



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

ANA PAULA SALES LEAL

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DA LAMA VERMELHA LIXIVIADA COMO
CATALISADOR NA ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

MARABÁ
2017

ANA PAULA SALES LEAL

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DA LAMA VERMELHA LIXIVIADA COMO
CATALISADOR NA ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
CATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

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

Orientador:

Prof^o. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota.

MARABÁ
2017

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

Leal, Ana Paula Sales

Estudo da aplicabilidade da lama vermelha lixiviada como catalisador na rota tecnológica de craqueamento térmico catalítico do óleo de fritura residual / Ana Paula Sales Leal; orientador, Silvio Alex Pereira da Mota. — 2017.

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, 2017.

1. Biocombustível. 2. Recursos naturais renováveis. 3. Craqueamento catalítico. 4. Destilação. I. Mota, Silvio Alex Pereira da, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 662.88

ANA PAULA SALES LEAL

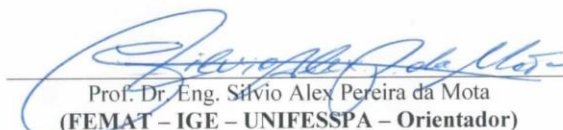
**ESTUDO DA APLICABILIDADE DA LAMA VERMELHA LIXIVIADA COMO
CATALISADOR NA ROTA TECNOLÓGICA DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO CATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

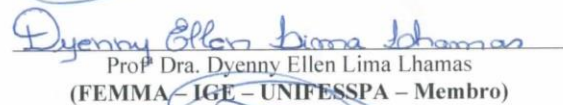
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e Sudeste
do Pará em cumprimento com as
exigências para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 17 de Março de 2017

CONCEITO: Excepciona

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dra. Dyenny Ellen Lima Lhamas
(FEMMA – IGE – UNIFESSPA – Membro)


Prof. Dr. Thiago Mittle Brito Ferreira Oliveira
(FAQUIM – ICE – UNIFESSPA)

Aos meus pais, Néia e Paulo, responsáveis por quem eu sou e por tudo de mais valioso que tenho na vida, minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus amados pais Néia e Paulo, por estarem presentes durante todo o meu caminhar, me apoiando, me dando forças para continuar, mesmo diante das adversidades da vida e sendo sempre meus exemplos de amor e determinação. Obrigada por confiarem em mim, me mostrarem sempre o caminho do bem e não medirem esforços para que eu chegasse até aqui. Eu os amo infinitamente.

Ao meu querido irmão Paulo Filho, no qual sempre me espelhei para ser uma boa aluna e futuramente uma engenheira de sucesso. Te amo mano velho.

A minha cunhada Dayse Leal pelas palavras de conforto, nos momentos difíceis e ao meu amado sobrinho Miguel que sempre me arranca sorrisos.

Ao meu namorado e companheiro de vida, Paulo Monteiro, sempre muito paciente, mesmo nos momentos mais difíceis e sempre levantando meu astral. Agradeço o amor e carinho dado a mim por todos esses anos.

As minhas amigas e irmãs de coração Nanda Simões e Nay Kluck, por tudo que me proporcionam. Alegrias, aventuras, diversão, companheirismo, confiança e muito amor. Minhas eternas confidentes.

A família Kluck que me acolheu nesses últimos meses de curso e fez eu me sentir em casa. Tia Marília, Nay, Luby, Juju, Amora e Brisa. Serei eternamente grata. Amo vocês.

Aos meus amigos e companheiros do “Chuta”. Agradeço a todos, por fazerem os meus dias na universidade mais alegres e a jornada menos difícil. Irei leva-los para sempre no coração.

A três grandes amigos, em especial, Bruno Mocbel, Danilo Marciano e Sorato Gonçalves, que muito me ajudaram na elaboração deste trabalho, sempre dispostos a ajudar, tirar dúvidas e a me motivar. Vocês são mais que especiais.

Aos meus companheiros do LPPTM, por toda a ajuda durante a elaboração desse trabalho. Vocês tornaram meus dias mais divertidos.

Ao meu orientador, professor Dr. Silvio Alex, pela orientação constante, dedicação, compreensão e paciência.

A todos os professores que tive durante esses anos de curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica, meu muitíssimo obrigada por todo o ensinamento repassado.

Aos guardas, as moças da limpeza e técnicos da UNIFESSPA, meu mais sincero obrigada.

A todos que não mencionei aqui, mas que me auxiliaram direta ou indiretamente na conclusão desse trabalho. Muito obrigada.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

Simone de Beauvoir

RESUMO

Ao longo dos anos o desenvolvimento industrial trouxe uma crescente geração de resíduos, que geram possíveis problemas ambientais. A lama vermelha é um resíduo gerado em grande quantidade na produção de alumina durante o processo Bayer. Tendo em vista os possíveis impactos ambientais relacionados à descarga inadequada desse resíduo, tem-se estudado o desenvolvimento de aplicações da lama vermelha nos diversos ramos da indústria. Dessa forma o estudo para uma aplicação viável desse resíduo, com fins lucrativos, é de grande valia. Para os processos de obtenção de biocombustíveis são utilizadas rotas tecnológicas distintas, uma delas é a do craqueamento térmico catalítico, onde são utilizados catalisadores, que tem a finalidade de aumentar o rendimento, diminuir a temperatura de operação e/ou alterações físico químicas dos produtos finais. Para este trabalho os materiais utilizados no craqueamento térmico catalítico foram o óleo de fritura residual e o catalisador utilizado foi a lama vermelha lixiviada em solução de ácido sulfúrico a 30% e tratada termicamente a 1200 °C nos tempos de 60 e 120 minutos. Foram analisadas as qualidades dos produtos obtidos na destilação, das frações de Biogasolina, Bioquerosene e Diesel Verde (densidade e índice de acidez), assim como o rendimento em frações de biocombustíveis. Observou-se, no presente trabalho que, a menor temperatura de início de craqueamento foi obtida utilizando-se o catalisador lama vermelha lixiviada e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 120 minutos, onde a mesma foi de 370 °C. O maior rendimento do PLO foi obtido com lama vermelha lixiviada e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 60 minutos, sendo o rendimento de 71,87%. A menor temperatura de destilação foi para a lama vermelha lixiviada e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 60 minutos, onde a mesma foi de 180 °C. Em relação ao índice de acidez os valores foram elevados, acima de 120 mgKOH/g. Já os valores de densidade foram entre de 0,84 e 0,86 g/cm³.

Palavras-chave: Lama vermelha, biocombustíveis, craqueamento térmico catalítico, catalisadores, óleo de fritura residual, destilação.

ABSTRACT

Over the years the industrial development has brought an increasing waste generation, that generate possible environmental problems. The red mud is a waste generated in large quantities in the production of alumina during the process. In view of the possible environmental impacts related to inadequate discharge of residue, has studied the development of applications of red mud in various branches of industry. In this way the study for a viable application of this residue, for profit, is of great value. For the processes of production of biofuels are used technological routes separate, one of them is the thermal cracking catalysts, which are used catalysts, which has the aim of increasing income, reducing operating temperature and/or changes physical chemical properties of final products. For this work and the materials used in thermal cracking catalysts were the frying oil residual, the catalyst used was the red mud leached in sulfuric acid solution at 30% and heat treated at 1200°C in times of 60 and 120 minutes. We analyzed the qualities of the products obtained in the distillation, the fractions of Biogasolina, Bioquerosene and Green Diesel (density and acidity index), as well as the yield in fractions of biofuels. It was observed in this study that the lowest temperature of initiation of cracking was measured using the catalytic converter red mud leached and heat treated at 1200 °C at the time of 120 minutes, where the same was 370°C. The highest yield of the PLO was obtained with red mud leached and heat treated at 1200 °C at the time of 60 minutes, and the yield of 71.87%. The lowest temperature of distillation was to the red mud leached and heat treated at 1200 °C at the time of 60 minutes, where it was 180 °C. In relation to the index of acidity values were high, above 120 mgKOH/g. Since the density values were between 0.84 and 0.86 g/cm³.

Keywords: red mud, biofuels, thermal cracking catalyst, catalysts, frying oil residual, distillation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do Processo Bayer.....	17
Figura 2 - Lagoa de deposição de lama vermelha.....	19
Figura 3 - Foto aérea do posto de operação da Rio Tinto Alcan's Jonquière, Quebec, Canadá .	19
Figura 4 - Estrutura cristalina da gibbsita	21
Figura 5 - Estrutura cristalina do diásporo	21
Figura 6 - Estrutura cristalina da boehmita	22
Figura 7 - Estrutura cristalina da hematita	23
Figura 8 - Estrutura cristalina da goethita	24
Figura 9 - Estrutura cristalina (A) anatásio e (B) rutilo	24
Figura 10 - Efeito do uso de catalisadores na velocidade da reação química.	28
Figura 11 - MEV de uma amostra de lama vermelha tratada termicamente a 1200 °C	30
Figura 12 - MEV das amostras de lama vermelha tratadas termicamente a 1200 °C e posteriormente lixiviadas	31
Figura 13 - Difratoograma da Lama Vermelha (lote I) da região Norte do Brasil	32
Figura 14 - Difratoograma da Lama Vermelha (lote II) da região Norte do Brasil	32
Figura 15 - Difratoogramas da Lama Vermelha calcinada a 600, 700, 800 e 900 °C	33
Figura 16 - Desenho esquemático da microestrutura do MEV	38
Figura 17 - Esquema bidimensional da incidência dos raios de difração	39
Figura 18 - Espectro gerado pelo EDS.....	40
Figura 19 - Esquema Bidimensional da difração dos raios-x por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância d	41
Figura 20 - Sistema de craqueamento em escala de bancada.....	43
Figura 21 - Sistema de destilação em escala de bancada	44
Figura 22 - Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho	45
Figura 23 - (A) H ₂ SO ₄ em pré- aquecimento (B) Lama vermelha no processo de lixiviação	46
Figura 24 - Lama vermelha lixiviada	47
Figura 25 - Filtragem da lama vermelha à vácuo.....	47
Figura 26 - Lama vermelha lixiviada, após a secagem	48
Figura 27 - Forno utilizado para secagem e sinterização da lama vermelha	48
Figura 28 - Amostra de lama vermelha tratada termicamente a 1200 °C, retirada após 60 min.	49
Figura 29 - Amostras de LVL, tratadas a 1200 °C, nos tempos de (A) 60, (B) 90, (C) 120 e (D) 150 min.....	49

Figura 30 - Craqueamento térmico catalítico em escala de bancada	50
Figura 31 - Aparato de destilação fracionada em escala de bancada instalado no LPPTM.....	52
Figura 32 - (A) Microscópio eletrônico de varredura (B) Porta amostras com LV	53
Figura 33 - Equipamento de Difratorômetro de Raios-X.....	54
Figura 34 - Picnômetro.....	54
Figura 35 - Micrografia da LV in natura (A). Micrografia da LVL (B)	56
Figura 36 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/60 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/60 min (B).....	58
Figura 37 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 90 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/ 90 min (B).....	60
Figura 38 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 120 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C em 120 min (B)	61
Figura 39 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 150 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/ 150 min (B).....	62
Figura 40 – (A) Gráfico %Na x Tempo; (B) %Al x Tempo	63
Figura 41 - (A) Gráfico %Si x Tempo; (B) %Ti x Tempo.....	64
Figura 42 - Gráfico %Fe x Tempo	65
Figura 43 – Difratorograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 60 min.....	66
Figura 44 - Difratorograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 90 min	67
Figura 45 - Difratorograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 120 min	68
Figura 46 - Difratorograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 150 min	68
Figura 47 - PLO's obtidos do craqueamento. (A) LVL60min (B) LVL120min	72
Figura 48 – Frações de Biocombustíveis obtidas na etapa de destilação.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do material residual em diferentes regiões do país.	18
Tabela 2 - Dados dos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala de bancada	51
Tabela 3 - Composição química da LV in natura e LVL	57
Tabela 4 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 60 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C em 60 min.....	59
Tabela 5 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 90 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C/ 90 min	60
Tabela 6 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 120 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C em 120 min.....	62
Tabela 7 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C/150 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C/150 min.	63
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas do PLO oriundo do craqueamento térmico-catalítico do OFR e óleo de palma em escala de bancada.	70
Tabela 9 - Rendimento do PLO e dos subprodutos gerados no craqueamento.....	71
Tabela 10 - Comparação da etapa de craqueamento de diversos autores.	71
Tabela 11 - Acidez das frações da destilação.....	73
Tabela 12 - Rendimento das frações da destilação.....	74
Tabela 13 - Densidade das frações da destilação.	74
Tabela 14 - Especificações dos combustíveis (biodiesel de óleo de fritura e diesel convencional) utilizados em ônibus de transporte coletivo.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo

LV – Lama Vermelha

LVL – Lama Vermelha Lixiviada

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

EDS – Espectroscopia de energia Dispersiva

PLO – Produto Líquido Orgânico

LVL60 min - Lama vermelha lixiviada tratada termicamente a 1200°C por 60 minutos

LVL120 min - Lama vermelha lixiviada tratada termicamente a 1200°C por 120 minutos

LV 800 – Lama vermelha tratada termicamente a 800°C

PAE – Pó de Aciaria Elétrica

PAE300 – Pó de Aciaria Elétrica tratado termicamente à 300°C

PAE600 – Pó de Aciaria Elétrica tratado termicamente à 600°C

PAE8D – Pó de Aciaria Elétrica em contato por 8 dias

IA - Índice de Acidez

GNC – Gases Não Condensados

TIC – Temperatura de Início de Craqueamento

OFR – Óleo de Fritura Residual

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	MATERIAL RESIDUAL LAMA VERMELHA	17
3.2	ESTRUTURAS MINERALÓGICAS DA LAMA VERMELHA.....	20
3.2.1	Gibbsita.....	20
3.2.2	Diásporo.....	21
3.2.3	Boehmita	22
3.2.4	Hematita	22
3.2.5	Goethita	23
3.2.6	Rutilo e Anátasio.....	24
3.3	PROCESSOS DE TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA	25
3.3.1	Secagem	25
3.3.2	Lixiviação.....	25
3.3.3	Sinterização	26
3.4	CATALISADORES	27
3.4.1	Aplicação da Lama Vermelha como Catalisador	28
3.4.2	Análise Morfológica da Lama Vermelha.....	29
3.4.3	Composição da Lama Vermelha: Fases Mineralógicas versus Temperatura de Tratamento.....	31
3.5	CRAQUEAMENTO	33
3.5.1	Produto Líquido Orgânico (PLO).....	34
3.6	DESTILAÇÃO	35

3.6.1	Destilação do Produto Líquido Orgânico	36
3.6.2	Produtos da Destilação Fracionada	36
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	37
3.7.2	Difração de Raios-X (DRX)	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1	MATERIAL	42
4.1.1	Matéria Prima	42
4.1.2	Reagentes	42
4.2	EQUIPAMENTOS	42
4.2.1	Sistema de Craqueamento e Destilação em Escala de Bancada	42
4.3	METODOLOGIA	44
4.3.1	Lixiviação	46
4.3.2	Tratamento Térmico	48
4.3.3	Craqueamento do Óleo de Fritura Residual	50
4.3.4	Destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO)	51
4.4	MÉTODOS DE ANÁLISE	52
4.4.1	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	52
4.4.2	Análise de Difração de Raios – X (DRX)	53
4.4.3	Caracterização Físico-Química dos Produtos obtidos do Craqueamento e da Destilação	54
4.4.3.1	Cálculo da Densidade	54
4.4.3.2	Cálculo do Índice de Acidez	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

5.1	TRANSFORMAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DA LAMA VERMELHA	56
5.2	ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS- X DA LAMA VERMELHA LIXIVIADA 65	
5.3	RESULTADO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ETAPA DE CRAQUEAMENTO: QUALIDADE DOS PLO'S PRODUZIDOS.	69
5.4	RESULTADO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ETAPA DE DESTILAÇÃO: QUALIDADE DOS PRODUTOS DESTILADOS.....	72
6	CONCLUSÃO.....	76
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência das atividades de algumas indústrias do setor primário (Siderurgia, Metalurgia e produção de Alumínio Primário) tem-se a geração de uma grande quantidade de resíduos, que geralmente são armazenados em ambientes próximos às fábricas, devido ao elevado custo que representam o transporte, tratamento e a gestão adequada destes resíduos. Estes, por sua vez, são agressivos e tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar os solos e os lençóis freáticos, se não forem tratados antes do seu armazenamento (MERCURY et al, 2010).

Nos dias de hoje as discussões acerca de novas tecnologias que envolvem os processos químicos e seu papel econômico, social e ambiental, vem ocasionando o desenvolvimento de novos materiais, utilizando diversos resíduos como matéria-prima, despertando grande interesse da comunidade científica e do setor produtivo (BALAKRISHNAN et al, 2009; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Dessa forma diversas iniciativas interessantes têm possibilitado a aplicação de materiais alternativos em uma infinidade de processos e reações, tais como materiais adsorventes, suporte catalítico e catalisadores (DEMIRBAS, 2009; SUSHIL; BATRA, 2008).

Um dos maiores problemas ambientais com relação à indústria de produção do alumínio é o descarte do resíduo da bauxita, denominado de lama vermelha (LV). A lama vermelha é um resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer, de produção de alumina (SILVA FILHO et al, 2008). É constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 μm , cerca de 325 mesh), apresentando uma área superficial de 13-22 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e apresentando como principal característica uma elevada alcalinidade, com pH entre 10 e 13 (PRADHAN et al., 1996; HIND et al., 1999).

A composição química da lama vermelha varia e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Geralmente, a lama vermelha retém todo ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (Apud SILVA FILHO et al, 2008).

Segundo dados encontrados na literatura, diversas fases mineralógicas têm sido identificadas na constituição da lama vermelha por difratometria de raios-X, dentre elas, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (FeOOH), hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), magnetita (Fe₃O₄), rutilo (TiO₂), anatásio (TiO₂), bayerita (Al(OH)₃), haloisita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), boemita (γ -

AlO(OH)), diásporo (AlO(OH)), gibsitita (Al(OH)₃), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), quartzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), perovskita (CaTiO₃), sodalita (Na₂OAl₂O₃1.68SiO₂1.73H₂O), cancrinita sódica (Na₆[Al₆Si₆O₂₄].2CaCO₃.H₂O), katoita (Ca₃Al₂SiO₂(OH)₁₂) e gesso (CaSO₄. 2H₂O), dentre outras (Apud RESENDE, 2013).

Para as diversas aplicações desse resíduo é importante conhecer suas características para corroborar suas potencialidades. Dessa forma faz-se necessário a inserção de algumas técnicas de análise, como o princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e a Difração de Raios-X (DRX), que basicamente descrevem a parte morfológica e mineralógica das amostras do resíduo de lama vermelha (SOUZA; ANTUNES, 2011; GARCIA, 2012).

Neste contexto, o presente trabalho visou estudar a viabilidade da produção de frações de biocombustíveis semelhantes a gasolina, querosene e diesel via craqueamento térmico catalítico do óleo de gordura residual, utilizando lama vermelha tratada termicamente a 1200°C na proporção de 5% (m/m), como catalisador, seguida de destilação do produto líquido Orgânico (PLO) em escala de bancada de destilação.

Os catalisadores foram caracterizados em termos de DRX, EDS, e MEV, e as frações de biocombustíveis semelhantes a Gasolina, Querosene e Diesel foram analisadas em termos de densidade, índice de acidez.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a aplicabilidade da lama vermelha lixiviada (LVL), tratada termicamente, como catalisador e aplica-la na rota tecnológica de craqueamento do óleo de fritura residual, avaliando a potencialidade do material no processo de produção de biocombustíveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

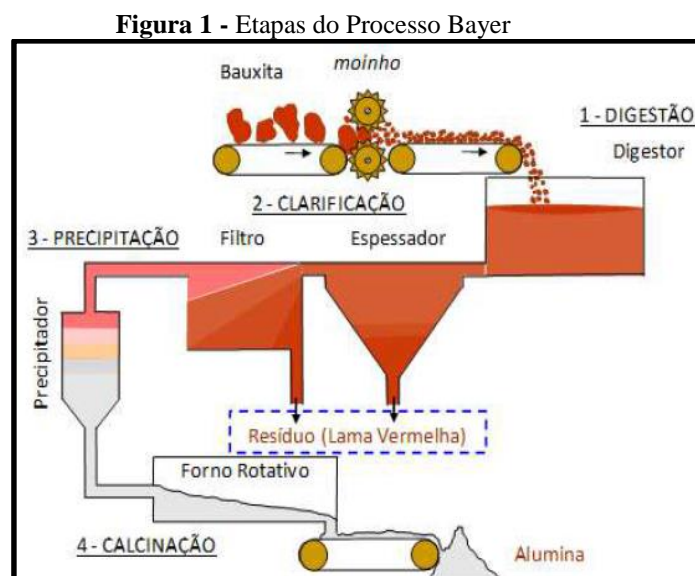
- Analisar a qualidade e potencialidade da lama vermelha in natura e LVL com H₂SO₄ 30%, através da caracterização microestrutural e composicional, usando análises de MEV, EDS, e DRX;
- Estudar a transformação microestrutural da LVL com H₂SO₄ 30% e tratada termicamente a 1200 °C nos tempos (60, 90, 120, 150 minutos);
- Estudar a eficiência da aplicação da LVL com H₂SO₄ 30%, tratada termicamente a 1200 °C, na reação de craqueamento de óleo de fritura residual, visando a produção de biocombustíveis (PLO);
- Estudar os parâmetros (rendimento, índice de acidez e densidade) do processo de destilação, Biogolina (T ≤ 160 °C), Bioquerosene (160 °C ≤ T ≤ 245 °C) e Diesel Verde (245 °C ≤ T ≤ 340 °C) dos biocombustíveis oriundos da reação de craqueamento de óleo de fritura residual.
- Comparar as mudanças microestrutural e composicional da LV in natura tratada termicamente a 1200 °C nos tempos (60, 90, 120, 150 minutos) realizada por Oliveira (2016), com o presente trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAL RESIDUAL LAMA VERMELHA

A indústria de extração de alumínio é responsável por gerar, anualmente, toneladas de resíduo denominado lama vermelha, durante o processo de produção da alumina. A lama vermelha, proveniente do processo Bayer durante a digestão da bauxita, é constituída por óxidos metálicos insolúveis, dispersos em um meio altamente alcalino (DA MOTTA et al, 2007).

