificado pela norma padrão. Na Tabela 12, observa-se que, em relação ao estudo da influência do tipo de matéria prima na reação de craqueamento em escala piloto, mantendo-se constantes as variáveis de processo, verificou-se que a reação de craqueamento com óleo de palma bruto obteve eficiência, visto que a reação de craqueamento com este tipo de óleo obteve bom rendimento em massa de biocombustível líquido. A temperatura inicial de craqueamento apresentou valor baixo, ou seja, o catalisador utilizado para este processo apresentou eficiência significativa no que diz respeito à diminuição de energia de ativação necessária para o início da quebra das moléculas do óleo de palma.

Visto que a matéria prima deste estudo é o PLO, devem-se destacar os resultados obtidos nesta etapa de craqueamento utilizando catalizador carbonato de sódio residual obteve um rendimento de 59% de PLO líquido.

5.2. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PLO UTILIZADO COMO INSUMO NA PRESENTE PESQUISA.

5.2.1. Caracterizações Físico-Químicas do PLO.

Os dados da caracterização física e química do PLO proveniente do processo de craqueamento em escala piloto no Laboratório de processos de Separações Térmicas (TERMTEK/UFGA) podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados das análises físico-químicas dos produtos obtidos (PLO) com óleo de palma e carbonato de sódio como catalisador, em escala piloto.

Propriedades	Valor
Densidade g/cm ³	0,98
Viscosidade cSt	4,96
Índice de acidez mg KOH/g	39,00
Índice de saponificação mg KOH/g	89,46
Índice de Éster mg KOH/g	50,46
Índice de AGL %	19,62
Índice de refração	1,45
Ponto de fulgor °C	26,00
Corrosividade	1 ^a
Água e sedimentos (%)	-
Resíduo de carbono (%)	0,74

Fonte: Mota, 2013

No que diz respeito aos parâmetros analíticos densidade e viscosidade cinemática, os mesmos encontram-se dentro e também próximos de valores estabelecidos pela resolução

ANP Nº 65, DE 9/12/2011 - DOU 12/12/2011 para o diesel derivado do petróleo, uma vez que o mesmo cita que a densidade e a viscosidade cinemática devem possuir valores no que tange a classificação S10, se aproximando mais ainda quando comparado às classificações S50, S500 e S1800 para diesel do Tipo A e do Tipo B.

Pode-se dizer ainda que a reação de craqueamento termocatalítico com óleo de palma bruto obteve resultados satisfatórios, no que tange a reação primária de craqueamento ou quebra das moléculas, uma vez que, os parâmetros índice de acidez, refração, saponificação, teor de éster, viscosidade cinemática e ponto de fulgor mostram uma relação destes parâmetros com a formação de compostos de baixo peso molecular e com baixo teor de oxigênio, visto que o biocombustível apresenta valores considerados baixos.

5.3. RESULTADO DOS PARÂMETROS PROCESSUAIS OBTIDOS NA ETAPA DE DESTILAÇÃO DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO.

Os dados das Tabelas 14, 15 e 16 referem-se aos resultados dos parâmetros processuais obtidos na etapa de destilação do produto líquido orgânico (PLO) no qual mostra a quantidade de biocombustíveis removidos de cada faixa de temperatura da destilação.

Tabela 14: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 1.

Dados		Temperatura (°C)	Massa (g)
Massa balão	353,28g	0 – 175	10,21
Massa béquer:	317,15g	175 – 235	72,58
Massa PLO1	1.552,66g	235 – 305	215,71
Horário do início do processo	11:55	305 – 410	562,11
Temperatura inicial	28,8°C		
Horário inicial do gotejamento	12:32	Massa Produto de Fundo (g)	
Temperatura inicial do gotejamento	154°C	545,44	

Fonte: Autor, (2014)

Tabela 15: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 2.