Segundo SAMPAIO, ANDRADE E DUTRA (2005), o processo Bayer inicia pela moagem da bauxita e em seguida ocorre a adição de solução de NaOH, que dissolve o alumínio presente no mineral, sob pressão, em reatores, formando o íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Finalizada a etapa de digestão, vem a etapa de clarificação, que consiste em processos de sedimentação (em espessador) e filtração. Nessa etapa de clarificação a lama vermelha é separada do licor, rico em hidróxido de alumínio, e bombeada para áreas de disposição (lagos). Na figura 1 está esquematizado o processo de obtenção da lama vermelha.



Fonte: GARCIA, (2012)

Algumas impurezas são encontradas nesse resíduo, que são aquelas que não são dissolvidas de forma significativa, além da alumina que não é extraída na etapa da digestão. As principais impurezas são os óxidos de ferro, sílica e titânio, enquanto que outros

elementos, como zinco, fósforo, níquel e vanádio são encontrados em vestígios (VILLAR, 2002). Dependendo do minério, os óxidos de ferro compreendem até 60% da massa da lama vermelha, conferindo assim sua cor vermelho-tijolo, que dá origem ao seu nome (LIU, 2013).

De acordo com Manfroi (2009), a diversidade dos componentes constituintes da lama vermelha é determinada de acordo com a natureza da bauxita e como o minério foi processado. Esses fatores são tão importantes na microestrutura que o material residual possui, que contribui para a grande variação na sua composição, mesmo se tratando da lama vermelha encontrada no mesmo país. Como pode ser visualizado na Tabela 1, as composições da lama vermelha da região norte e sudeste do Brasil.

Tabela 1 - Composição do material residual em diferentes regiões do país.

LOCALIDADE	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Na ₂ O %	TiO ₂ %	MgO %	CaO %	K ₂ O %
Região Norte	40,2	19,1	19,9	9,01	3,07	0,04	1,23	0,12
Região Sudeste	21,05	19,45	5,70	--	0,20	2,86	1,72	--

Fonte: MANFROI (2009)

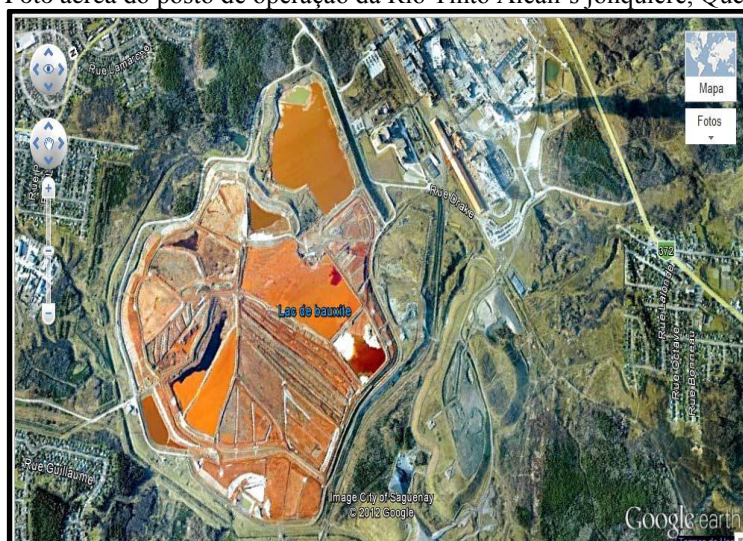
Devido à elevada alcalinidade da lama e demais propriedades químicas, seu acondicionamento final inadequado pode causar diversos impactos ambientais. Geralmente, a lama é depositada em forma de barragens de rejeito que exigem áreas extensas, bem como cuidados constantes para a manutenção das mesmas (Figura 2). Dessa forma o descarte e o gerenciamento deste resíduo constituem grande parte do custo global do processo de produção da alumina (PEDRO, 2014).

Figura 2 - Lagoa de deposição de lama vermelha

Fonte: GARCIA, (2012)

Um dos problemas principais da disposição desse resíduo, além da grande quantidade de volume de material gerado, é o fato da vida útil das lagoas de disposição ser muito curta, durando apenas de 4 a 7 anos, sendo que o processo de reabilitação é lento, não tendo uma variável compatível, entre a quantidade, durabilidade e a reabilitação dessas lagoas (DA MOTTA et al, 2007).

Com o aumento na quantidade de lama vermelha gerada, é necessário o aumento no número de reservatórios especiais para estocagem desse material, sendo esses revestidos por uma manta de (cloreto de polivinila) PVC. Esses reservatórios necessitam de áreas de grandes extensões (Figura 3), sendo muitas vezes da mesma proporção ou maior que a planta de beneficiamento (GARCIA, 2012).

Figura 3 - Foto aérea do posto de operação da Rio Tinto Alcan's Jonqui re, Quebec, Canadá

Fonte: RESENDE, (2013)

Os riscos com relação ao rompimento das lagoas ou à formação de nuvens de poeira alcalina a partir da lama seca também estão presentes, representando um motivo de preocupação para as populações vizinhas, como o trágico acidente com rompimento do reservatório de lama vermelha na refinaria de alumina Ajka Timföldgyár, na Hungria, em outubro de 2010 (Apud RESENDE, 2013).

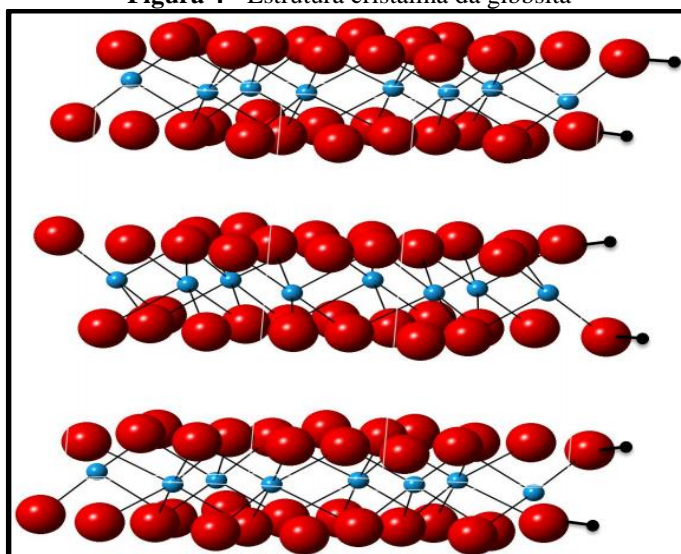
3.2 ESTRUTURAS MINERALÓGICAS DA LAMA VERMELHA

De acordo com Antunes et al. (2011), a lama vermelha sem tratamento apresenta as seguintes fases cristalinas: hematita (Fe_2O_3 , trigonal), goethita (FeOOH , ortorrômbico), gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$, monoclinico), boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$, ortorrômbico), anatásio (TiO_2 , tetragonal), diásporo ($\alpha\text{-AlO(OH)}$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, triclinico), quartzo, calcita, sodalita, rutilo e silicatos de sódio e alumínio.

3.2.1 Gibbsita

A gibbsita pode ser representada por $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ e é constituída de 62,8% de Al_2O_3 e 31,8% a 34,12% de perda ao fogo. Consiste em uma estrutura lamelar simples formada pelo encadeamento de octaedros, nos quais o centro é ocupado por átomos de Al e os vértices por íons hidroxila (SILVA, 2014). Os octaedros se encontram ligados por meio de arestas comuns, de modo que somente uma parte das posições disponíveis no mineral estão ocupadas por íons hidroxila. Esse mineral é um constituinte comum de solos e argilas presentes em lugares de clima quente e é encontrado em alguns depósitos com alta pureza (PEREIRA, 2008).

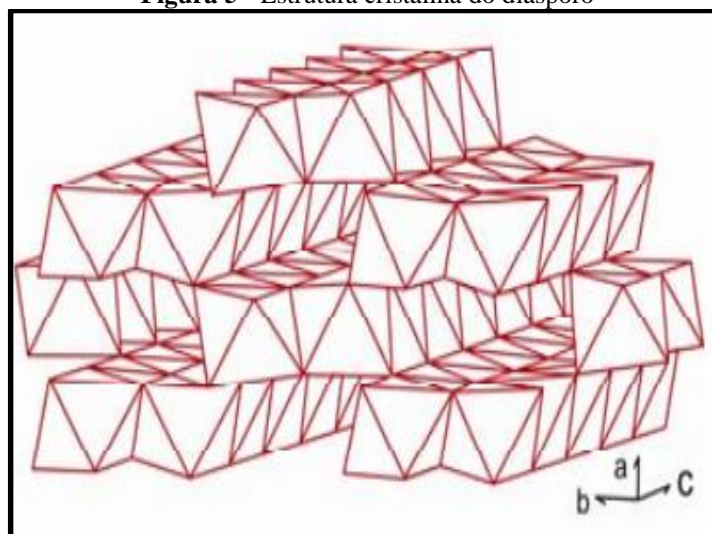
Na Figura 4 é possível visualizar toda a estrutura cristalina do material, mostrando assim que o mesmo se trata do verdadeiro hidróxido de alumínio, enquanto que outros compostos como boehmita e diásporo são ambos óxido-hidróxido de alumínio, isso devido somente a estrutura cristalina que é capaz de modificar todas as propriedades de qualquer que seja o composto (PEREIRA, 2008).

Figura 4 - Estrutura cristalina da gibbsita

Fonte: UFVJM, (2017)

3.2.2 Diásporo

O diásporo é representado pela estrutura α -AlO(OH) e sua composição é 85,0% de Al_2O_3 e 15% de H_2O . O diásporo é ortorrômbico de classe bipiramidal, seus cristais geralmente são finos, tubulares paralelamente [010] e algumas vezes alongados em [001]. Possui dureza na escala de Mohs entre 6,5-7 e densidade relativa 3,3-3,5 g/cm^3 . O diásporo, na sua forma maciça de granulometria fina é o componente principal de muitas bauxitas. (KLEIN e DUTROW, 2011). Na figura 5 pode-se visualizar a estrutura do diásporo.

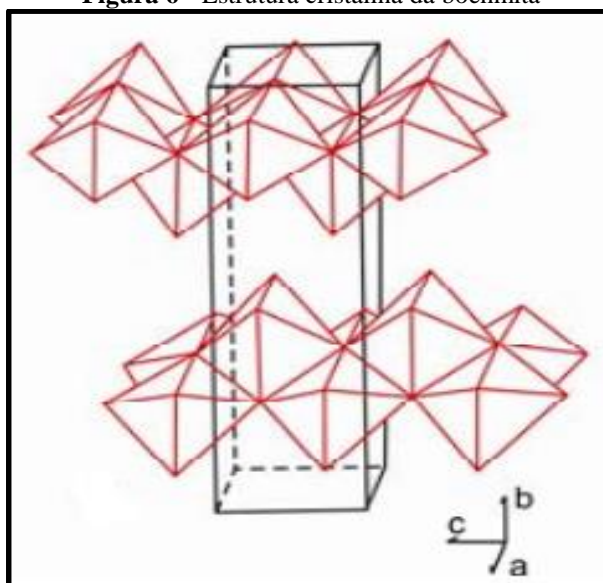
Figura 5 - Estrutura cristalina do diásporo

Fonte: VALETON, (1972)

3.2.3 Boehmita

A boehmita (γ -AlOOH) é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Aman (Ortorrômbico bipiramidal) ($a=3,694 \text{ \AA}$, $b=12,214 \text{ \AA}$, $c=2,868 \text{ \AA}$). Na boehmita, o arranjo de empilhamento das três folhas de oxigênio é cúbica fechada, tal como as folhas duplas octaédricas de alumínio. Na dupla camada pode-se fazer a distinção entre dois tipos de oxigênio. Cada oxigênio no meio da dupla camada é compartilhado por outros quatro octaedros, enquanto que os oxigênios externos são compartilhados por apenas dois octaedros. O empilhamento das camadas é tal que os grupos hidroxila de uma camada são localizados acima da depressão entre as hidroxilas da camada adjacente. O espectro de infravermelho da boehmita tem um estiramento característico de OH com máximos em 3297 e 3090 cm^{-1} . As interações entre as hidroxilas geram, no infravermelho, absorções características em dois números de onda, 1160 e 1080 cm^{-1} . Tem densidade de 3 a $3,07 \text{ g/cm}^3$ e dureza na escala de Mohs de 3 . (SOARES, 2010). A Figura 6 representa a forma cristalina da boehmita.

Figura 6 - Estrutura cristalina da boehmita



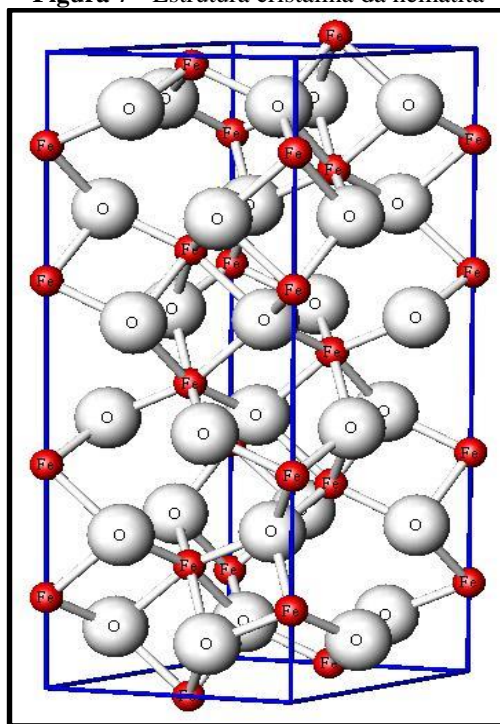
Fonte: VALETON, (1972)

3.2.4 Hematita

A hematita é um óxido de ferro representado pela fórmula Fe_2O_3 (69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio), apresentando comumente substituição do ferro por titânio ou alumínio,

porém em baixa quantidade. A hematita é trigonal-hexagonal, normalmente na forma terrosa ou como lâminas na forma especular. Tem cor vermelha opaca nas apresentações terrosas e metálica preta nos cristais. Tem dureza de 5,5 a 6,5 na escala de Mohs, densidade de 5,26 g/cm³ e sistema cristalino hexagonal. Aparece em rochas de todas as idades, sendo a mais comum forma de ferro encontrada naturalmente (SILVA, 2014). Na figura 7 está representada a estrutura cristalina da hematita.

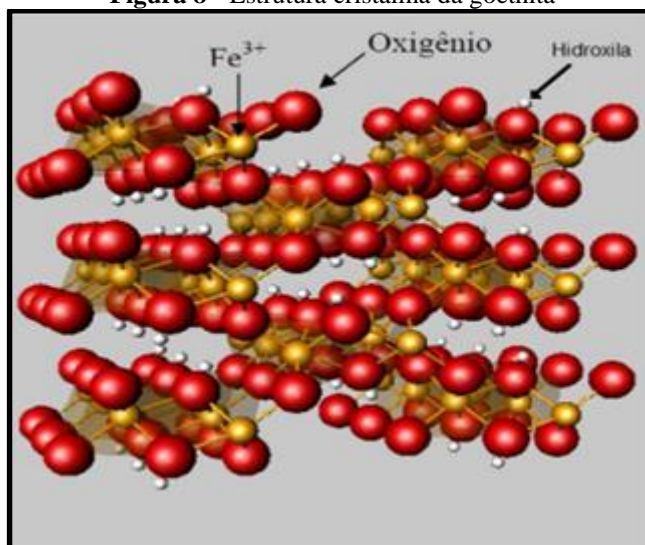
Figura 7 - Estrutura cristalina da hematita



Fonte: GEOCITIES, (2017)

3.2.5 Goethita

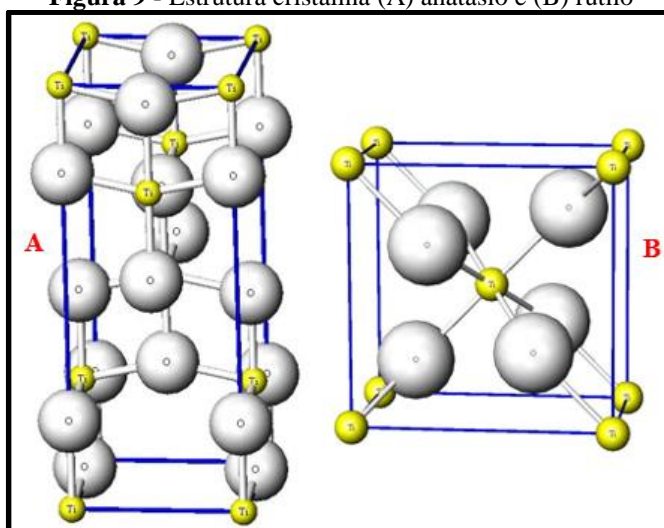
É um oxihidróxido de ferro (Figura 8), representado pela fórmula química $\text{FeO}(\text{OH})$ e é constituída de 62,9% de ferro, 36% de oxigênio e 1% de hidrogênio, normalmente com água adsorvida ou água capilar (SILVA, 2014). Não é incomum a substituição de átomos de ferro por átomos de alumínio. É opaco sedoso, de cor castanho amarelado, tem sistema ortorrômbico com dimensões $a=4.596 \text{ \AA}$, $b=9.957 \text{ \AA}$, $c=3.021 \text{ \AA}$, $Z=4$. Tem clivagem perfeita no plano [010], densidade de 4,27 g/cm³ podendo chegar a 3,3 para materiais com muita contaminação e dureza na escala de Mohs de 5 a 5,5. Formado principalmente do intemperismo de rochas que contenham ferro, pode também ser formado por ação biológica pela direta precipitação de ferro existente em águas (SOARES, 2010).

Figura 8 - Estrutura cristalina da goethita

Fonte: MAGALHÃES, (2008)

3.2.6 Rutilo e Anátasio

O rutilo e o anátasio são polimorfos do dióxido de titânio, com fórmula química TiO_2 , ou seja, apesar de serem quimicamente iguais, possuem empacotamentos ou rede cristalina diferentes. Os dois têm sistema tetragonal dipiramidal, mas o rutilo tem dimensões $a=4.594 \text{ \AA}$, $c=2.958 \text{ \AA}$, $Z=2$, densidade de 4,18 a 4,25 g/cm^3 , dureza na escala Mohs de 6 a 6,5, enquanto o anátasio tem dimensões $a=3.793 \text{ \AA}$, $c=9.510 \text{ \AA}$, $Z=4$, densidade de 3,88 g/cm^3 e dureza na escala Mohs de 5,5 a 6 (SOARES, 2010). A Figura 9 mostra a célula unitária dos cristais de rutilo e anátasio.

Figura 9 - Estrutura cristalina (A) anátasio e (B) rutilo

Fonte: GEOCITIES, (2017)

3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA LAMA VERMELHA

3.3.1 Secagem

O principal objetivo da secagem é o de eliminar água do material a ser utilizado. A eliminação da água ocorre por evaporação através do surgimento de calor, realizado mediante uma corrente de ar (COSTA, 2013).

Trata-se de um processo térmico que realiza a eliminação de grande parte da água de constituição e de adição, e depende de alguns fatores: estado do ar (temperatura e umidade), a quantidade de ar em contato com o material a secar, a superfície específica do material (relação superfície/volume) e a natureza do material (NAVARRO et al, 1999).

O processo de secagem é considerado aparentemente simples, uma vez que os fenômenos físicos que são examinados durante a evaporação de umidade residual, das massas cerâmicas, são evidentes e controláveis. A única dificuldade neste caso é exclusivamente do equipamento a ser utilizado nesta etapa. Com a evaporação da água residual, nota-se um aumento na resistência mecânica da peça cerâmica crua, e que é atribuída pela densificação provocada pelo empacotamento e atração de partículas que aumentam as forças de ligação entre elas (HECK, 1996; BRISTOT, 1996).