Dados		Temperatura (°C)	Massa (g)
Massa balão	402,72g	0 – 175	9,33
Massa béquer:	318,46g	175 – 235	68,44
Massa PLO1	1.390,17g	235 – 305	208,30
Horário do início do processo	15:50	305 – 410	431,62
Temperatura inicial	33,4°C		
Horário inicial do gotejamento	16:11	Massa Produto de Fundo (g)	
Temperatura inicial do gotejamento	160°C		539,38

Fonte: Autor, (2014)

Tabela 16: Destilação Fracionada (Resultados) - Batelada 3.

Dados		Temperatura (°C)	Massa (g)
Massa balão	402,00g	0 – 175	14,32
Massa béquer:	317,15g	175 – 235	46,63
Massa PLO1	1.350,88g	235 – 305	195,75
Horário do início do processo	15:55	305 – 410	273,33
Temperatura inicial	33,7°C		
Horário inicial do gotejamento	16:25	Massa Produto de Fundo (g)	
Temperatura inicial do gotejamento	152,4°C		704,49

Fonte: Autor, (2014)

Como a principal matéria prima a ser utilizada neste trabalho é o produto de fundo gerado no processo de destilação fracionada, os resultados das Tabelas 14, 15 e 16 mostram um bom rendimento gerado do mesmo. Em média, o rendimento foi de 35 a 40% em massa de produto de fundo. Já os biocombustíveis gerados em cada batelada não diferem dos valores de massa em relação a cada quantidade gerada.

5.4. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO DE FUNDO ANTES DO PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.

A Tabela 17 mostra os resultados das análises físico-químicas do produto de fundo proveniente do processo de destilação fracionada do PLO antes do processo de tratamento térmico.

Tabela 17: Resultados das análises físico-químicas do produto de fundo antes do tratamento térmico.

Ensaio	Unidade	Valores
Densidade relativa		0,9167
Viscosidade Saybolt-Furol		
a 135°C	s	100
a 150°C		60
a 177°C		13
Índice de acidez	mg KOH/g	37,31
Ponto de fulgor	°C	200

Fonte: Autor, (2014)

De acordo com os dados obtidos dos ensaios pode-se observar que a densidade relativa da amostra possui um valor próximo ao valor especificado pelo CAP que é de 0,9990 segundo Bernucci (2008). Realizando-se um comparativo entre os valores da viscosidade Saybolt da norma ABNT NBR 14950 e da amostra, percebe-se que o material analisado possui valor semelhante ao CAP 150-200 a 135°C; a 150°C ele possui valor semelhante ao CAP 50-70, porém a 177°C ele se aproxima do valor mínimo solicitado na especificação do CAP 85-100 e CAP 150-200 (15 a 60 segundos).

O valor obtido no ensaio de Ponto de fulgor mostra que o material estudado possui um valor abaixo do especificado pela norma que é 235°C para todos os tipos de CAPs. Porém mostra que, em relação ao ponto de fulgor do PLO, o ponto de fulgor do produto de fundo houve um aumento significativo.

O índice de acidez do PLO que era de 39 mg KOH/g, passou para 37,31 mg KOH/g no produto de fundo, indicando uma perda de 4,33% mg KOH/g.

5.5. RENDIMENTO DO PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO DO PRODUTO DE FUNDO DURANTE O PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.

Para a realização das primeiras análises e determinação do rendimento do produto de fundo após o processo de tratamento térmico foi pesado 40 g de produto de fundo para cada faixa de tempo (15, 30, 45 min.) à temperatura de 375°C. Os valores dos rendimentos podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18: Rendimento do PLO durante processo de tratamento térmico.

Amostras	Massa de entrada (g)	Massa de saída (g)	Rendimento (%)
Amostra 1 (15 minutos)	40	18,3	45,75
Amostra 2 (30 minutos)	40	14,7	36,75
Amostra 3 (45 minutos)	40	12,2	30,5

Fonte: Autor, (2014).

Os valores vistos na tabela acima mostram que os rendimentos do processo possuem valores muito baixos não chegando a 50% da massa inicial.

5.6. RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PRODUTO DE FUNDO APÓS O PROCESSO DE TRATAMENTO TÉRMICO.

A Tabela 19 mostra os resultados das análises físico-químicas do produto de fundo proveniente do processo de destilação fracionada do PLO após o processo de tratamento térmico.

Tabela 19: Resultados das análises físico-químicas do produto de fundo após o tratamento térmico

Propriedades	Unidade	Amostra 1 (15 min)	Amostra 2 (30 min)	Amostra 3 (45 min)
Densidade relativa		0,9185	0,9233	0,9376
Viscosidade Saybolt-Furol				
a 135°C	S	-	60	85
a 150°C		-	30	46
a 177°C		-	10	12
Índice de acidez	mg KOH/g	29,51	29,65	22,17
Ponto de fulgor	°C	210	200	240

Fonte: Autor, (2014).

Os resultados da densidade relativa mostram que todas as amostras obtiveram um aumento em relação do produto de fundo sem tratamento térmico, porém não o suficiente especificado pela norma, sendo a amostra 3 a que mais se aproximou do valor ideal (0,9990).

Os resultados da viscosidade da amostra 2 revelou que a mesma não atendeu a nenhuma especificação de CAP na temperatura em todas as temperaturas de análise e o ponto de fulgor também não correspondeu ao solicitado que é de 235°C. Já a viscosidade da amostra 3 atendeu as especificações do CAP 150-200 em praticamente todas as faixas de temperatura, no qual apenas a o valor da amostra na temperatura 177°C chega a ser aproximado exigido em norma (15 a 60 segundos).

Os valores observados no ensaio ponto de fulgor das amostras 1 e 2 revela que as mesmas não possuem valores ideais aos exigidos, porém a amostra 3 atende o valor mínimo solicitado.

Percebe-se também que houve uma redução significativa do índice de acidez do material ao longo do processo de tratamento térmico (mais de 10 mg KOH/g em média). O índice de acidez das amostras 1 e 2 revelaram valores próximos, porém a amostra 3 foi a que mostrou menor valor de todas.

6. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos em função dos parâmetros operacionais estabelecidos para a produção do produto de fundo e das amostras 1, 2 e 3 e a correlação entre os valores da caracterização físico-química realizadas permitiram concluir que apenas os valores obtidos na amostra 3 (375°C / 45min.) corresponderam aos mesmos valores especificados pelo CAP 150-200; e as demais amostras não atenderam os valores mínimos exigidos para ser classificado como ligante asfáltico.

Porém a partir da análise do rendimento na etapa de tratamento térmico revela que a produção desta amostra requer grande quantidade de produto de fundo produzido, o que deixa a amostra com certa inviabilidade de produção.

Pode-se afirmar que as amostras 1 e 2 comportaram-se com valores inferiores ao que pode-se classificar como um Ligante asfáltico, porém a análise dos resultados e as características física e visuais mostram que essas amostras poderiam se enquadrar como um óleo lubrificante.

Em relação ao ponto de fulgor do material, pode-se concluir que os valores obtidos para o produto de fundo e as amostras 1 e 2 indicam que pode existir ainda materiais voláteis, que ao aquecidos, podem causar combustão; já a amostra 3 possui ponto de fulgor de acordo com a norma vigente.

Embora a amostra 3 atenda as especificações exigidas para classificação de um ligante asfáltico, essa amostra possui características do CAP 150-200, um ligante asfáltico proveniente da destilação do petróleo que possui uma viscosidade baixa em relação aos demais CAPs e tipicamente utilizado em tratamentos superficiais de estradas e rodovias.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo da mistura do produto de fundo com um modificador melhorador de propriedades de asfalto;
- Realizar um estudo da mistura do produto de fundo com um modificador melhorador de propriedades de asfalto mais agregados pétreos;
- Realizar uma metodologia de tratamento variando a temperatura a tempo constante.

7. REFERÊNCIAS

ABNT *NBR 11341* – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **Derivados de petróleo – Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland**. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT *NBR 14448* – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica**. Rio de Janeiro, 2013.

ABNT *NBR 14950* – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **Materiais betuminosos – Determinação da viscosidade Saybolt Furol**. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT *NBR 7208* – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **Materiais betuminosos para pavimentação – terminologia**. 2p. Rio de Janeiro, 1982.