3.3.2 Lixiviação

Segundo Magalhães (2012), a lixiviação é o termo aplicado ao processo de recuperação de uma espécie metálica presente em um dado minério, por meio de solvente seletivo. O processo consiste na transferência de massa entre a fase sólida e líquida, com extração dos componentes solúveis no solvente. Pode ser conduzida em diferentes condições e ocorrer em soluções tanto ácidas quanto básicas, sob condições oxidantes, neutras e redutoras, atmosféricas ou sob pressão.

Vários fatores influenciam a velocidade e nível de lixiviação de elementos contidos em uma matriz sólida. Por exemplo, no que diz respeito à granulometria, o tamanho das partículas condicionam a superfície do material exposta à lixiviação, a proporção da área da superfície pelo volume, o tamanho médio das partículas e a estrutura interna do poro no material, controlam a área da superfície onde a dissolução de sólido pelo líquido ocorre (QUARESMA, 2012).

Quaresma (2012) afirma ainda que a temperatura de lixiviação é uma propriedade essencial em um sistema e afeta a solubilidade e a taxa de reação dos constituintes envolvidos. Ela varia com o clima, com a profundidade, com a localização e com as reações químicas que possam ocorrer em um cenário de disposição.

O tempo de lixiviação é definido com o tempo no qual o lixiviante fica em contato com o resíduo e deve ser tal que as concentrações máximas dos elementos contaminantes possam ser obtidas acima ou bem próximas do equilíbrio químico entre o lixiviante e o resíduo. Já os fatores químicos que podem influenciar a lixiviação são o pH no controle da solubilidade das fases químicas; influência dos agentes complexantes e papel do potencial de oxidação-redução na solubilidade dos constituintes (MAGALHÃES, 2012).

3.3.3 Sinterização

Segundo Costa (2013) entende-se por sinterização o processo de tratamento térmico a temperaturas elevadas, onde um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo conseqüentemente, a porosidade do material. Devido a essa densificação, o material sofre uma retração (que se pode chamar de retração de queima do material), influenciando na estabilidade dimensional e na resistência mecânica final do produto cerâmico.

A sinterização é considerada a etapa mais importante na fabricação de produtos pelas técnicas da metalurgia do pó. É um processo complexo pelas mudanças e/ou transformações, pois podem ocorrer todos os processos de interação físico-químicos entre as distintas partículas que compõe o material. Poderia se pensar que os fenômenos que ocorrem durante a sinterização seriam todos de estado sólido, entretanto, a sinterização pode também se realizar em presença de fase líquida transitória ou permanente, o que dificulta a explicação dos mecanismos intervenientes. Por outro lado, a sinterização com fase líquida é importante, pois a sua adequada utilização é uma técnica importante para a densificação do material e um processo para se obter melhores propriedades mecânicas (WEINAND, 2009).

Assim, o controle de parâmetros como a temperatura, a atmosfera, o tempo e a velocidade de aquecimento e de resfriamento do processo devem obedecer a controles rígidos, de forma a se evitar a formação de precipitados e/ou segregações que possam modificar a homogeneidade do material e alterar suas propriedades físicas e mecânicas.

Quando as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade, iniciam-se os mecanismos de sinterização, que podem ser divididos em três estágios, conhecidos também como teoria da sinterização (COSTA, 2013):

I- Etapa inicial ou formação da área de contato (necking stage): as partículas começam a unir-se entre si. Nesta etapa da sinterização não há um crescimento visível das partículas e a retração macroscópica é praticamente imperceptível.

II- Diminuição do volume dos poros: com o tempo de sinterização, os poros (fases vazias) diminuem, e se tem um sistema formado por um material maciço e poros. Os poros são na realidade um reservatório de vazios, os vazios se difundem dentro da matriz e são aniquilados nos poros maiores no estágio intermediário, do qual os poros ainda são maiores e ao mesmo tempo ainda há bastante contorno de grão. Neste estágio a retração e a diminuição da porosidade apresentam uma velocidade maior que no estágio final.

III- Formação da porosidade fechada: neste estágio, os poros tendem a conseguir uma forma esférica. A velocidade de sinterização diminui e o aumento da retração da peça cerâmica é muito menor do que na etapa anterior, sendo difícil determinar o término do processo de sinterização.

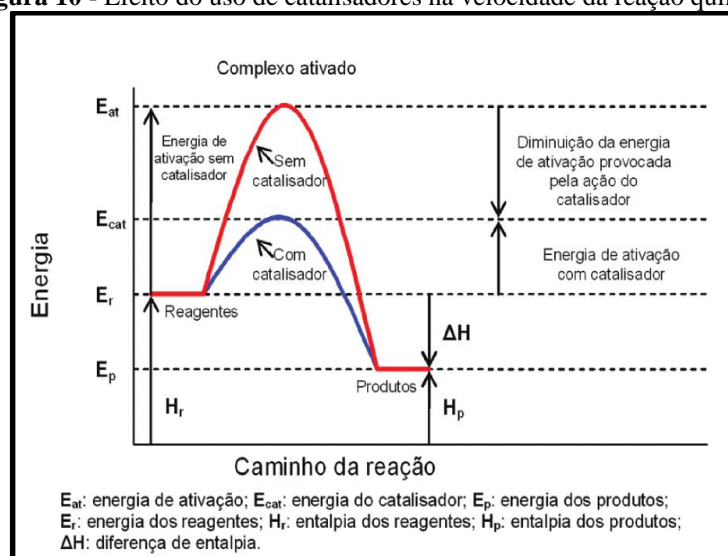
3.4 CATALISADORES

A velocidade de reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias (Figura 10), que não fazem parte da estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática em diversos processos químicos, como a produção do álcool, a partir do açúcar, por fermentação. Essa substância é conhecida por catalisador (CARREÑO et al, 2002).

Os catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo (CARREÑO, et al, 2002 e LEMCOFF, 1977).

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (FIGUEIREDO, 1989).

Figura 10 - Efeito do uso de catalisadores na velocidade da reação química.



Fonte: QNInt, (2017).

3.4.1 Aplicação da Lama Vermelha como Catalisador

Lourenço (2015) estudou o processo de craqueamento térmico e térmico catalítico, em escala de bancada e escala piloto, do óleo de palma para a produção de biocombustíveis utilizando a LV calcinada em diferentes escalas e temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que os Produtos Craqueados Brutos (PCB's) produzidos nos experimentos de craqueamento térmico catalítico do óleo, utilizando como catalisador 15% de LV calcinada a 800 °C, obteve uma redução significativa no Índice de Acidez (IA) do produto obtido se comparado com os IA's do craqueamento térmico.

Oliveira (2013) estudou o craqueamento térmico catalítico do Óleo de palma (*Elaeisguineensis*) bruto, em escala piloto, variando-se o percentual de catalisador utilizado no processo (Lama Vermelha) em 10% m/m e 15% m/m em relação à matéria prima utilizada, a uma temperatura fixada em 450 °C. Deve-se ressaltar que a lama vermelha foi submetida a um pré-tratamento de desidratação durante 2 horas em uma estufa, a 300°C. Os PLO's foram destilados em uma coluna Vigroux de Seis (06) estágios, e as frações condensadas foram coletadas em um funil de decantação de acordo com as faixas de destilação de biogasolina (60 °C – 190 °C), bioquerosene (190 °C-235 °C) e diesel verde (235 °C-370 °C), para posteriormente serem caracterizadas com análises físico-químicas e de composição. A partir dos resultados verificou-se a eficiência do catalisador no processo de craqueamento com ênfase no rendimento e índice da acidez.

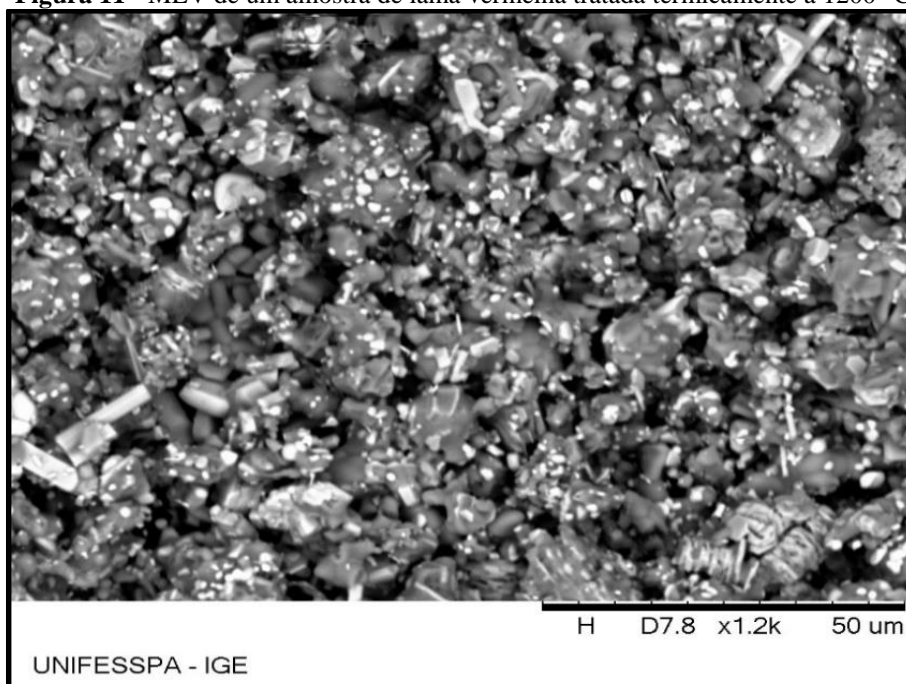
Almeida (2015) realizou o fracionamento do produto líquido orgânico obtido do processo de craqueamento térmico catalítico da espuma da caixa de gordura em escala piloto, em que as reações de craqueamento foram realizadas num reator de suspensão de tanque agitado de 143 L, a 450°C e 1,0 atmosfera; usando 5, 10 e 15% (em peso.) de lama vermelha ativada termicamente a 1000 °C. Os resultados mostraram que o rendimento de PLO variou entre 62,34-75,92%, os valores de acidez ficaram entre 84,65-109,55 mg de KOH / g, os valores de saponificação compreendido entre 104,93-132,52 mg de KOH/g, e a viscosidade cinemática entre 10,96-14,08 mm²s⁻¹. A análise por GC-MS do PLO obtido com 15% de lama vermelha ativada confirma que PLO é composto por 37,49% de hidrocarbonetos, e 62,51% de oxigenados.

Eid (2015) realizou o craqueamento térmico catalítico, em escala de bancada, do óleo de gordura residual para a produção de biocombustíveis, utilizando a LV calcinada a 1000 °C como catalisador e variando-se o percentual desse catalisador em 5%, 10% e 15%. Os resultados obtidos mostraram que houve uma redução nos gases gerados bem como um aumento no rendimento de PLO, utilizando-se como catalisador 15%LV. Em relação as análises do índice de acidez, os testes mostraram que a elevação do percentual do catalisador não contribuiu de forma significativa para a redução da acidez dos PLO's, pois foi constatado a obtenção de valores elevados para o mesmo, variando de 137,40 a 146,17 mg KOH/g.

3.4.2 Análise Morfológica da Lama Vermelha

Padilha (2016) realizou o craqueamento térmico utilizando LV como catalisador, tratada termicamente a 1200 °C e posteriormente lixiviada. O resultado da análise morfológica dessa LV tratada termicamente a 1200 °C antes de ser lixiviada, ampliada 1200 vezes, é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - MEV de um amostra de lama vermelha tratada termicamente a 1200 °C

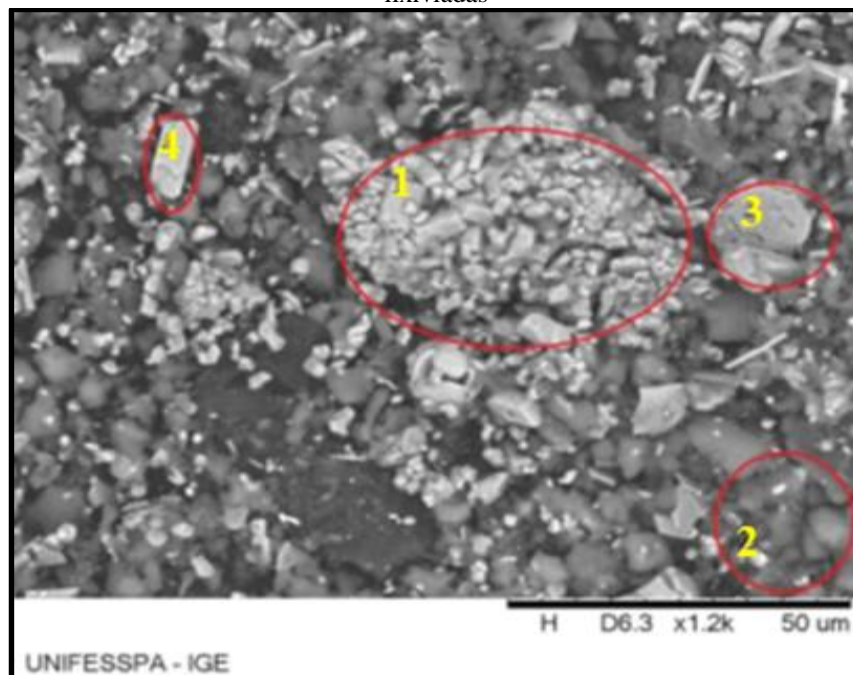


Fonte: PADILHA, (2016)

Analisando-se esse material, observa-se que o mesmo possui estrutura morfológica com partículas isoladas de forma irregular, assim como a aglomeração de partículas na forma de flocos com tamanhos variados (PADILHA, 2016).

Na LV tratada termicamente a 1200 °C e posteriormente lixiviada (Figura 12), observa-se que a mesma possui estrutura morfológica bem variada, apresentando estruturas esferoidais, estruturas que se assemelham a bastonetes, que podem ser referentes ao elemento titânio e apresenta ainda alguns grãos aglomerados entre si (PADILHA, 2016).

Figura 12 - MEV das amostras de lama vermelha tratadas termicamente a 1200 °C e posteriormente lixiviadas



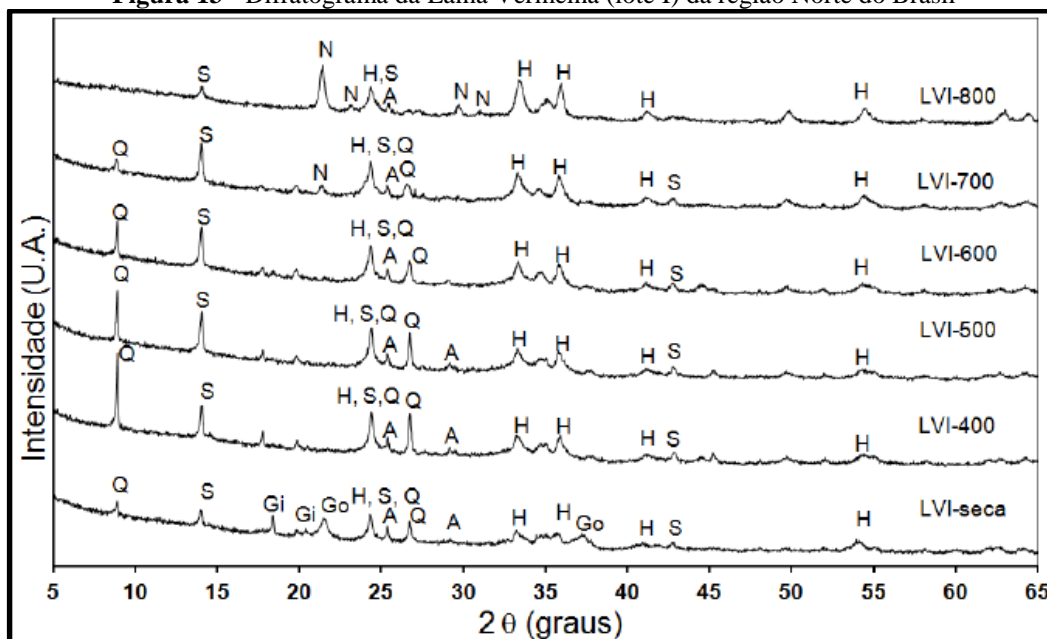
Fonte: PADILHA, (2016)

Padilha (2016) afirma que o ponto 1, apresenta um emaranhado de bastonetes, que possuem uma grande concentração de oxigênio, ferro e titânio segundo a análise de EDS realizada. A mesma autora afirma ainda que o responsável por essa morfologia predominante se trata do titânio, pois ele possui uma estrutura cristalina hexagonal. O ponto 4 também se encaixa nessa análise, devido seu elevado teor de titânio, acima de 25%, e elevado teor de ferro. Já os pontos 2 e 3 possuem características semelhantes, ambos com concentração de ferro elevadas, e possuem uma morfologia mais grosseira, com a presença de grãos de tamanho maior.

3.4.3 Composição da Lama Vermelha: Fases Mineralógicas versus Temperatura de Tratamento

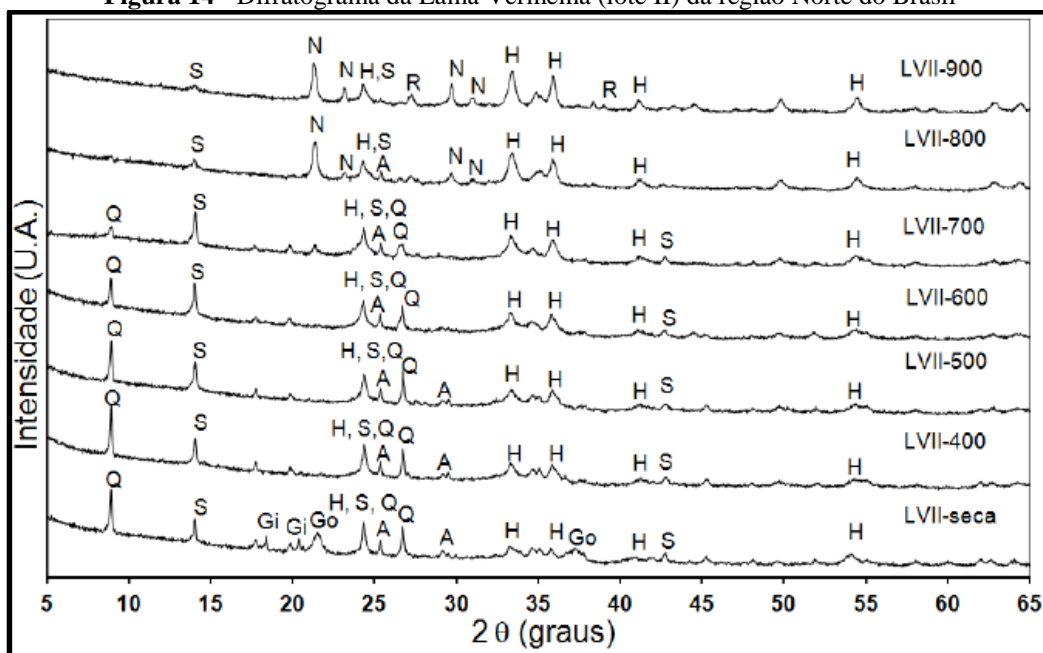
Garcia (2012), investigou a composição da Lama Vermelha observando as fases mineralógicas, obtidas por DRX, em função da temperatura de tratamento das amostras, que foram divididas em dois lotes: lote I e lote II, os quais foram gerados no processo Bayer da Alcoa Alumínio S. A. de Poços de Caldas/Brasil. Os resultados obtidos estão representados nas Figura 13 e 14.