ACIKGOZ, C.; ONAY, O.; KOCKAR, O. M. **Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 71, p. 417–429, 2004.

AGROPALMA. Disponível em :<www.agropalma.com.br> acessado em out. 2014.

AMARAL, S. C., **Estudo de Misturas Asfálticas Densas com Agregados do Estado do Pará, Utilizando Asfalto Convencional (CAP 40) e Asfalto Modificado por Polímero SBS (Betuflex 65/60)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2011.

ANJOS, J. R. S.; GONZALEZ, W. A.; LAM, Y. L.; FRÉTY, R. 1983. **Catalytic decomposition of vegetable oils**. *Appl. Catalysis.*, n.,5. pp . 299.,1983

AUGUSTO, ANA LUCIA C. **Oxidação dos Solos da Polpa de Dendê (*Elaeis guineenses*) do Caiauné (*Elaeis oleífera*), do híbrido entre dendê e caiauné e da mistura destes óleos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Belém, 1992.

Benedito,S.E., Valverde, L.F.M., Sousa , R.B., Reguera, F. M., Pastura, N.M.R., Gonzalez, W.A., 10 Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador,1999.

BERNUCCI, L. B et al., **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**, 1ª Edição PETROBRAS/ABEDA, Rio de Janeiro, 2006

BOTTON V.; RIVA D.; SIMIONATTO E.L.; WIGGERS V.D.; ENDER L; MEIER H.F.; BARROS. A.A.C. **Craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez**. *Química Nova*. vol.35 nº.4 São Paulo, 2012.

BRASQUIMICA. **Tratamentos Superficiais**. Disponível em: <www.brasquimica.com.br/downloads/prg_dow_qtd>. Acessado em: 10/12/2014

CAMPESTRE. **Óleo de Palma-especificações técnicas**. Disponível em: <www.campestre.com.br/especificação_palmashtml> acessado em out. 2014

CARNEY, T. P., **Laboratory Fractional Distillation**. Nova York: The Macmillan Company, 1949.

CASTRO, BRUNO A. C. **Materiais Betuminosos**. Universidade Federal de Minas Gerais: UFMG, 2014.

CNT: SEST: SENAT. **Pesquisa CNT de rodovias 2014: relatório gerencial**. 338p. Brasília, 2014.

DA SILVA, MARCILENE S.; **Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*), Óleo de Palma (*Elaeis guineenses*) e Sabões do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Belém: UFPA, 2011.

DNER – Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **Pesquisa de Asfaltos Modificados por Polímeros – Relatório Final**. Ministério dos Transportes. Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico. Termos I, II e III. Brasília, 1998.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FELICI, PAULO H. N.; BORGES, JOSÉ L. B. **Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades de pequenos produtores: avaliação operacional de um protótipo**. Semina: Ciências Agrárias. V. 30, p; 779-792. Londrina-PR, 2009

FELTRE, RICARDO. **Química Orgânica**. 7ed.Vol 3. São Paulo: Moderna, 2008.

FERREIRA, CAIO C. **Estudo da Destilação Fracionada do Produto Líquido Orgânico Gerado no Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*)**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Pará. Belém: UFPA, 2013

FOUST A.S., WENZEL L.A., CLUMP C.W.; MAUS L.; ANDERSEN L.B. **Princípios das operações unitárias**. Tradução por Horacio Macedo – rio de janeiro: ltc, 2011.

FRÉTY, R.; ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. **Cracking and Hydrocracking of Triglycerides for Renewable Liquid Fuels: Alternative Process to Transesterification.** *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 22. No. 7 1206-1220, 2011

FURLAN Jr.; J; JALTNER, F. J.; AZEVEDO, G. F. P.; CAMPOS, I. A. **BIODIESEL: Porque tem que ser dendê?** Embrapa Amazônia Oriental. 205 p. Belém, 2006

GEANKOPLIS, C. J.; **Transport Process Principles (Includes Unit Operations).** Fourth Edition. 2002.