Figura 13 - Difratograma da Lama Vermelha (lote I) da região Norte do Brasil



Fonte: GARCIA, (2012)

Figura 14 - Difratograma da Lama Vermelha (lote II) da região Norte do Brasil

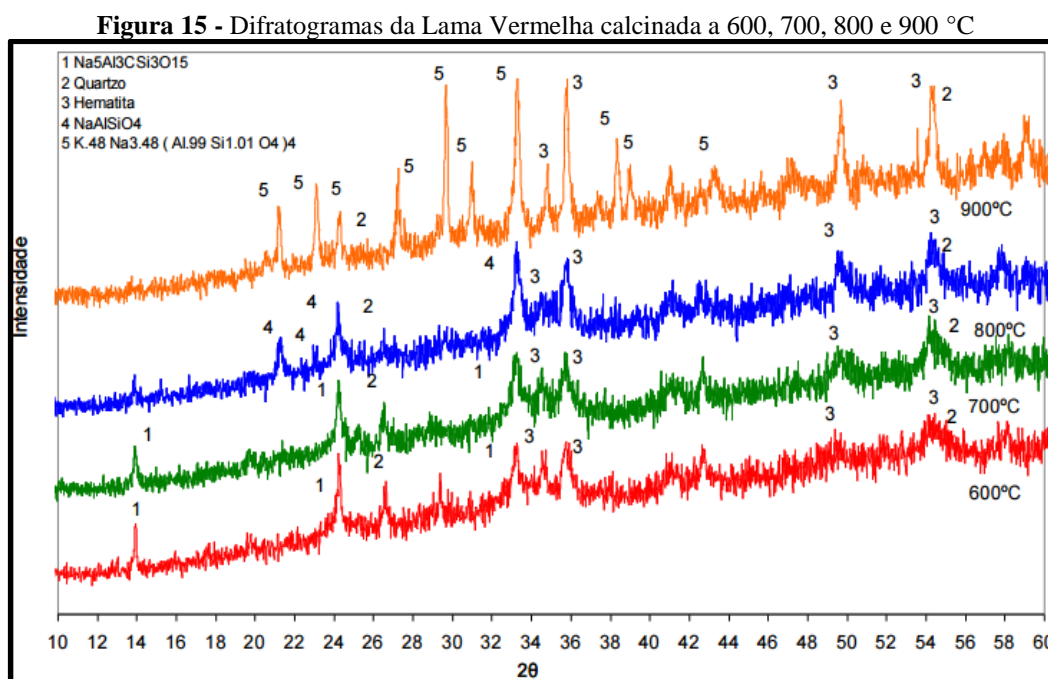


Fonte: GARCIA, (2012)

Em função da ação do tratamento térmico, ocorreu a redução e até desaparecimento de picos referentes a alguns compostos como o quartzo (Q) e a sodalita (S), indicando a possível formação de material vítreo. A influência do aumento da temperatura impõe alterações de fases ao óxido de titânio, presente até 800 °C sob a forma anatase (A) e migrando para a fase Rutilo (R), evidenciado na amostra tratada a 900 °C. Nas temperaturas

de 700 °C, 800 °C e 900 °C verificou-se segundo a pesquisa, o surgimento de uma fase denominada Nefelina (NA, K) AlSiO_4 , que pode estar relacionada ao desaparecimento da sodalita e do quartzo, além de uma presença constante de óxido de ferro (H) (GARCIA, 2012).

Em outra pesquisa, onde os dados estão representados na Figura 15, Manfroi (2009) identifica as fases mineralógicas nas amostras de LV calcinadas nas faixas de 600 a 900 °C como sendo: cancrenita (1), quartzo (2), hematita (3), nefelina (4) e silicato de alumínio sódio potássico (5). Os picos de chantalita, gibbsita e calcita, identificados na lama vermelha seca, desaparecem nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C. A cancrenita é transformada na forma de nefelina na amostra de lama vermelha calcinada a 800 °C e, em silicato de alumínio sódio potássico (5) na amostra calcinada a 900 °C.



Fonte: MANFROI, (2012)

3.5 CRAQUEAMENTO

O craqueamento é um processo de refino de hidrocarbonetos, que consiste em quebrar as moléculas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais leves e voláteis. Há dois tipos de craqueamento: térmico, feito pela aplicação de calor e pressão, e catalítico, que utiliza

catalisadores para permitir, à igual temperatura, a transformação mais profunda e bem dirigida de frações que podem ser mais pesadas (ANP, 2017).

Atualmente, o desenvolvimento de combustíveis renováveis a partir de biomassa é uma chave importante para o futuro da energia devido ao esgotamento dos combustíveis derivados do petróleo. Os triglicerídeos em óleos vegetais e gorduras animais, são geralmente compostos de ácidos pesados C₈-C₂₄. Eles têm sido utilizados como importantes matérias-primas renováveis para a produção de combustíveis renováveis devido ao seu baixo grau de funcionalização e de estrutura simples em comparação com a biomassa celulósica (KUBICKA; KALUZA, 2010; KUMAR, et al., 2014).

O craqueamento térmico apresenta uma deficiência no que diz respeito à formação de compostos oxigenados, o que torna o produto do craqueamento mais ácido. Para que essa oxigenação diminua a utilização de um catalisador é necessária. Os catalisadores podem agir na reação otimizando o tempo de reação química, orientando a reação a fim de obter uma maior produção dos produtos desejados e/ou melhorando a qualidade do biocombustível (SANTOS, 2007).

A utilização de catalisadores nas reações de craqueamento, é o que caracteriza o processo de craqueamento térmico-catalítico. Tais materiais são utilizados com o intuito de beneficiar reações que, conseqüentemente, modificarão a composição do produto final de interesse. Maiores quantidades de produtos, otimização do tempo de reações químicas e eliminação de produtos oxigenados, são algumas das vantagens que os catalisadores podem atribuir ao processo (LHAMAS, 2013).

Os produtos obtidos do craqueamento apresentam-se em quatro fases diferentes: a gasosa, líquida orgânica, líquida aquosa e resíduo sólido. Normalmente, a fase gasosa é constituída por CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves (RODRIGUES, 2007).

3.5.1 Produto Líquido Orgânico (PLO)

É caracterizado como produto líquido orgânico (PLO), a fase orgânica líquida gerada a partir do craqueamento de um material oleaginoso. Possui coloração escura e frações combustíveis com propriedades físicas e químicas semelhantes às provindas do petróleo as quais podem ser separadas por destilação nas faixas de temperaturas de ebulição dos seus semelhantes (SANTOS; FERREIRA, 1998).

Um dos principais materiais oleaginosos utilizados no processo de craqueamento térmico-catalítico é o óleo de palma. Oliveira (2011) utilizou este no estado bruto e neutralizado, agregado ao carbonato de sódio como catalisador. Dentre os produtos obtidos, destacou-se o bio-óleo gerado a partir do óleo de palma neutralizado, o qual apresentou um elevado rendimento, bem como, evidenciou a ação desoxigenante do catalisador, diminuindo consideravelmente a acidez final do biocombustível.

Com esta mesma biomassa Lourenço (2013) realizou o craqueamento utilizando lama vermelha como catalisador. Foi adquirido um produto com um menor índice de acidez para os experimentos com maior teor de catalisador, além de possuírem densidade e viscosidade condizentes com a Resolução N° 65 da ANP. Outros resultados positivos, utilizando óleo de palma, também são vistos nos experimentos de Cruz (2011) e Corrêa (2011).

Tendo sua viabilidade confirmada, o PLO se tornou uma opção de matéria-prima renovável para a produção de biocombustíveis a partir do processo de destilação, visto suas características semelhantes ao produto originado do petróleo (MOCBEL, 2016).

3.6 DESTILAÇÃO

Uma das operações unitárias mais utilizadas é a destilação, a qual é um processo caracterizado por uma dupla mudança de estado físico, em que uma substância, inicialmente no estado líquido, é aquecida até atingir a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriada até que toda a massa retorne ao estado líquido. A destilação pode ser um método adequado para purificá-las, basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si. Em teoria, não se pode purificar substâncias até 100% de pureza através da destilação. Para conseguir uma pureza bastante alta, é necessário fazer uma separação química do destilado posteriormente (GEANKOPLIS, 2008).

De acordo com Treybal (1968), a destilação é um método para separar componentes de uma solução, depende da distribuição de 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. Em vez da introdução de uma nova substância na mistura, para se obter a segunda fase (como na absorção de gás ou desorção), a fase nova por evaporação ou condensação é criada a partir da solução original. No entanto, geralmente a separação por destilação direta é

possível, em produtos puros que não necessitam de tratamento. Por tanto, este processo tornou o mais importante de todas as operações de transferência de massa.

O processo de destilação tem a mais ampla diversidade dentre as operações unitárias. O petróleo, por exemplo, é separado inicialmente em diversas frações (como gases leves, a nafta, gasolina, querosene, óleos combustíveis, óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação, sendo essas frações reprocessadas, na maioria das vezes. A destilação é frequentemente reutilizada em etapas intermediárias para obtenção de produtos finais (FOUST, et al., 2011).

3.6.1 Destilação do Produto Líquido Orgânico

O PLO originário do craqueamento de óleos e gorduras contém hidrocarbonetos distribuídos nas faixas de temperatura de destilação da gasolina, querosene e do diesel oriundos do petróleo. Tais frações de hidrocarbonetos apresentam também propriedades químicas e físicas bem próximas dos combustíveis de origem fóssil (LUIZ JR, 2010).

Fica evidente a viabilidade deste material renovável para a substituição do petróleo (material fóssil), uma vez que os produtos da destilação dos dois líquidos de origem são semelhantes em suas características. Entretanto, há alguns pontos que são necessários um tratamento mais rigoroso em relação às frações oriundas do PLO. O processo de destilação gera um produto de fundo composto por carbonos pesados com alta temperatura de ebulição. Esse resíduo é utilizado para a fabricação de asfalto, piche e impermeabilizantes (ABADIE, 2002).

3.6.2 Produtos da Destilação Fracionada

- Gasolina

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas de C₅ – C₁₀ átomos, e em menor quantidade, por produtos oxigenados, parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos. Esta mistura de hidrocarbonetos e oxigenados na gasolina determina suas propriedades físicas e características de desempenho do motor (SZKLO, 2008).

Como acontece com o diesel a qualidade da gasolina também é avaliada por métodos de teste ASTM. A qualidade do combustível gasolina é medida por meio de parâmetros semelhantes aos dos combustíveis diesel. A qualidade da ignição da gasolina é medida, principalmente, pelo seu número de octano, também conhecido como índice antidetonante (ASTM D 4814-04a, 2005).

- Querosene

O querosene é definido como um derivado de petróleo com predominância de hidrocarbonetos parafínicos de 9 a 15 átomos de carbono, cuja a faixa do limite inferior é controlada pelo seu ponto de fulgor, e a faixa superior (hidrocarbonetos mais pesados) é limitada por propriedades, como o ponto de congelamento, o ponto de fuligem, o teor de aromáticos, e a estabilidade (FARAH, 2012).

- Diesel

O óleo diesel ocupa o segundo lugar no uso como combustível para motores de combustão interna, atrás apenas da gasolina, (Apud OLIVEIRA, 2013). É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido e com odor característico. O diesel tem como principal característica permitir sua queima à alta taxa de compressão no interior da câmara de combustão.

A qualidade do combustível diesel é avaliada por medição de diferentes propriedades relacionadas ao manuseio e armazenamento, segurança, ignição e de combustão, e o desempenho do motor (ASTM D975 -04c, 2005; BAHADUR, 1994). Estes testes são descritos na norma ASTM D975.

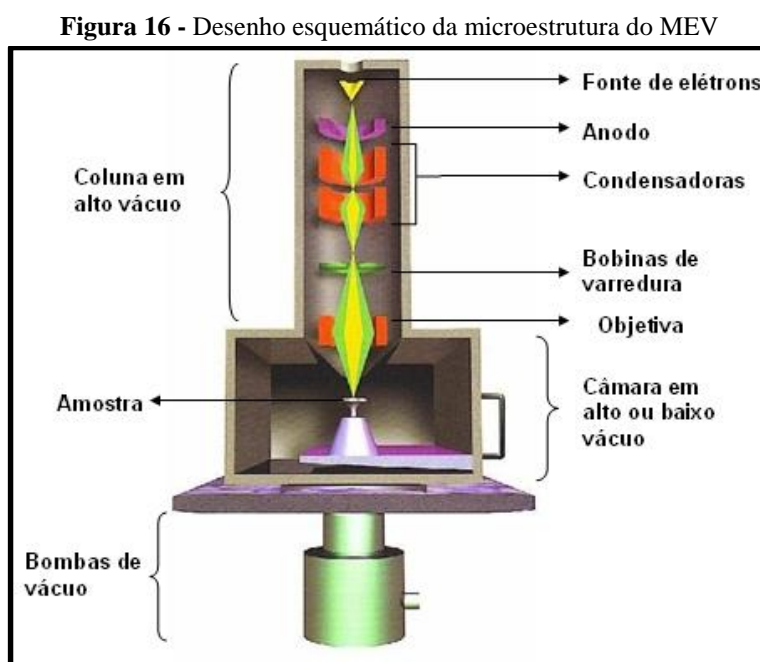
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, onde a interação de um fino feixe de elétrons, focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado, origina uma série de sinais que podem ser utilizados para

caracterizar as propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc (ALMEIDA, 2015)

Imagens microestruturais são realizadas através do microscópio eletrônico, onde o processo acontece através de elétrons secundários emitidos pela superfície analisada. (SANTOS, 2015) (Figura 16).



Fonte: FINOS, 2017

Dessa forma, a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons reemitidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retroespalhados pela amostra, com energia igual à do feixe (ALMEIDA, 2015).

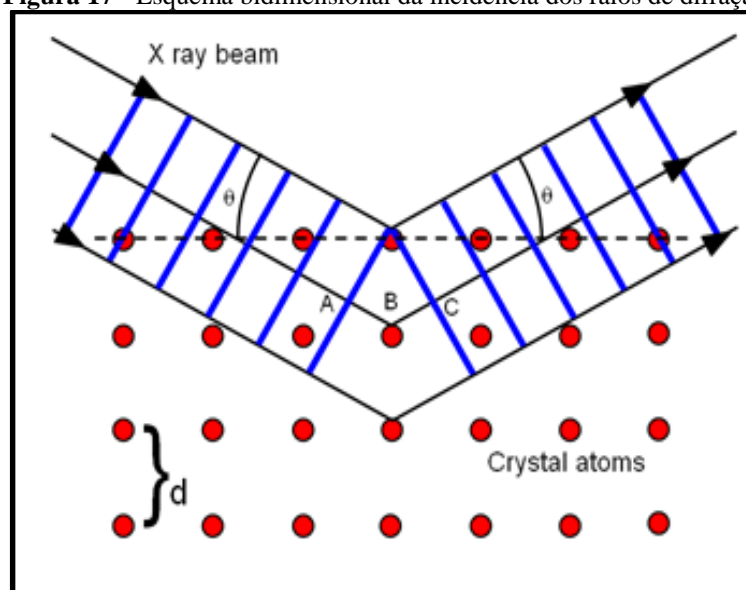
O espectrômetro EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um foton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν , pela relação $E=h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley, $\sqrt{\nu} \propto (Z-C)$ pode ser formulada em termos de energia $\sqrt{(E/h)} = (Z-C)$ e portanto a medida da energia de um fóton de raio-X identifica o elemento que o emitiu (JORGE JR; BOTTA, 2015).

A microscopia eletrônica de varredura é geralmente utilizada para estudos morfológicos, de superfícies e estruturas. O princípio da técnica consiste na emissão de um

feixe de elétrons de alta energia sobre a amostra. Na interação parte do feixe é absorvida e parte refletida, sendo que essa parcela refletida é coletada por um detector que converte o sinal em imagem BSE (imagem de elétron retro espalhado) ou de ES (elétrons secundários) (GARCIA, 2012).

O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. O MEV permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado (ALMEIDA, 2015). (Figura 17).

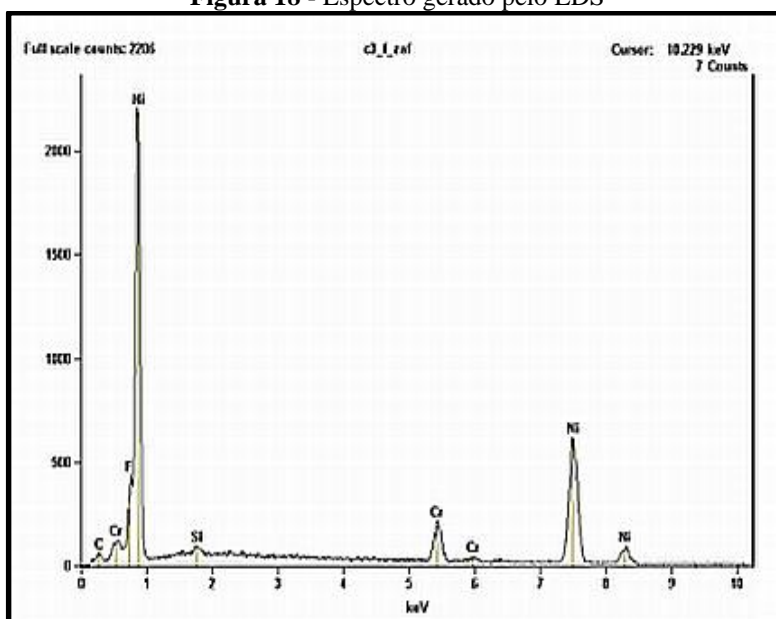
Figura 17 - Esquema bidimensional da incidência dos raios de difração



Fonte: PHYSICS, (2017)

Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem requisitada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida (FINOS, 2017). (Figura 18).

Figura 18 - Espectro gerado pelo EDS



Fonte: FINOS, (2017)

Em análises já realizadas com a lama vermelha fez-se o estudo sobre a sua estrutura e sua composição, isso porque esses pontos são os mais importantes em uma possível aplicação desse material residual. De acordo com Garcia (2012), a lama vermelha não calcinada, geralmente, apresenta na sua composição mineralógica: Hematita (Fe_2O_3); Anatásio (TiO_2); Sodalita [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{C}_{12}$]; Gibsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$]; Goetita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e Quartzo (SiO_2).

3.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X foram descobertos por um físico alemão, Roentgen em 1895. Foi chamado assim devido a sua natureza desconhecida. São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que 1 angstrom, quase inferiores aos diâmetros atômicos. A difração de raios-x é uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante na caracterização cristalográfica de sólidos (CULLITY, 2001).

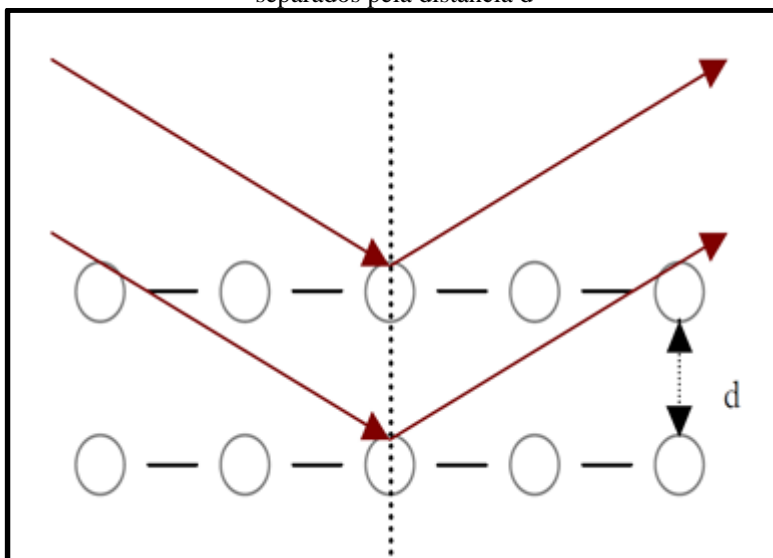
A difração de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outras (CALLISTER, 2005).

Os raios-x são difratados pelos átomos de diferentes planos de átomos de um cristal

separados pela distância d (Figura 19). Parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos de átomos interiores. Os percursos percorridos pelos raios refletidos pelos planos dos átomos interiores são superiores aos dos planos dos átomos exteriores. Sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados ($2.d.\text{sen}\theta$) se igualar a um múltiplo inteiro (n) do comprimento da onda (λ) da radiação incidente ocorre interferência construtiva (FORMOSO et al,1984). Como é verificado através da lei de Bragg:

$$n \lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

Figura 19 - Esquema Bidimensional da difração dos raios-x por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância d



Fonte: FORMOSO *et al.*, (1984)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria Prima

A LV empregada neste trabalho foi cedida pela empresa Hydro-Alunorte, situada em Barcarena, região metropolitana de Belém. O agente lixiviante utilizado no experimento de lixiviação foi uma solução de ácido sulfúrico P.A. (densidade = $1,84 \text{ g/cm}^3$; pureza = 98%). No processo de craqueamento utilizou-se o óleo de fritura residual (OFR) coletado em uma residência, na Cidade de Marabá, no Estado do Pará.

4.1.2 Reagentes

Dentre os principais reagentes utilizados no trabalho, estão: Álcool Isopropílico PA (99,5%), Tolueno PA (99,5%), Hidróxido de Potássio PA (85%) e Fenolftaleína (solução alcoólica e aquosa).

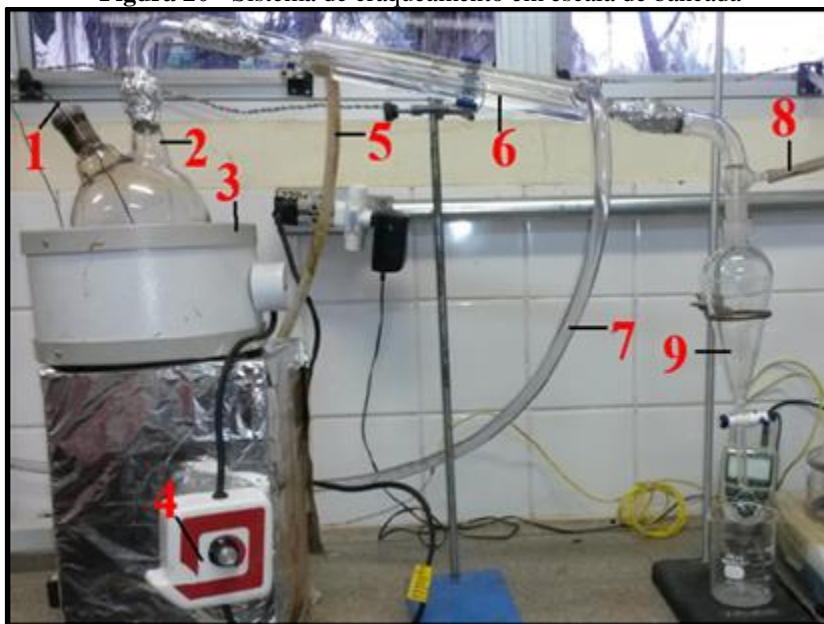
4.2 EQUIPAMENTOS

Para a realização deste trabalho foi montado um sistema craqueador e destilador constituído por: Manta térmica da marca Quimis, modelo Q321A25, com potência de 570 W, balão volumétrico de fundo redondo com capacidade de 1 L, uma coluna de destilação do tipo Vigreux, sem empacotamento e com 12 reentrâncias, um condensador de casco e tubo e um funil de decantação.

4.2.1 Sistema de Craqueamento e Destilação em Escala de Bancada

Os aparatos experimentais utilizados neste trabalho, visando a realização da etapa de craqueamento, assim como a realização da etapa de destilação foram montados no Laboratório de Polímeros e Processos de Transformação de Materiais/FEMAT/UNIFESSPA e estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

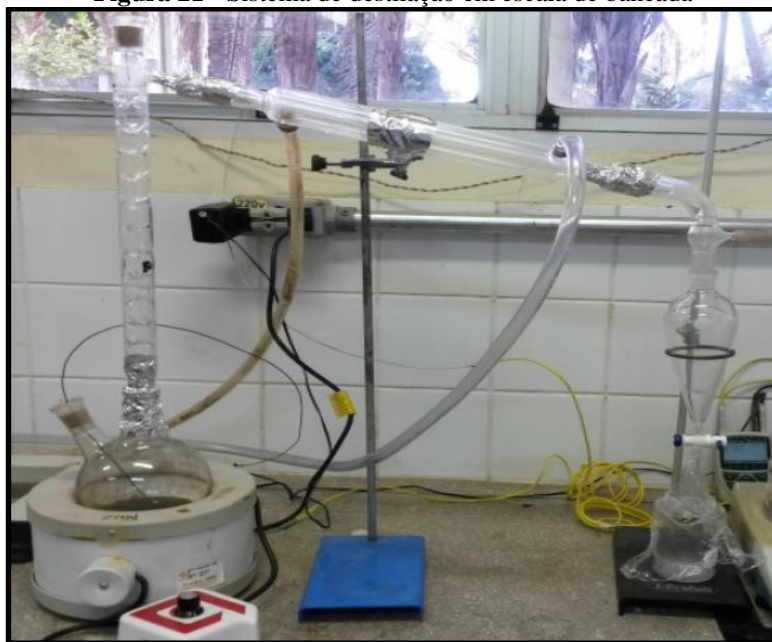
Figura 20 - Sistema de craqueamento em escala de bancada



Fonte: MOCBEL, (2016)

Na Figura 20, podemos observar o sistema utilizado na etapa de obtenção do produto líquido orgânico (PLO), durante a reação de craqueamento, o qual era constituído por: 1) Termopar – utilizado para mensurar e controlar a temperatura de craqueamento, 2) Balão volumétrico – utilizado para acondicionar o óleo a ser craqueado, assim como o catalisador utilizado na reação, 3) Manta térmica – equipamento utilizado para fornecer calor ao sistema, 4) Controle de temperatura da manta térmica – Regula a temperatura do sistema, 5) Saída de água do condensador – auxilia o sistema troca térmica, 6) Condensador – Responsável pela troca de calor dos gases com a água visando a condensação dos mesmos, 7) Entrada de água – auxilia o sistema troca térmica, 8) Saída de gases não condensáveis – gases leves, GNC, 9) Funil de decantação – Este armazena os gases condensados e por diferença de densidade os líquidos nele contido se separaram, podendo assim serem separados.

Figura 21 - Sistema de destilação em escala de bancada



Fonte: MOCBEL, (2016)

Conforme observado na Figura 21, o sistema de destilação difere do sistema de craqueamento devido a presença da coluna vigreux, a qual é constituída por 12 reentrâncias, as quais possuem a finalidade de aumentar a área de troca térmica e com isso favorecer o processo de condensação, favorecendo desta forma o fenômeno de transferência de massa e energia.

4.3 METODOLOGIA

O material residual do estudo em questão, LV, foi obtido inicialmente na forma de aglomerado e pó e em seguida iniciou-se o processo de preparação da amostra.

Primeiramente a LV passou pelo processo de secagem, a 110° C por 120 min. Posteriormente à secagem, foi realizada a desagregação em moinho de bolas e em seguida passou-se o material pela peneira de 100 mesh, com a finalidade de se obter a granulometria menor que 100 mesh. Posteriormente deu-se início a lixiviação da LV (item 4.3.1).

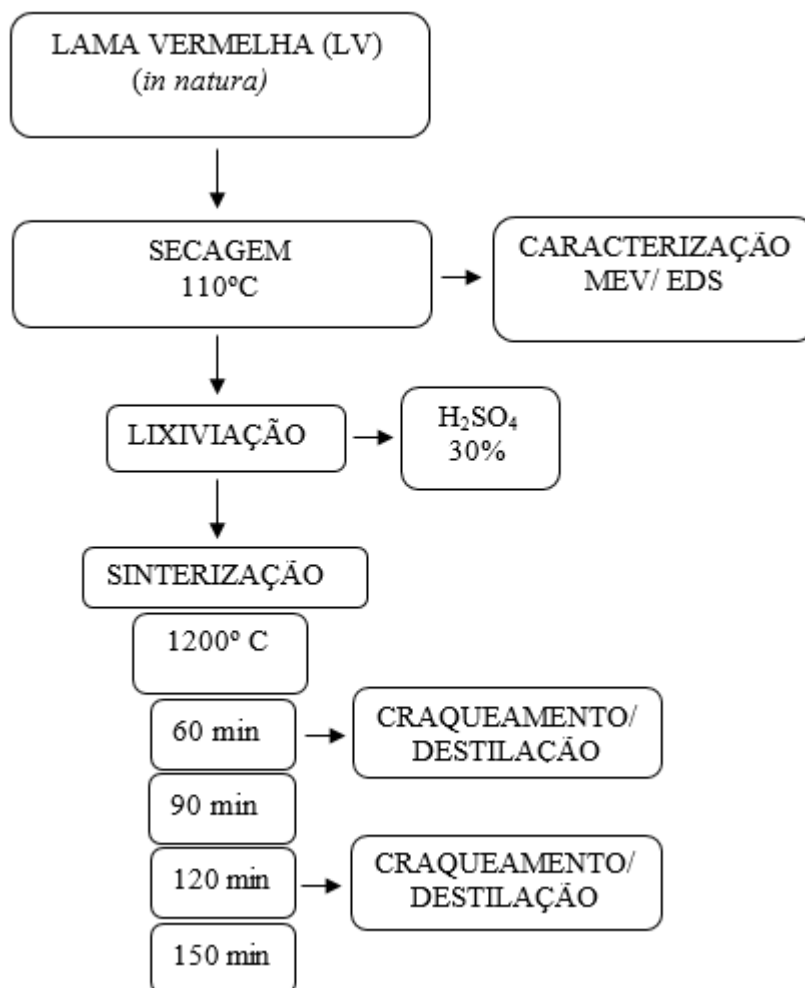
Após a secagem do material lixiviado o mesmo foi cominuído e peneirado em malha de 100 mesh, em seguida separou-se quatro amostras de 45 gramas cada, para que fossem submetidas à tratamento térmico a 1200 °C, nos tempos de (60, 90, 120 e 150 minutos).

Com o objetivo de avaliar a morfologia da LV tratada termicamente a 1200 °C, foram realizadas análises de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e EDS (Espectroscopia

de Energia Dispersiva), bem como análise de DRX visando a determinação das fases mineralógicas presentes. Após a caracterização da LV lixiviada e tratada termicamente, amostras com potencial morfológico e composicional foram selecionadas e utilizadas como catalisador na rota de craqueamento térmico catalítico de OFR.

Deve-se ressaltar que, o presente trabalho faz parte da continuação dos estudos realizados por Oliveira (2016), a qual realizou um trabalho similar, no entanto empregando um estudo da cinética de transformação da LV in natura tratada apenas termicamente a 1200 °C e nos mesmos tempos reacionais (60, 90, 120 e 150 min). A Figura 22, ilustra o processo completo desenvolvido no presente trabalho.

Figura 22 - Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho



Fonte: Autor

4.3.1 Lixiviação

O processo de lixiviação (Figuras 23 e 24) foi realizado, inicialmente com a desagregação do material seco onde, separou-se 200 g para ser tratado quimicamente, através do processo de lixiviação, em 869,56 mL de solução de H_2SO_4 a 30%, durante duas horas.

A solução de ácido sulfúrico foi escolhida como agente lixiviante, pois o mesmo é o mais utilizado para lixiviação de minerais da classe dos óxidos. Além disso, ele é o mais adequado, dentre os parâmetros utilizados, para a remoção do ferro e em função também do menor preço em relação ao ácido clorídrico, por exemplo (CRISTO, 2014).

No processo de lixiviação, utilizou-se uma razão 1:8 de LV em relação ao agente lixiviante. A solução de H_2SO_4 a 30% foi pré-aquecida até a temperatura de 50 °C, utilizando-se um aparato composto por um agitador mecânico da marca Marconi modelo MA039 e por uma chapa aquecedora da marca Biomixer modelo 78HW-1.

Figura 23 - (A) H_2SO_4 em pré- aquecimento (B) Lama vermelha no processo de lixiviação



Fonte: Autor

Visando favorecer o processo de extração na lixiviação, o agente lixiviante foi aquecido até 50 °C, em seguida adicionou-se a amostra de LV, cerca de 200 g, posteriormente produziu-se uma homogeneização utilizando a agitador mecânico. Ao obter-se a mistura completa da LV e do agente lixiviante, elevou-se a temperatura para 90 °C, permanecendo nesta temperatura por 2h.

Figura 24 - Lama vermelha lixiviada

Fonte: Autor

Posteriormente ao processo de lixiviação foi realizada a filtragem da lama, com auxílio de uma bomba a vácuo, com a finalidade de se obter uma separação sólido/líquido, onde o material de interesse é a torta (Figura 25).

Figura 25 - Filtragem da lama vermelha à vácuo

Fonte: Autor

A amostra lixiviada (Figura 26) foi seca a uma temperatura de 110 °C durante 12 horas e posteriormente foi submetida ao tratamento térmico a 1200 °C.

Figura 26 - Lama vermelha lixiviada, após a secagem



Fonte: Autor

4.3.2 Tratamento Térmico

Com o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas e as características morfológicas da amostra de lama vermelha lixiviada (LVL), realizou-se o tratamento térmico a 1200 °C, de 4 amostras de 45 gramas cada, nos tempos de (60, 90, 120 e 150 min).

O forno utilizado nos processos de secagem e sinterização encontra-se no Laboratório de Solidificação, da Faculdade de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, como é mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Forno utilizado para secagem e sinterização da lama vermelha



Fonte: Autor

Inicialmente, foram inseridas no forno (marca Jung) as amostras de LVL. Em seguida, o mesmo, foi programado para trabalhar na temperatura de 1200 °C, durante duas horas de operação. Ao atingir essa temperatura, as amostras foram coletadas nos tempos de 60, 90, 120 e 150 min (Figuras 28 e 29).

Figura 28 - Amostra de lama vermelha tratada termicamente a 1200 °C, retirada após 60 min



Fonte: Autor

Figura 29 - Amostras de LVL, tratadas a 1200 °C, nos tempos de (A) 60, (B) 90, (C) 120 e (D) 150 min



Fonte: Autor

Após o procedimento de retirada das amostras do forno, todas foram reservadas em lugar seco e arejado, para que ocorresse seu resfriamento. Posteriormente ao tratamento

térmico todas as amostras foram cominuídas e peneiradas em malha de 100 mesh. Em seguida, as referidas amostras foram armazenadas para posterior realização de análises morfológicas e composicional.

4.3.3 Craqueamento do Óleo de Fritura Residual

O procedimento experimental de craqueamento em escala de bancada (Figura 30) constou inicialmente da pesagem em uma balança eletrônica (Marte, AL500) do catalisador, lama vermelha lixiviada tratada termicamente a 1200 °C por 60 minutos (LVL60min) e lama vermelha lixiviada tratada termicamente a 1200 °C por 120 minutos (LVL120min), o qual foi introduzido no reator de borosilicato, cuja massa mensurada foi de 5% da massa de OFR utilizado no procedimento experimental (Tabela 2).

Figura 30 - Craqueamento térmico catalítico em escala de bancada



Fonte: Autor

Objetivando-se calcular o rendimento do processo de craqueamento, após o término do procedimento operacional, as massas produzidas de produto líquido orgânico (PLO) e residual foram pesadas e os seus respectivos valores foram adicionados a Equação. 1.

$$\eta = \frac{m_{OC}}{mol} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, m_{OI} é a massa da matéria prima (OFR) que entrou no sistema de craqueamento e, m_{OC} é a massa de produto líquido orgânico obtido no processo em estudo.

Tabela 2 - Dados dos experimentos realizados na unidade de craqueamento em escala de bancada

Tipo de Óleo	Tipo de Catalisador	Massa de Óleo (g)	Massa de Catalisador (g)	Temperatura inicial de craqueamento (°C)
	LVL e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 60 min	101,06	5	390
Óleo de Fritura Residual	LVL e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 120 min	100,94	5	370

Fonte: Autor

4.3.4 Destilação do Produto Líquido Orgânico (PLO)

Inicialmente pesou-se uma massa de PLO, cerca de 70 g, em seguida esta foi acondicionada em um balão de 1 L, o qual foi envolto por uma manta aquecedora. Em seguida acoplou-se o restante do aparato experimental, assim como os dois termopares responsáveis por medir a temperatura do PLO no balão e no topo da coluna Vigreux. As faixas de corte de temperatura pré-estabelecidas foram de ≤ 160 °C para a Biogasolina; de 160 °C $\leq T \leq 245$ °C para o Bioquerosene; 245 °C $\leq T \leq 340$ °C para o Diesel verde.

Após a montagem do aparato de destilação, foram postos ao redor do balão volumétrico e da coluna Vigreux, lã de vidro e papel alumínio, os quais tiveram como função isolar termicamente o sistema de destilação visando um melhor rendimento do processo (Figura 31).

Figura 31 - Aparato de destilação fracionada em escala de bancada instalado no LPPTM



Fonte: Autor

As bateladas de destilação foram sendo avaliadas de forma empírica visando a determinação do tempo de processo ideal, além de observar a quantidade de formação de frações de combustíveis.

4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE

As análises do material residual, lama vermelha in natura e tratada termicamente e quimicamente, foram realizadas através de MEV, EDS e DRX. Enquanto que, as amostras de óleo e biocombustíveis foram analisadas segundo os métodos ASTM 974 para determinação do NAT e pelo método do picnômetro para determinação da densidade.

4.4.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Devido à elevada sensibilidade do equipamento, a amostra deve estar o mais plana possível. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, TM-3000 (Figura 32), instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFESSPA.

Figura 32 - (A) Microscópio eletrônico de varredura (B) Porta amostras com LV



Fonte: Autor

Na referida análise, amostras da LV, in natura e tratada termicamente e quimicamente foram acondicionadas na forma de pó em um porta amostra, o qual foi inserido no equipamento (TM 3000) para análise da morfologia ou análise microestrutural. Posteriormente, foram selecionadas as microestruturas consideradas majoritárias nas amostras e essas foram analisadas no EDS, o qual corresponde a uma análise qualitativa no que tange a composição do material selecionado.

4.4.2 Análise de Difração de Raios – X (DRX)

As análises foram realizadas em difratômetro de raios-X modelo MiniFlex600 da Rigaku com as seguintes especificações: gerador (força máxima: 600 W; tensão de tubo: 40 kV; corrente do tubo: 15 m; tubo de raios-X: Cu, Co, Fe ou Cr), ótica (fenda de divergência, espalhamento e recebimento: fixa; filtro: folha $K\beta$; monocromador: de grafite; fenda soller: $5,0^\circ$), goniômetro (modelo: vertical, raio: 150 mm, gama de varrimento: -3 A, 145° (2θ); velocidade de digitalização: 0,01 a $100^\circ/\text{min}$ (2θ); precisão: $\pm 0,02^\circ$) e detector (fita de silicone de alta velocidade). A Figura 33 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 33 - Equipamento de Difratorômetro de Raios-X



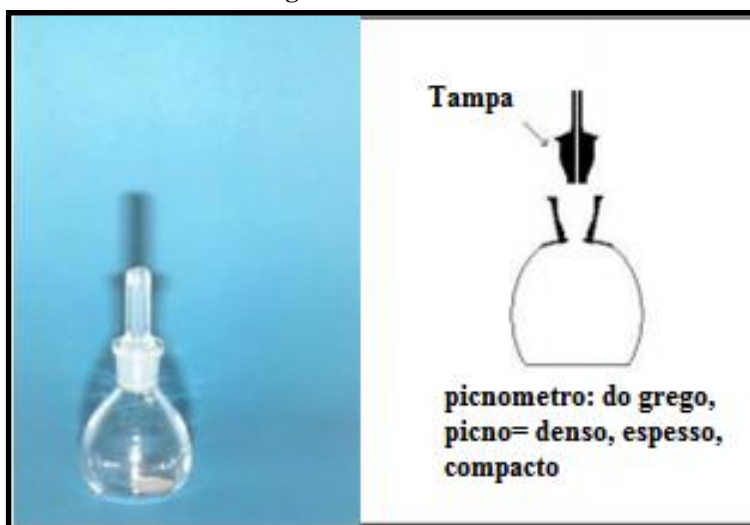
Fonte: Autor

4.4.3 Caracterização Físico-Química dos Produtos obtidos do Craqueamento e da Destilação

4.4.3.1 Cálculo da Densidade

Para o cálculo da densidade, o picnômetro de Volume (V_p), Figura 31, foi pesado vazio inicialmente (m_{pv}), logo após foi pesado contendo o líquido de aferição (m_{pc}), desta forma, o cálculo de densidade segue a Equação 2.

Figura 34 - Picnômetro



Fonte: (PHYSICS, 2017)

$$\mu = \frac{(mpc-mpv)}{Vp} \quad \text{Eq. 2}$$

4.4.3.2 Cálculo do Índice de Acidez

Inicialmente foi pesado uma amostra da Fração Aquosa, PLO e dos biocombustíveis (Gasolina, Querosene e Diesel) em aproximadamente 0,2g ~ 0,02. Em seguida tomou-se 50 ml de Solvente de Titulação e misturou-se à amostra de biocombustível em um Becker, logo após colou-se 3 gotas de fenolftaleína.

A solução de Solvente de Titulação foi preparada nas seguintes proporções: 1:0, 9:0,1 (Tolueno, Toluol P.A-ACS PM:92,14 / Álcool Isopropílico P.A-ACS PM: 60,10 / Água destilada), respectivamente.

Preparada a solução para análise do Índice de acidez, foi gotejado gradualmente a solução de KOH, sempre agitando a solução com o biocombustível, até que a mesma tomasse uma coloração de cor rosa, mantendo-se por pelo menos 20 segundos.