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. **Informações básicas sobre materiais asfálticos.** *Comissão de asfalto.* Rio de Janeiro, 1994

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. **Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos.** *Comissão de asfalto.* Rio de Janeiro, 1999.

IMPERPAV PROJETOS E CONSULTORIA. CAP 30-45 e CAP 50-70 sua utilização em revestimentos asfálticos: estudo comparativo. Relatório Técnico. 160p. São Paulo: ABCR, 2008.

JIMÉNEZ, Felix Edmundo P. **Manual de Pavimentação.** CEPSA Portuguesa Petróleos, Barcelona, ESP. 2010

MAYER, FLÁVIO DIAS. **Desenvolvimento da Tecnologia de Destilação Adequada à Produção de Álcool Combustível em Pequena Escala.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria: UFSM, 2010.

MATTIA, RAFAELA C. **Embriogênese Somática a Partir de Embriões Zigóticos de Dendzeiro (*Elaeis guineensis*).**

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Balço Energético Nacional: Relatório Final**. Rio de Janeiro, 2007

MOTA, S. A. P.; LHAMAS, D. E. L., COSTA, E. C., MACHADO, N. T., ARAÚJO, M. E., COSTA, J. M. M., BRANCO, E. R. N. C. “**Estudo da destilação do bio-óleo produzido a partir do processo de craqueamento do óleo de palma utilizando-se lama vermelha como catalizador**”. *XVII Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO)*, 2013.

NEGRÃO, D. P.; **Estudo de Asfaltos Modificados por Polímeros do Tipo RET para Aplicações em Pavimentos**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

PÁDUA, MARLÚCIA SOUZA. **Germinação *in vitro*, Indução e Caracterização de Massas Pró-embriogênicas de Dendezeiro (*Elaeis guineenses*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras: UFLA, 2012.

PAGANI, ADRIANA S. **Estudo Cinético do Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo Hidrocarbonetos em Catalizadores de FCC**. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas: UNICAMP, 2009

PERRY, R. H. PERRY'S *Chemical Engineer's Handbook*, 6th edition. PINES, H. J. A.; VESELEY, V. N.; IPATIEFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955.

PINTO, S. **Estudo do comportamento à fadiga de misturas betuminosas e aplicação na avaliação estrutural de pavimentos**. Rio de Janeiro, 478 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro: UFRJ, 1991.

RIBEIRO, E. B. O. “**O estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores**”. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SELLA, A., Classic Kit: Vigreux's Column. **Chemistry World**, vol.5, nº 4, Abril, 2008.

SILVA, M. S.; “**Craqueamento Termocatalítico do Óleo da Polpa de Buriti (*mauritia flexuosal.*) em um Reator de Leito Fixo Descontínuo em Escala de Laboratório**”. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2011.

SITE “BRASILIS NET”. **Pich Lake, Um Lago de Piche Natural em Trinidad Tobago**. Disponível em: <<http://brasilisnet.blogspot.com.br/2012/06/pitch-lake-um-lago-de-piche-natural-em.html>> acessado em nov. 2014.

SITE “PANORAMIO”. **Dendezeiro**. Disponível em: <<http://www.panoramio.com/photo/74867501>> acessado em out. 2014.

SITE “SÍTIO DO PICA-PAU ANGOLANO”. **Dendezeiro ou Palmeira-Dendém ou Coqueiro-de-Dendê**. Disponível em: <<https://sitiopicapauangolano.wordpress.com/2013/07/30/dendezeiro-ou-palmeira-dendem-ou-coqueiro-de-dende/>> acessado em nov. 2014.

SPEIGHT, J. G. *Synthetic fuels handbook: properties, process, and performance*. Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 2008.

STEFANI, V. **Introdução às Práticas de Química Orgânica Superior**. Porto Alegre, Sagra, 1976.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. *Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia*. 2ª Ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: interciência, 2008.

TREYBAL, R.E. **Extracción en fase líquida**. Mexico: Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1968.

VILLELA, A. A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da amazônia**. 2009. 175f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ. 2009.