Ao fim do experimento tomou-se a quantidade de KOH em ml utilizada para neutralizar a solução com o biocombustível. Está por vez foi utilizada nos cálculos para determinação do Índice de acidez, como mostra a Equação 3.

$$Ia = \frac{[(A-B).M.56,1]}{W} \quad \text{Eq. 3}$$

A - Volume gasto da solução de KOH na titulação da amostra

B - Volume gasto da solução de KOH na titulação do “branco”

M- Molaridade da solução de KOH

W- Massa da amostra

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

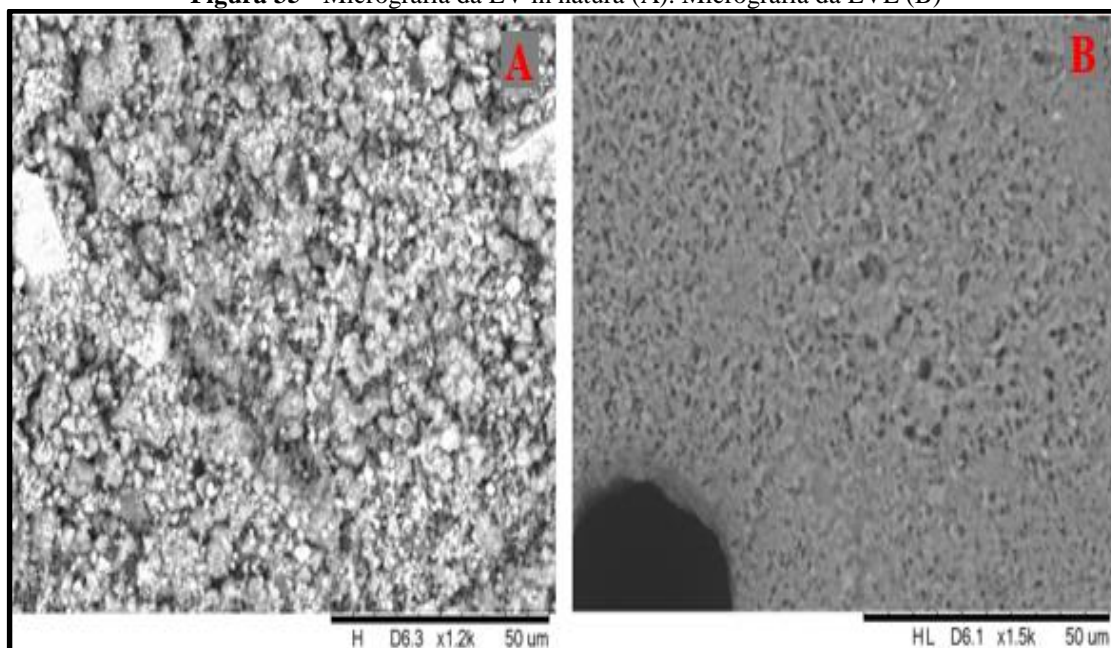
5.1 TRANSFORMAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL DA LAMA VERMELHA

Visou-se o desenvolvimento do estudo da utilização da LVL e tratada termicamente a 1200°C na rota de craqueamento de OFR, bem como a realização de um comparativo, quanto as mudanças microestruturais e composicionais com a LV in natura, tratada termicamente a 1200 °C, pesquisa desenvolvida por Oliveira (2016). Realizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura da LV in natura, assim como da LVL. Realizou-se também as análises de EDS, cujos resultados estão representados em tabelas.

A LV, material residual do processo Bayer, possui em sua morfologia uma variedade de elementos, porém a sua estrutura até antes do tratamento térmico é indeterminada. Não possui planos cristalográficos definidos e devido a isso, sua utilização in natura não é comumente aplicada (GARCIA, 2012).

A Figura 35 mostra o resultado da análise de MEV da LV in natura, assim como da mesma após ter sido submetida a um processo de lixiviação.

Figura 35 - Micrografia da LV in natura (A). Micrografia da LVL (B)



Fonte: Autor

Na Figura 35 (A), que corresponde a LV in natura, observa-se a presença de aglomerados de partículas, sem um formato definido ou estrutura geométrica definida, sendo essas partículas não uniformes, de tamanhos e formas distintas.

Na Figura 35 (B), que corresponde a LVL, pode-se observar que a mesma corresponde a uma estrutura sólida amorfa, não apresentando formação de grãos ou aglomerados, tal fato se deve a remoção de impurezas, assim como a reorganização dos compostos presentes na LV.

A Tabela 3, mostra os resultados da análise de EDS tanto da LV in natura como lixiviada. É possível visualizar a presença de alumínio, ferro, sódio e silício que são os elementos de maiores porcentagens encontradas na amostra, bem como titânio em menor quantidade. Condizente com Garcia (2012), estas mostram a presença das composições mineralógicas, como a hematita (Fe_2O_3) e a goethita, $[\text{FeO}(\text{OH})]$ sendo os dois compostos mineralógicos do ferro, o anatásio (TiO_2) sendo o mineral do titânio e a gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ que é composta pelo alumínio.

Tabela 3 - Composição química da LV in natura e LVL

Elemento	Massa (%)	
	LV in natura	LVL
Oxigênio	35,58	58,94
Sódio	8,10	2,50
Alumínio	9,67	3,37
Silício	7,02	3,14
Cálcio	0,62	1,32
Titânio	3,38	1,13
Ferro	35,59	9,09
Enxofre	-----	21,81

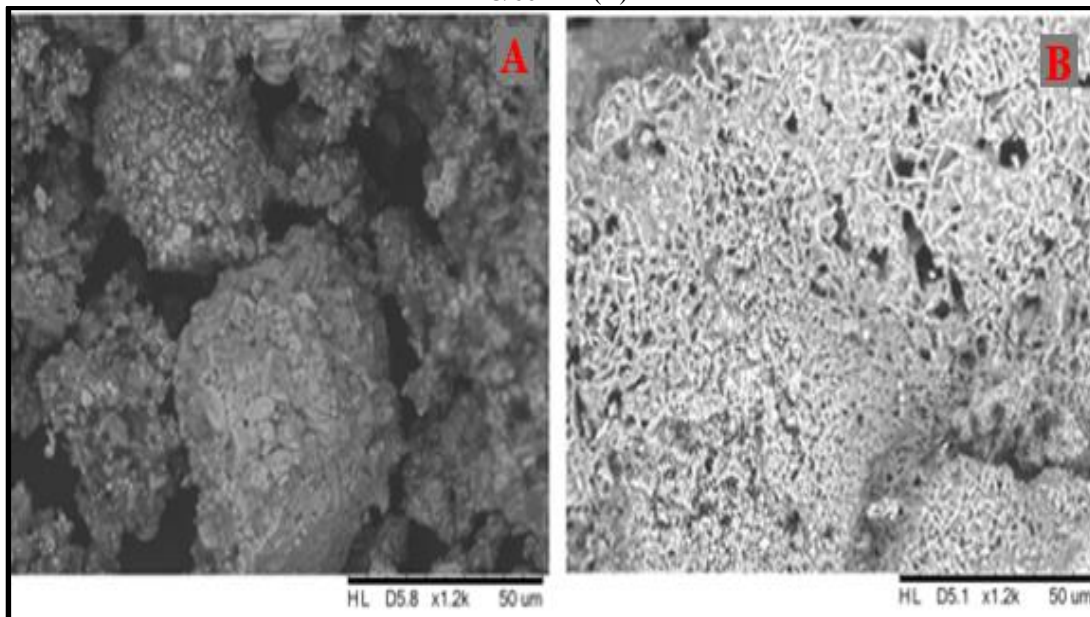
Fonte: Autor

Houve uma diminuição considerável dos elementos presentes nas amostras, comparando-se a LV in natura e a LVL (Tabela 3). Nota-se ainda a presença de enxofre, presente devido ao processo de lixiviação com a solução de ácido sulfúrico.

A formação de compostos de Ca no processo ocorre pela adição de CaO para melhorar a extração do Al, a filtrabilidade e reduzir o consumo de NaOH (GARCIA, 2012).

A Figura 36 mostra o resultado da análise de MEV, sob um aumento de 1200 vezes, das amostras de LV in natura, obtidas por Oliveira (2016), e da LVL obtida no presente trabalho. Ambas foram tratadas a 1200 °C e foram retiradas do forno no tempo de 60 min.

Figura 36 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/60 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/60 min (B)



Fonte: Autor

Na Figura 36 (A), onde a LV in natura foi tratada termicamente a 1200 °C por 60 min por Oliveira (2016), dois pontos são de grande importância, primeiro, a mesma possui partículas sólidas aglomeradas, partículas em forma de flocos, isso devido seus compostos serem apresentados de diferentes origens. O segundo ponto é em relação ao teor de aglomeração dos compostos, comparando-se a LV in natura sem tratamento térmico e a LV in natura tratada termicamente a 1200 °C por 60 minutos, pois a influência da alta temperatura fez com que alguns elementos aumentassem, como o titânio e outros reduzissem como foi o caso do silício. Alguns se mantiveram constantes, como no caso do alumínio e ferro (Tabelas 3 e 4).

Segundo Almeida (2015), as partículas sólidas pertencem ao grupo dos minerais de ferro e/ou a minerais presentes na bauxita que não sofreram alteração durante o processo de extração (hematita, quartzo), enquanto que as partículas muito finas de menor tamanho em forma de flocos ou aglomerados porosos pertencem a aluminossilicatos. Essa variedade de tamanhos e formas pode refletir a composição diversificada do material, formado pela junção de diferentes minerais.

A Figura 36 (B), representa a amostra de LVL, tratada a 1200 °C, que permaneceu sob aquecimento por um período de 60 min. Observa-se que a amostra apresentou um elevado grau de porosidade, formas irregulares, com predominância de um material da cor branca com poros de dimensões e profundidades diferentes. Oliveira (2016), realizou um

estudo do tratamento térmico da LV na mesma temperatura de estudo no tempo de 60 min e a referida autora identificou o composto de coloração branca como sendo óxido de titânio (TiO_2) e a fase mais escura como sendo óxido de silício (SiO_2).

Em relação ao teor de aglomeração dos compostos, comparando-se a LVL sem tratamento térmico com a LVL60min, alguns elementos tiveram um aumento considerável, como no caso do alumínio, silício, titânio e ferro. (Tabelas 3 e 4).

Uma modificação explícita tanto na estrutura, como da composição do material residual é visível, se comparado com a LV in natura. É notório que em temperaturas altas a LV sofre significativas modificações e segundo Callister, (2002) isso acontece devido ao fato da cinética de crescimento dos cristais ser dependente da temperatura, podendo assim influenciar as suas propriedades catalíticas LV.

Comparando-se a LV in natura, tratada a 1200 °C por 60 min com a LVL tratada termicamente a 1200 °C por 60 min nota-se o aumento do alumínio e silício e a redução do sódio, titânio e ferro (Tabela 4).

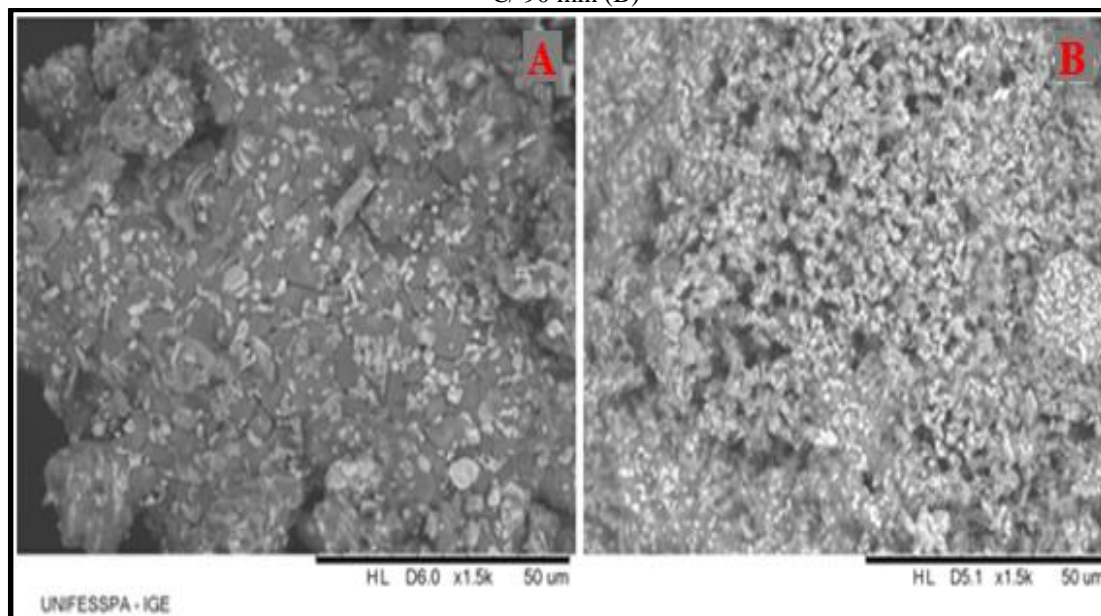
Tabela 4 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 60 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C em 60 min

Elemento	Massa (%)	
	LV in natura	LVL
Oxigênio	32,40	33,60
Sódio	8,56	6,08
Alumínio	9,59	13,32
Silício	6,38	7,57
Cálcio	1,36	1,32
Titânio	6,08	4,64
Ferro	35,61	33,43

Fonte: Autor

A Figura 37 mostra o resultado da análise de MEV, sob um aumento de 1500 vezes das amostras de LV in natura e LVL tratadas a 1200 °C, obtidas por Oliveira (2016) e no presente trabalho. Pode-se ressaltar que ambas as amostras foram retiradas do forno no tempo de 90 min.

Figura 37 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 90 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/ 90 min (B)



Fonte: Autor

Na Figura 37 (A), onde a LV in natura foi tratada termicamente a 1200 °C por 90 min por Oliveira (2016), a aproximação da estrutura dos grãos está maior, sendo possível a melhor visualização da estrutura do grão e como ele se modificou devido o maior tempo de tratamento térmico.

Na Figura 37 (B), LVL90min, é perceptível o aumento no grau de porosidade, bem como um aumento no espaçamento de um poro para outro.

Em relação ao teor de aglomeração dos compostos, alguns elementos tiveram um aumento considerável, comparando-se a LV in natura tratada termicamente no tempo de 90 min e a LVL90 min, como no caso do alumínio e ferro, enquanto outros diminuíram como o sódio e silício. O titânio se manteve constante (Tabela 5).

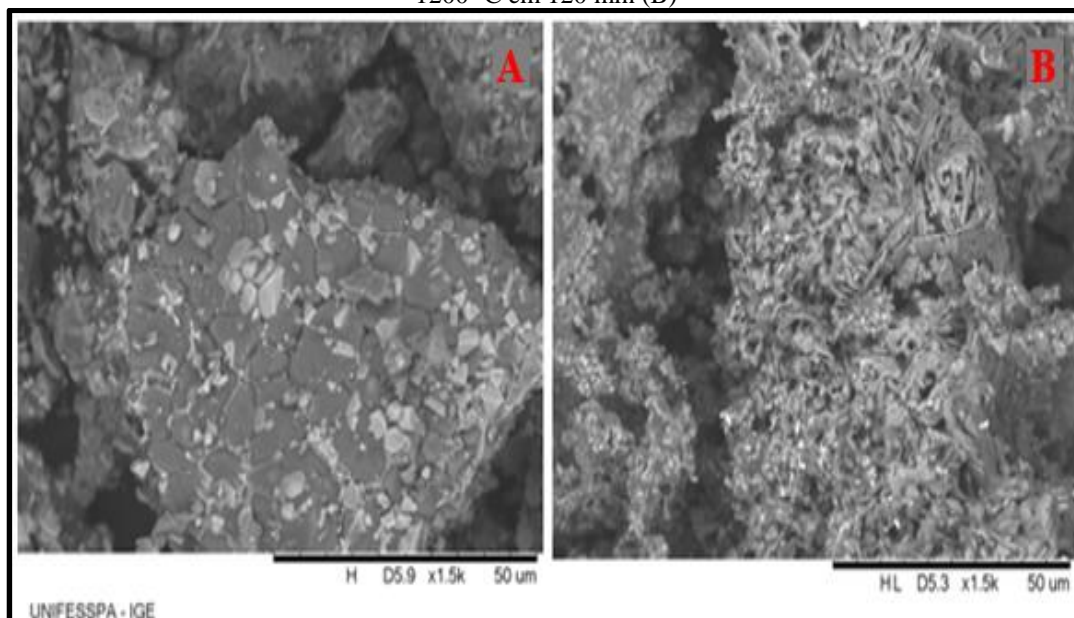
Tabela 5 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 90 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C/ 90 min

Elemento	Massa (%)	
	LV in natura	LVL
Oxigênio	36,05	31,38
Sódio	10,62	5,87
Alumínio	11,16	14,05
Silício	8,62	6,88
Cálcio	1,43	1,15
Titânio	4,27	4,43
Ferro	27,83	36,21

Fonte: Autor

A Figura 38 mostra o resultado da análise de MEV, sob um aumento de 1500 vezes das amostras de LV in natura e lixiviada tratadas a 1200 °C, obtidas por Oliveira (2016) e no presente trabalho. Ambas as amostras foram retiradas do forno no tempo de 120 min.

Figura 38 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 120 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C em 120 min (B)



Fonte: Autor

Na Figura 38 (A), onde a LV in natura foi tratada termicamente a 1200 °C por 120 min por Oliveira (2016), é visível uma estrutura com tamanhos de grãos maiores e com os contornos de grãos em foco, assim como a formação de aglomerados, fato este, que se deve ao complexo crescimento simultâneo de grãos e fases de diferentes tamanhos e composição.

Na LVL120min, Figura 38 (B), observa-se cristais na forma acicular, que crescem em todas as direções, até que atingem a superfície dos cristais vizinhos.

Em relação ao teor de aglomeração dos compostos, alguns elementos tiveram um aumento considerável, comparando-se a LV in natura tratada termicamente no tempo de 120 minutos e a LVL120min, como no caso do alumínio, silício e ferro enquanto outros diminuíram como o titânio (Tabela 6).

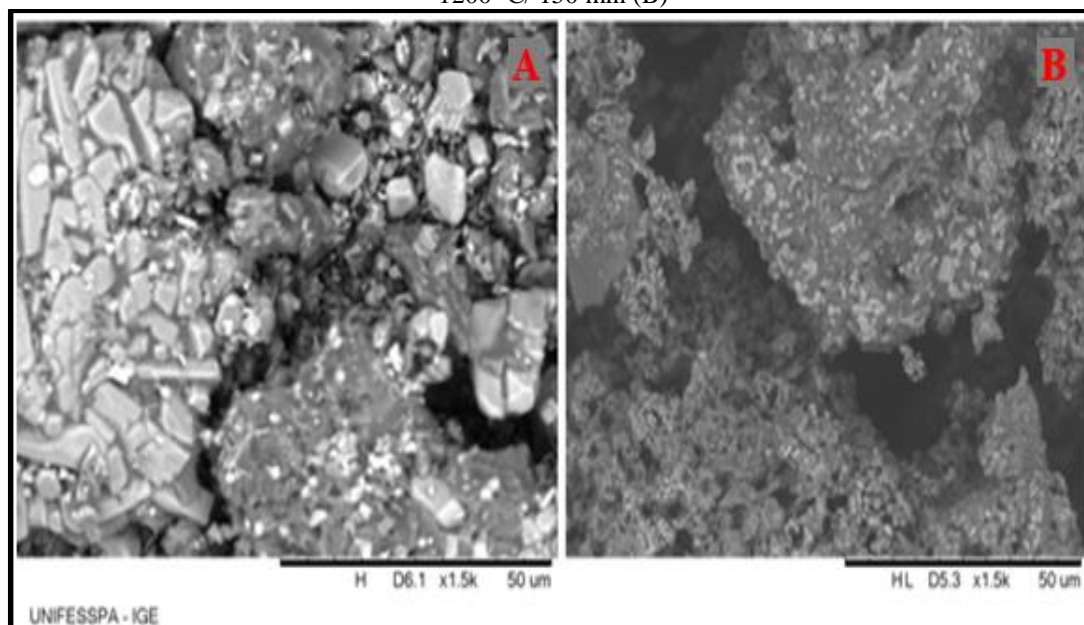
Tabela 6 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C em 120 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C em 120 min.

Elemento	Massa (%)	
	LV in natura	LVL
Oxigênio	37,32	30,94
Sódio	8,39	6,72
Alumínio	8,79	15,23
Silício	7,22	8,66
Cálcio	1,30	-----
Titânio	4,35	3,11
Ferro	20,20	35,31
Carbono	12,39	-----

Fonte: Autor

A Figura 39 mostra o resultado da análise de MEV, sob um aumento de 1500 vezes das amostras de LV in natura e lixiviada tratadas a 1200 °C, obtidas por Oliveira (2016) e no presente trabalho. Pode-se ressaltar que ambas as amostras foram retiradas do forno no tempo de 150 min.

Figura 39 - Micrografia da LV, in natura, tratada a 1200 °C/ 150 min (A). Micrografia da LVL, tratada a 1200 °C/ 150 min (B)



Fonte: Autor

Nota-se que na Figura 39 (A), onde a LV in natura foi tratada termicamente a 1200 °C por 150 min por Oliveira (2016), a estrutura apresenta grãos aglomerados entre si e possui ainda uma variedade de estruturas geométricas na forma de bastonetes e cubos, bem definidas.

Na Figura 39 (B), LVL150min, observa-se uma morfologia com grãos de tamanhos maiores. Ainda pode ser observado que a mesma possui certa porosidade.

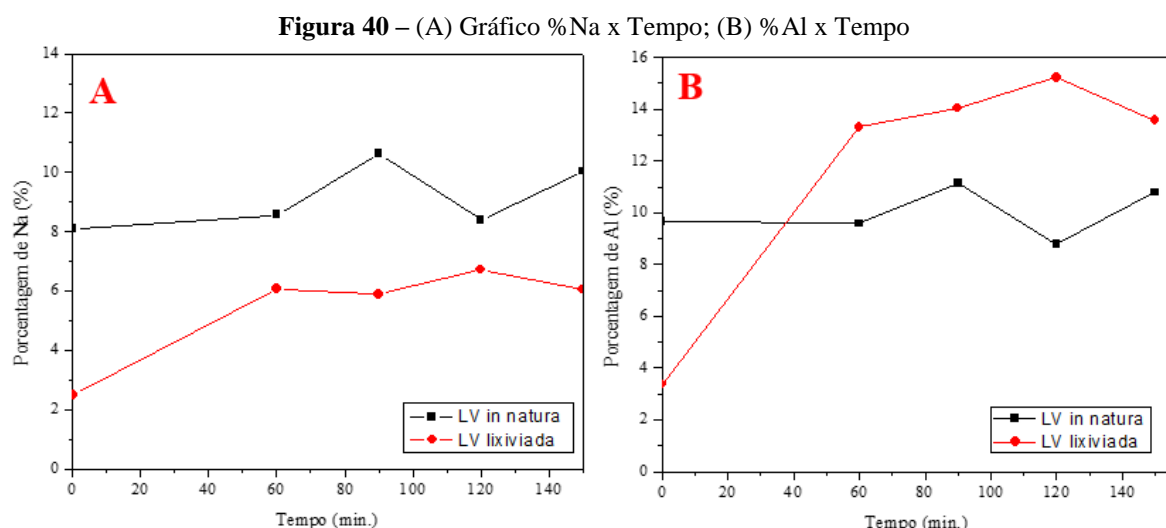
Em relação ao teor de aglomeração dos compostos, alguns elementos tiveram um aumento considerável, comparando-se a LV in natura, tratada termicamente no tempo de 150 min e a LVL tratada termicamente no tempo de 150 min, como no caso do alumínio e ferro, enquanto outros diminuíram como o sódio, silício e titânio (Tabela 7).

Tabela 7 - Composição química da LV, in natura, tratada a 1200 °C/150 min. Composição química da LVL, tratada a 1200 °C/150 min.

Elemento	Massa (%)	
	LV in natura	LVL
Oxigênio	34,03	34,41
Sódio	10,04	6,05
Alumínio	10,79	13,56
Silício	9,02	7,40
Cálcio	1,35	1,32
Titânio	6,07	4,66
Ferro	28,66	32,56

Fonte: Autor

Os gráficos que representam a variação da composição química de sódio e alumínio, da LV in natura e LVL conforme a variação de tempo de permanência no forno estão representados na Figura 40.

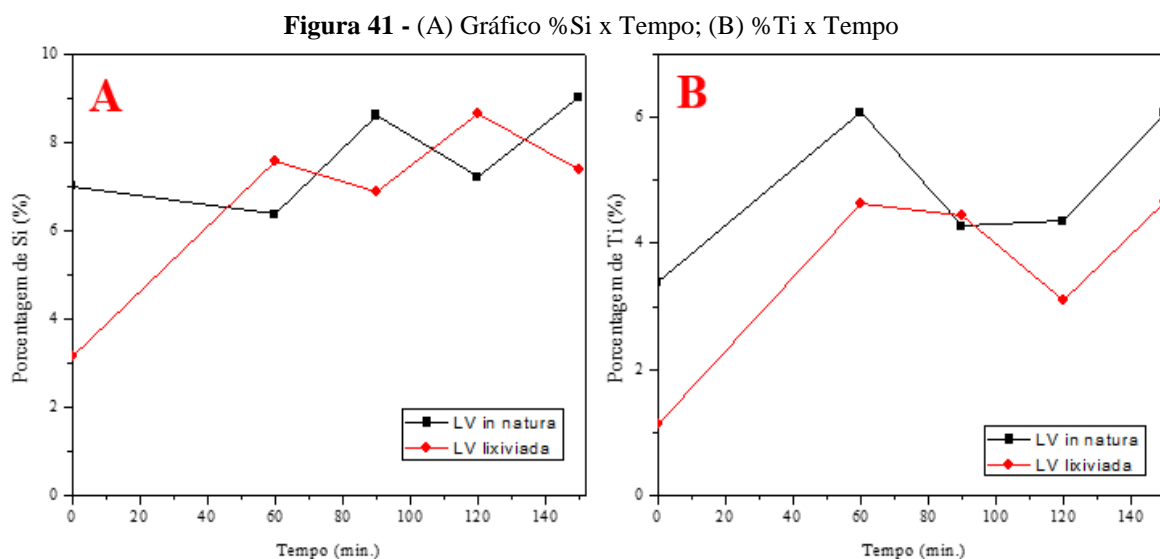


Fonte: Autor

Na LV in natura, os tempos de 90 e 150 minutos foram os que apresentaram maior concentração de sódio na sua composição, como representado na (Figura 40A). Já na LVL (Figura 40A), o tempo de 120 minutos foi o que apresentou maior concentração de sódio.

A concentração de alumínio na LV in natura (Figura 40B), se apresentou maior nos tempos de 90 e 150 minutos. Já na LVL (Figura 40B) a concentração de alumínio cresceu até o tempo de 120 minutos e depois decaiu.

Os gráficos que representam a variação da composição química de silício e titânio, da LV in natura e LVL conforme a variação de tempo de permanência no forno estão representados na Figura 41.

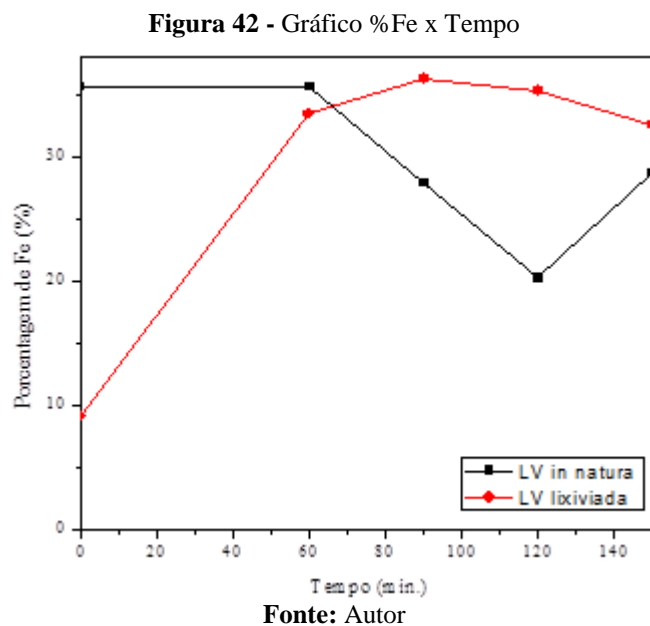


Fonte: Autor

A concentração de silício, tanto na LV in natura quanto na LVL oscilou (Figura 41A). Nos tempos de permanência de 90 e 150 minutos o silício se apresentou em maior quantidade na LV in natura. Já na LVL (Figura 41A), no tempo de permanência de 120 minutos no forno, houve maior concentração de silício.

A concentração de titânio na LV in natura aumentou nos tempos de 60 e 150 minutos como representado na (Figura 41B). Na LVL (Figura 41B), a concentração de titânio também aumentou nos tempos de 60 e 150 minutos.

O gráfico que representa a variação da composição química de ferro, da LV in natura e LVL conforme a variação de tempo de permanência no forno esta representados na Figura 42.



A concentração de ferro, na LV in natura (Figura 42), diminuiu consideravelmente nos tempos de 60, 90 e 120 minutos e apresentou um aumento apreciável na concentração no tempo de 150 minutos. Já na LVL o tempo de 90 minutos apresentou maior concentração de ferro.

5.2 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA LAMA VERMELHA LIXIVIADA

A formação mineralógica da lama vermelha é dividida na parte vinda da bauxita como: óxidos e hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro além da sílica, anatase, rutilo, calcita e outros. A parte vinda do processamento é composta por fases de hidrossilicatos de sódio e alumínio (sodalita e cancrenita), hidrogranada, titanatos de Na, Ca e Mg, cálcio e alumino silicatos (GARCIA, 2012).

De posse das informações mencionadas no parágrafo anterior foram feitos os difratogramas das lamas vermelhas tratadas termicamente a 1200 °C para avaliar se a composição da LV dita na literatura sofreu ou não alguma perda ou transformação mineralógica ao ser submetida aos diferentes tempos de tratamento térmico.

Nas Figuras abaixo estão representadas as análises mineralógicas por difração de Raios-X (DRX), onde foram identificados os compostos segundo a posição 2θ dos picos de maior intensidade.

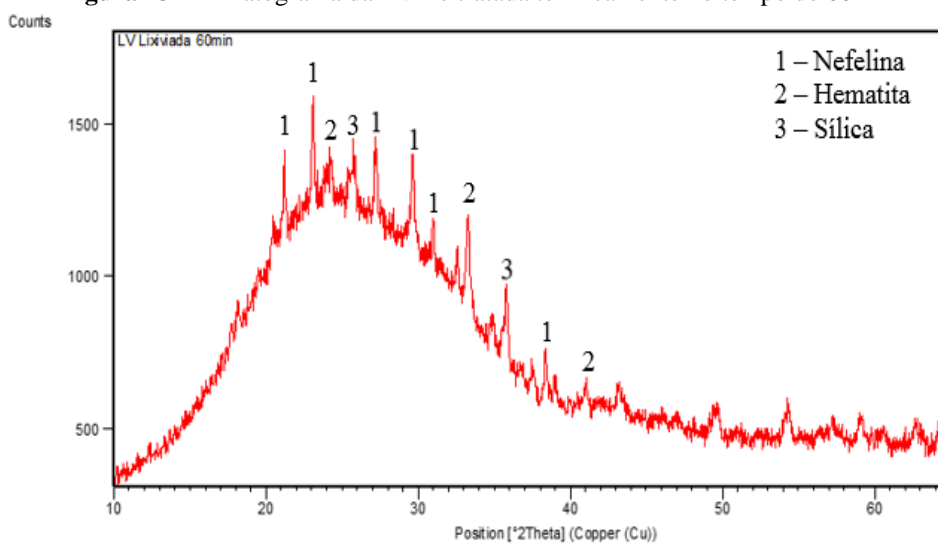
Na amostra de LVL tratada termicamente a 1200 °C as principais fases encontradas foram: Nefelina ($\text{AlNa}(\text{SiO}_4)$), Silica (SiO_2) e Hematita (Fe_2O_3), que são comprovadas pelos picos principais de maior intensidade e característicos dos referidos materiais.

A evolução das fases mineralógicas dos catalisadores, em função dos tempos de tratamento térmico, pode ser verificada com o auxílio das Figuras 43, 44, 45 e 46.

Na figura 43, com base nas fichas cristalográficas usadas para a identificação da composição mineralógica da LVL e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 60 minutos, concluiu-se que os ângulos de 21,08°; 23,20°; 27,25°; 29,65°; 31,58° e 38,43° são característicos da Nefelina de fórmula química $\text{AlNa}(\text{SiO}_4)$ de sistema cristalino hexagonal. Os ângulos de 24,78°; 33,38° e 41,11° são característicos de Hematita de fórmula química Fe_2O_3 e sistema cristalino romboédrico, enquanto que os picos característicos de Sílica, de fórmula química SiO_2 e sistema cristalino hexagonal, são 25,94° e 36,58°.

De acordo Garcia (2012), a partir de 800 °C pode ser verificado o surgimento de uma fase denominada de Nefelina, a qual pode estar relacionada ao desaparecimento do quartzo.

Figura 43 – Difratoograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 60 min

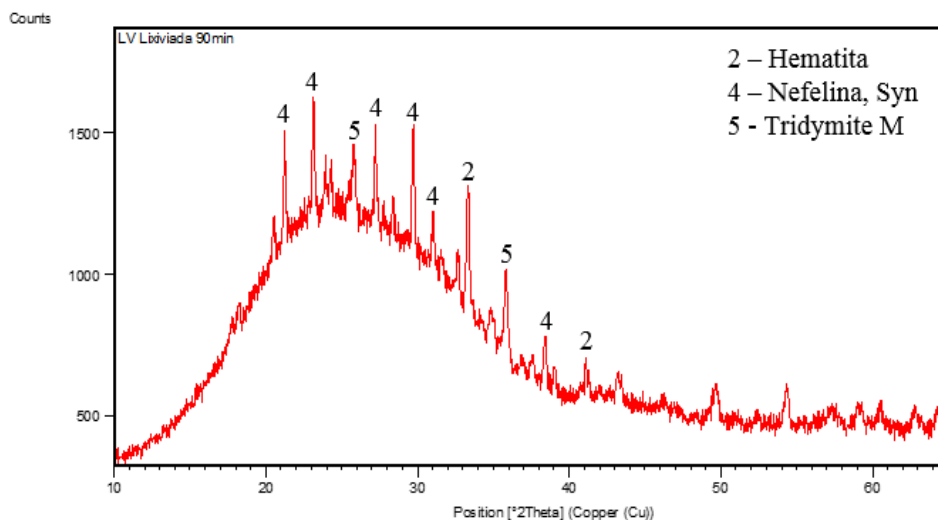


Fonte: Autor

Na figura 44, com base nas fichas cristalográficas usadas para a identificação da composição mineralógica da LVL e tratada termicamente a 1200 °C no tempo de 90 minutos, foram identificados os ângulos de 21,28°; 23,20°; 27,33°; 29,77°; 31,08° e 38,49° como sendo referentes ao mineral Nefelina Syn de fórmula química $\text{Na}_{7.11}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$ e sistema cristalino hexagonal. Já os picos de Hematita, de fórmula química Fe_2O_3 e sistema cristalino romboédrico, são encontrados nos ângulos de 33,38° e 41,11°. Uma nova forma alotrópica

da sílica, chamada Tridimita M, de fórmula química SiO_2 e sistema cristalino monoclinico, é formada nos ângulos $25,78^\circ$ e $35,99^\circ$. A intensidade dos picos de hematita aumentou, comparando-se com a LVL e tratada termicamente no tempo de 60 minutos.

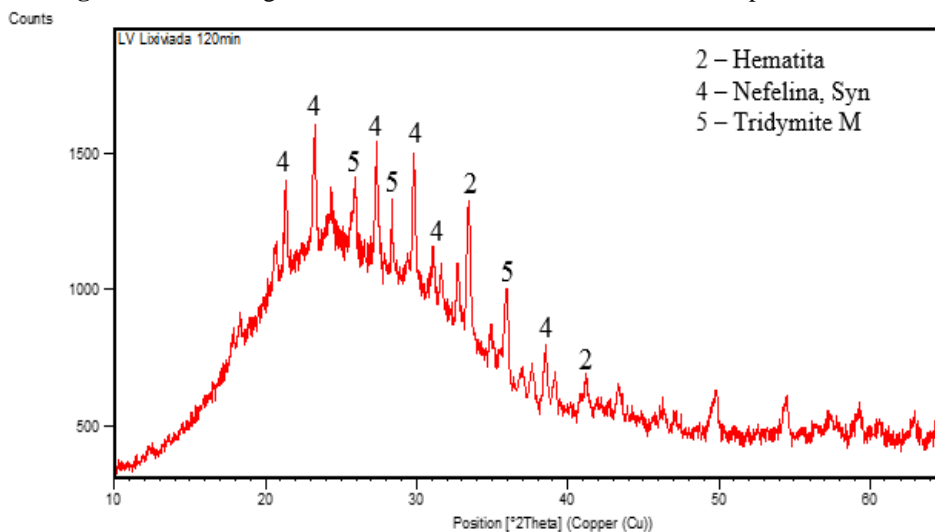
Figura 44 - Difratoograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 90 min



Fonte: Autor

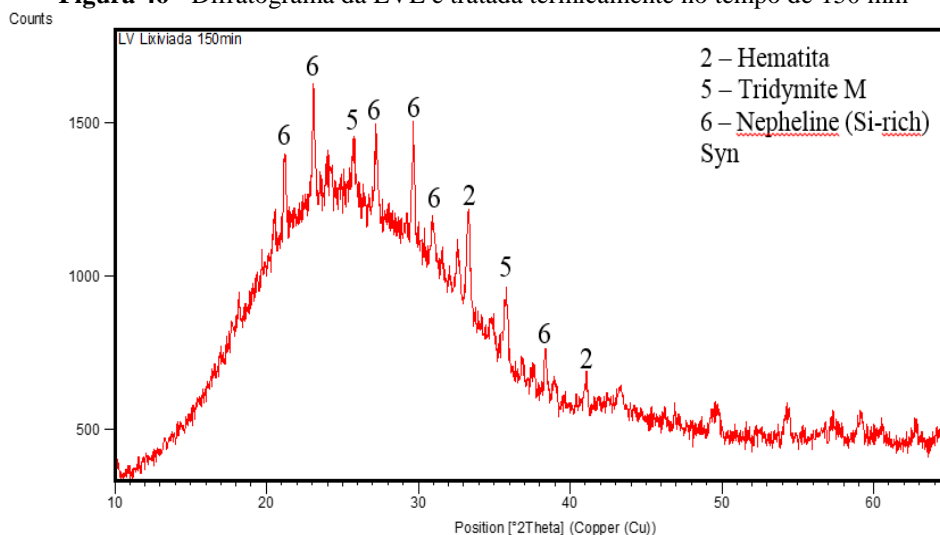
Alguns componentes da lama vermelha podem ser perdidos na medida em que se eleva a sua temperatura de tratamento térmico. Nesse caso os picos que correspondiam a Nefelina passaram a apresentar a Nefelina Syn e os picos que correspondiam a Sílica, de sistema cristalino hexagonal, passaram a apresentar Tridimita M de sistema cristalino monoclinico.

Na figura 45, com base nas fichas cristalográficas usadas para a identificação da composição mineralógica da LVL e tratada termicamente a 1200°C no tempo de 120 minutos, concluiu-se que os ângulos de $21,31^\circ$; $23,18^\circ$; $27,88^\circ$; $29,75^\circ$; $31,01^\circ$ e $38,50^\circ$ são característicos da Nefelina Syn. Os ângulos de $33,38^\circ$ e $41,11^\circ$ são característicos de Hematita, enquanto que os picos característicos de Tridimita M, de fórmula química SiO_2 , são apresentados nos ângulos de $25,78^\circ$; $28,51^\circ$ e $35,86^\circ$.

Figura 45 - Difratoograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 120 min

Fonte: Autor

Na figura 46, com base nas fichas cristalográficas usadas para a identificação da composição mineralógica da LVL e tratada termicamente a 1200°C no tempo de 150 minutos, concluiu-se que os ângulos de 21,28°; 23,20°; 27,33°; 29,77°; 31,04° e 38,49° são característicos da Nepheline (Si-rich) Syn de fórmula química $\text{Na}_{7.15}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$ e sistema cristalino hexagonal. Os ângulos de 33,44° e 41,17° são característicos de Hematita, enquanto que os picos característicos de Tridymite M são 25,78° e 35,86°.

Figura 46 - Difratoograma da LVL e tratada termicamente no tempo de 150 min

Fonte: Autor

5.3 Resultado dos Parâmetros Operacionais da Etapa de Craqueamento: Qualidade dos PLO'S Produzidos

Baseado nas análises morfológicas da LV apresentadas nas análises de MEV, foram escolhidas duas amostras para serem utilizadas, como catalisador, na rota de craqueamento térmico catalítico do OFR. As duas amostras utilizadas foram: LVL tratada termicamente no tempo de 60 minutos e LVL tratada termicamente no tempo de 120 minutos.

No primeiro experimento de craqueamento, utilizando-se LVL60 min, observou-se que a 360 °C houve a formação de pequenas gotículas de água na saída do balão. A temperatura estimada de início do craqueamento foi de aproximadamente 390 °C, onde notou-se a formação de um volume maior de gases e um borbulhamento no interior do balão. Ao chegar na faixa de 400 °C os gases começaram a condensar, formando o PLO no funil de decantação, de coloração inicial amarelo-esverdeado. Quando atingiu-se uma temperatura de mais ou menos 420 °C, houve uma diminuição no volume de gás gerado. Entretanto ao passo que a temperatura aumentou, para aproximadamente 440 °C, houve uma diminuição considerável na vazão de gás dando-se por encerrado o processo. A temperatura máxima da manta no primeiro craqueamento foi de 448 °C e o tempo total do processo de craqueamento foi de 30 minutos.

No segundo experimento de craqueamento, utilizando-se LVL120min, notou-se que a 276 °C houve a formação de pequenas gotículas de água na saída do balão. A temperatura estimada de início do craqueamento foi de aproximadamente 370 °C. Quando atingiu-se a temperatura de 400 °C os gases ficaram mais densos e começaram a condensar no funil de decantação, formando o PLO, de coloração amarelo-esverdeado. Quando atingiu-se uma temperatura de mais ou menos 415 °C, houve uma diminuição no volume de gás gerado. Conforme a temperatura aumentou, para aproximadamente 430 °C, houve uma diminuição considerável na vazão de gás dando-se por encerrado o processo. A temperatura máxima da manta no segundo craqueamento foi de 440 °C e o tempo total do processo de craqueamento foi de 30 minutos.

O PLO resultante do craqueamento térmico catalítico de OFR, em escala de bancada, utilizando LVL como catalisador, obteve diferentes densidades, assim também como índices de acidez distintos.

A acidez do OFR utilizado foi de 1,509 mgKOH/g e a densidade de 0,97 g/cm³ (MOCBEL, 2016).

A Tabela 8 exhibe as propriedades de acidez e densidade do PLO, obtidos nesse trabalho, pelo craqueamento térmico catalítico do OFR utilizando a LVL tratada termicamente, como catalisador. Assim como os dados obtidos do craqueamento térmico catalítico de OFR, utilizando PAE como catalisador (MOCBEL, 2016) e de óleo de palma utilizando lama vermelha calcinada a 800°C como catalisador (LOURENÇO, 2015).

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas do PLO oriundo do craqueamento térmico-catalítico do OFR e óleo de palma em escala de bancada.

FRAÇÕES EXPERIMENTO	1º (LVL TT/ 60 minutos)	2º (LVL TT/ 120 minutos)	MOCBEL, 2016 (PAE300) OFR	MOCBEL, 2016 (PAE 600) OFR	LOURENÇO, 2015 (LV 800) OP
Í. Acidez	122,07	144,26	54,33	47,75	89, 62
Densidade	0,86	0,84	0,92	0,92	0,86

Fonte: Autor

Lourenço (2015), verificou a qualidade dos produtos do craqueamento térmico catalítico de óleo de palma, utilizando lama vermelha tratada termicamente a 800 °C como catalisador, e verificou que o índice de acidez e densidade foram de 89,62 mgKOH/g e 0,86 g/cm³ respectivamente.

Mocbel (2016), verificou a qualidade dos produtos obtidos do craqueamento térmico catalítico utilizando o mesmo óleo de fritura utilizado neste trabalho e o PAE (Pó de Aciaria Elétrica), material residual, como catalisador, e obteve índices de acidez e valores de densidade que se mostraram viáveis.

Notadamente o craqueamento utilizando LVL tratada termicamente a 1200 °C apresentou índices de acidez dos PLO's maiores se comparado aos dados obtidos por Mocbel (2016), que utilizou o mesmo óleo residual e Lourenço (2015), que utilizou LV como catalisador, obtendo um valor para acidez relativamente alto, no entanto, com características de frações menores de hidrocarbonetos.

Segundo Lhamas (2013), uma desvantagem do processo de craqueamento de óleos vegetais é a acidez do produto líquido obtido, devido principalmente à presença dos ácidos carboxílicos na mistura.

A Tabela 9 mostra o rendimento de PLO para cada experimento e seus subprodutos gerados durante e após o craqueamento térmico catalítico de OFR usando LVL tratada termicamente, como catalisador.

Tabela 9 - Rendimento do PLO e dos subprodutos gerados no craqueamento.

FRAÇÕES/EXPERIMENTO	1°	2°
	(LVL 1200 °C/60 min)	(LVL 1200 °C/120 min)
PLO (%)	71,87	68,05
Fração Aquosa (%)	0,96	1,44
Coque (%)	16,04	16,81
GNC (%)	11,12	13,69

Fonte: Autor

Observa-se uma diminuição no rendimento de PLO, no que tange ao aumento de tempo de sinterização da lama vermelha lixiviada, dentro do forno, sendo que o maior rendimento foi da LVL60min, onde cerca de 71,87% de massa de OFR foi convertido em PLO.

Em relação aos gases não condensados gerados, a utilização da LVL120min apresentou melhor eficiência no que diz respeito a produção de gases não condensáveis, pois ela favoreceu a formação de gases de cadeias carbônicas menores.

A Tabela 10 compara diversos tipos de craqueamento utilizando diferentes catalisadores e material craqueado.

Tabela 10 - Comparação da etapa de craqueamento de diversos autores.

AUTORES	C	MC	TIC (°C)	%PLO	%COQUE	%GNC	IA
Lourenço, 2015	15% LV800	OP	369	55,64	28,70	15,66	89,62
Oliveira, 2013	10% LV	OP	292	57,20	30,08	12,71	83,90
Almeida, 2015	10% LV1000	GR	400	82,99	2,13	14,88	144,84
Eid, 2015	5% LV1000	GR	381	81,32	2,15	16,53	146,17
Mocbel, 2016	10% PAE300	OFR	360	73,50	4,15	19,95	54,32
Mocbel, 2016	10% PAE600	OFR	300	79,13	5,35	13,31	47,75
Esse Trabalho	5%LVL60MIN	OFR	390	71,87	13,90	11,2	122,07
	5%LVL120MIN	OFR	370	68,05	21,763	9,59	144,26

Fonte: Autor

C – Catalisador

MC – Material Craqueado

TIC – Temperatura Inicial de Craqueamento

PLO – Produto Líquido Orgânico

GNC – Gases não condensáveis

IA – Índice de acidez

OLF - Óleo de Fritura Residual

OP – Óleo de Palma

GR – Gordura residual

A Figura 47 mostra os PLO's obtidos nos experimentos de craqueamento. Pode-se observar que os mesmos apresentaram aspectos diferenciados conforme passaram-se os dias.

Figura 47 - PLO's obtidos do craqueamento. (A) LVL60min (B) LVL120min



Fonte: Autor

Os dois PLO's obtidos logo após a etapa de craqueamento apresentaram a coloração como observado na Figura 47(B) de cor amarelo esverdeado e após alguns dias apresentaram a cor correspondente a Figura 47(A). Segundo Pegado (2008), essa mudança na coloração ocorre devido a degradação do PLO assim como o índice de acidez elevado sinaliza a instabilidade do produto líquido orgânico.

5.4 RESULTADO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ETAPA DE DESTILAÇÃO: QUALIDADE DOS PRODUTOS DESTILADOS.

No primeiro experimento, utilizando-se LVL60min, em 180 °C, observou-se a formação de bolhas no balão de borossilicato, quando a manta atingiu a temperatura de 227 °C, assim como, a formação de gotículas de água no topo da coluna vigreux e atingindo-se

a temperatura de 240 °C houve formação de gases não condensáveis no topo da coluna. A 280 °C houve a condensação de poucos gases.

No segundo experimento, utilizando-se LVL120min, por volta de 190 °C foi observado a formação de bolhas, o que nos leva a verificar a transformação de fase física no interior do balão. Quando a manta atingiu a temperatura de 220 °C observou-se a formação de gotículas de água no interior do balão. Inicialmente não foi verificado a condensação de gases. Na temperatura de 320 °C foi observado a elevação do nível de gases mais densos, no entanto, devido a elevada densidade, os mesmos não chegaram ao topo da coluna de destilação, tal fato indica a possibilidade de formação de hidrocarbonetos de cadeia longa. Por volta de 350 °C na manta e 265 °C no topo, houve um pequeno aumento no fluxo de gases, no entanto, ainda sem um fluxo de gases condensáveis. Em 410 °C ocorreu com mais intensidade o fluxo de gás, não permanecendo por muito tempo e encerrando a vazão, e com isso o processo.

A Tabela 11 compara os índices de acidez das frações obtidas nos experimentos.

Tabela 11 - Acidez das frações da destilação.

FRAÇÕES/EXPERIMENTO	1° (LVL60min) ml KOH/g	2° (LVL120min) ml KOH/g
Biogasolina	112,68	166,61
Bioquerosene	240,66	224,40
Diesel Verde	178,95	235,62

Fonte: Autor

Os valores de acidez obtidos foram elevados, sendo necessário passar por etapas de desacidificação para uma diminuição nessa acidez. De acordo com Pegado, (2008), essa acidez elevada significa que esses biocombustíveis são ricos em compostos oxigenados e também instáveis, uma vez que a acidez elevada pode provocar a corrosão do motor como afirma Pereira, (2015).

Visando obter maiores teores das frações destiladas, foi feito o balanço de massa das frações. A Tabela 12 compara o percentual das frações em relação a quantidade de PLO utilizado na destilação.

Tabela 12 - Rendimento das frações da destilação.

FRAÇÕES/EXPERIMENTO	1° (LVL/60min)	2° (LVL/120min)
Biogasolina (%)	3,98	3,91
Bioquerosene (%)	11,18	15,12
Diesel Verde (%)	19,56	26,54
Fração aquosa (%)	2,63	3,41
Produto de fundo (%)	54,39	32,48
GNC (%)	8,24	18,50

Fonte: Autor

A fração de diesel verde foi a que apresentou maior percentual dentre as frações obtidas, apresentando em média 23,05%, enquanto as frações de biogasolina tiveram uma média de 3,94% e o bioquerosene de 13,15%.

A geração de gases não condensáveis (GNC) também é um fator importante na análise dos resultados obtidos na destilação e como pode-se analisar o experimento utilizando LVL60min foi o catalisador que apresentou menor valor de GNC, de 8,24% (Tabela 12). Desta forma compreende-se que o catalisador LVL60min é mais seletivo na formação de cadeias carbônicas maiores, favorecendo a formação de fases mais pesadas de hidrocarbonetos, as quais, são concentradas no produto de fundo.

A LVL120min gerou mais gases devido uma interação eficiente do catalisador com as cadeias carbônicas, gerando menos produto de fundo em comparação com a LVL60min, favorecendo a formação de um rendimento maior das frações de biocombustíveis.

Na Tabela 13 estão identificados os valores de densidade das frações coletadas após as destilações.

Tabela 13 - Densidade das frações da destilação.

FRAÇÕES/EXPERIMENTO	1° (LVL/60min) g/cm³	2° (LVL/120min) g/cm³
Biogasolina	0,85	0,84
Bioquerosene	0,85	0,84
Diesel Verde	0,84	0,84

Fonte: Autor

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível são importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores a diesel. Sendo a densidade e a viscosidade

propriedades que exercem grande influência na circulação do combustível (PEGADO, 2008).

A Tabela 14 mostra a comparação das densidades do Biodiesel Puro, do Diesel Puro e Mistura B20 (Diesel + 20% Bio Diesel).

Tabela 14 - Especificações dos combustíveis (biodiesel de óleo de fritura e diesel convencional) utilizados em ônibus de transporte coletivo.

FRAÇÕES/EXPERIMENTO	Biodiesel Puro	Diesel (Puro)*	Mistura B20**	Normas
DENSIDADE (g/cm ³)	0,88	0,83	0,84	NBR-7148

Fonte: Adaptado de Neto *et al.*, (2000)

*óleo diesel comercial utilizado na mistura

**mistura B20 = biodiesel 20% óleo diesel 80%

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser comparados aos da Tabela 14, acima. De acordo com a norma NBR-7148 o Biodiesel puro apresenta densidade igual a 0,88 g/cm³. Em contra partida, as densidades das frações de diesel verde gerados neste trabalho apresentaram valores de 0,84 g/cm³, possivelmente apresentando frações de hidrocarbonetos menores, provavelmente devido ao catalisador utilizado.

As frações destiladas obtidas no experimento utilizando LVL60min são representadas pela Figura 48, sendo que independentemente do tipo de catalisador utilizado nas rotas de craqueamento os aspectos visuais das frações se mantiveram as mesmas.

Figura 48 – Frações de Biocombustíveis obtidas na etapa de destilação



Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

Dentre as principais conclusões, obtidas no presente trabalho, pode-se enfatizar que:

A aplicação da lama vermelha lixiviada e tratada termicamente, visando a utilização da mesma como catalisador, se mostrou eficiente. Em comparação com os dados da literatura obteve-se índices de acidez dos PLO's elevados, no entanto os autores citados neste trabalho que obtiveram PLO's com índices de acidez menores, utilizaram um teor maior de lama vermelha como catalisador.

Foi observado a eficiência no processo de lixiviação da lama vermelha, no que tange ao objetivo de remoção de alguns compostos, dentre eles, o óxido de ferro. Pode-se enfatizar ainda que houve uma modificação microestrutural da LV após lixiviação e tratamento térmico, comprovados pelas análises de MEV, EDS e DRX. Observou-se um aumento significativo na porosidade do material (LVL), assim como a formação de novas fases, dentre estas a Nefelita e a Tridimita, isso devido ao aumento da concentração dos elementos Al, Si, e Na.

Nos estudos da cinética de transformação, foi observado, a influência do tempo de tratamento térmico, uma vez que a porosidade, característica considerada de extrema importância para tal aplicação, sofreu uma mudança considerada significativa nos tempos de 60 a 120 minutos.

Conclui-se também que a LVL, proporcionou um aumento no rendimento, tanto na etapa de craqueamento como na etapa de destilação. Tal fato se deve possivelmente ao aumento de porosidade e das forças intermoleculares envolvidas. Tais forças, podem ser percebidas principalmente devido a formação de hidrocarbonetos leves em um tempo considerado relativamente curto.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar os catalisadores a partir de outros tempos de tratamento térmico da LVL.
- Aumentar a porcentagem de catalisador.
- Aumentar o tempo de craqueamento.
- Diminuir a concentração do agente lixiviante, assim como o tempo de lixiviação.
- Analisar os produtos do craqueamento, índice de saponificação, ponto de fulgor e viscosidade cinemática.

REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Processo de refino**. Curitiba: Petrobras, 2002

ALMEIDA, H. D. S., **Produção de Biocombustíveis Via Craqueamento Térmico-Catalítico de Resíduos Sólidos de Caixas de Gordura com Carbonato de Sódio e Lama Vermelha Ativada Termicamente**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Belém , p. 180. 2015.

ANP. Resolução ANP Nº 19, de 11.7.2005 DOU 12.7.2005 Republicada DOU 13.7.2005 - Retificada DOU 25.7.2005 - Retificada DOU 17.3.2006. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2006. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/julho/ranp%2019%20-%202005.xml>. Acesso em: 19 jan. 2017.

ANTUNES, M. L. P., et al. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. São Paulo. Brasil. 2011.

ASTM D 4814-04a, **Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel**, volume 05.02, 2005.

ASTM D 975-04c, **Specification for Diesel Fuel Oils**, volume 05.01, 2005.

BAHADUR, N. P., BOOCOOCK, D. G. B., KONAR, S. K, **Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties**. *Energy fuels*, 9 (2), pp 248–256, 1995.

BALAKRISHNAN, M. et al., **Hydrogen production from methane in the presence of red mud: making mud magnetic**. *Green Chemistry*, Cambridge, v. 11, n. 1, p. 42-45, Jan. 2009.

BRISTOT, V. M., **Máquinas e Equipamentos para Cerâmica**. Criciúma: Luana, 1996.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

CARREÑO, N. L. V. et al., The **influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂**. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.86, 185, 2002.

CRISTO, K. C. C. D. **Estudo do Aumento da Concentração de Titânio oriundo do material residual Lama Vermelha**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, p. 76. 2014.

CORRÊA, I. M. S. **Estudo do Processo de Destilação do Produto Craqueado do Óleo de Palma (Elaeis Guineensis Jacq) em Escala de Bancada**. 2011. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

COSTA, V. S., **Utilização da Lama Vermelha Como Matéria Prima Para Fabricação de Cerâmica de Revestimento**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará. Marabá, 2013.

CRUZ, D. P. V. **Estudo Comparativo da Produção de Diesel Vegetal em Escala Semi-Piloto e Piloto**. 2011. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.

DA MOTTA, M.; ALVES, M. C. M.; SILVA FILHO, E. B. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas**. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v.12, n.2, p.322-338, 2007.

DEMIRBAS, A., **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review**. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 167, n. 1/3, p. 1-9, 2009.

EID, J. G. **Estudo da Aplicação da Lama Vermelha como Catalisador na Reação de Craqueamento Térmico Catalítico de Resíduos de Caixas de Gordura**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.

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

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA, F. R., **Catálise Heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. **Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil**. CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica. Rio de Janeiro, 1989. 152 p.

FINOS, L. D. F. Fap - LFF. **Universidade de São Paulo**, 2014. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br>>. Acesso em: 19 de Fevereiro de 2017.

FOUST, A. S. et al. **Princípios de operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GARCIA, M. C. S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo bayer por tratamento térmico**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 102. 2012.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de Transporte y Operaciones Unitárias**. 3ª ed. Mexico. Compañia Editorial Continental, S.A. C.V. University of Minnesota, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. Fourth Edition. 2003.

GEOTICES. Disponível em <http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html>
Acesso em: 12 de janeiro de 2017.

HECK, C. **Gres porcelanato**. Revista Cerâmica Industrial, v. 1, n. 4/5, ago/dez, 1996.

HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C., **The surface chemistry of Bayer process solids: a review**, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, pp.359-374, 1999.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A., **Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, New York, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Sept. 2007.

JORGE JR, A. M.; BOTTA, W. J. **Notas de classe**. Escola de Microscopia - Laboratório de Caracterização Estrutural. São Carlos. 2015.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciências dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

KUBICKA, D.; KALUZA, L., **Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts**. Applied Catalysis A: General, n. 372, p. 199-208, 2010.

KUMAR, P. et al. **Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalyst: Effects of supports**. Applied Catalysis A: General, n. 471, p. 28-38, 2014.

LEMCOFF, N. O.; SING, K. S. W., **Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas**. Journal of Colloid and Interface Science, v.61, 227, 1977.

LOURENÇO, R. M. **Estudo da Utilização da Lama Vermelha como Catalisador no Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (Elaeis Guineensis)**. 2013. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

LOURENÇO, R. M. **Estudo Do Processo De Craqueamento Termocatalítico Do Óleo De Palma (Elaeis Guineensis) com Lama Vermelha Calcinada e Alumina Ativada em Reatores de Bancada e Batelada.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará. Belém, p. 142. 2015.

LHAMAS, D. E. L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (Elaeis guineensis) e do óleo de buriti (Mauritia flexuosa L.) para produção de biocombustível.** 2013. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

LUIZ JÚNIOR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (Mauritia flexuosa L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15.** 2010. 114 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

LIU, Q. et al., **Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production.** Journal of Environmental Sciences. Shaanxi, p. 823-829, 2013.

MAGALHÃES, E. M. **Estudo da Extração de Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou extração de Compostos de Titânio.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos.** 2008. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

MANFROI, E. P. **Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2009.

MERCURY, J. M. R. et al. **Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha.** Revista Matéria, v. 15, n. 3, pp. 445 – 460, 2010.

MOCBEL, E. B. B., **Estudo da Utilização do Pó de Aciaria Elétrica (PAE) Como Catalisador na Rota de Craqueamento Térmico Catalítico de Óleo de Fritura Residual**. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá. Faculdade de Engenharia de Materiais. Marabá, 2016.

NAVARRO, J. E. E.; ALBARO, J. L. A.; FUSTER, M. M., **Tecnologia cerâmica**. Valencia: Instituto de Quimica Tecnica Universidad de Valencia, [s.n.]. V.2: Pastas ceramicas. 1999.

NETO, P. R. C. ROSSI, L. F. S. ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, 2000.

OLIVEIRA, A. M. M. **Estudo da Cinética de Transformação das Microestruturas dos Compostos Constituintes da Lama Vermelha após Tratamento Térmico**. UNIFESSPA. Marabá- PA, 2016.

OLIVEIRA, R. M. **Análise dos Dados Experimentais do Processo de Craqueamento Termocatalítico do óleo de Palma (Elaeis Guineensis) em Escala Semi-Piloto**. 2011. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Belém, 2011.

OLIVEIRA, R. M. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento utilizando carbonato de sódio e lama vermelha como catalisadores**. Belém. Pará. Brasil. 2013.

PADILHA, G. S. **Estudo da Obtenção de Catalisadores à Base de Lama Vermelha para Utilização no Craqueamento Térmico Catalítico de Biomassas**. Trabalho de conclusão de curso apresentado a faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, 2016.

PEDRO, J. N. V. **Produção de catalisadores a partir de resíduo do Processamento da bauxita (lama vermelha) para a remoção de Contaminantes orgânicos em água**.

Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas. Minas Gerais. 2014.

PHYSICS, I. O. TAP. **TAP - Teaching Advanced Physics**, 2014. Disponível em: <<http://tap.iop.org/>>. Acesso em: 12 - 01 - 2017.

PRADHAN, J., DAS, S. N., DAS, J., RAO, S. B., THAKUR, R.S., **Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values**, *Light Metals*, pp. 87-92, 1996.

QUARESMA, D. S., **Estudo Hidrometalúrgico de Compostos de Titânio Proveniente do Resíduo do Processo Bayer**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

QNInt - Sociedade Brasileira de Química. Acessado em http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarConceito.php?idConceito=57&semFrame=1. 06- 03- 2016.

PEGADO, R. M. **Estudo das Propriedades Físico Químicas de biocombustíveis microemulsionadas**. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal. 2008.

PEREIRA, J. A. M. **Estudo cinético de dissolução da gibsitita e da caulinita presentes em bauxitas**. Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.

PEREIRA, F. M. M. **Estudo da Degradação do Óleo Lubrificante em Motores Alimentados com Biodiesel b100**. Dissertação de Mestrado. UTFPR, Curitiba, 2015.

RESENDE, E. C. **Aplicação da Lama Vermelha como catalisador em processos oxidativos/reduativos**. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Lavras - UFLA. LAVRAS, p. 146. 2013.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B., **Bauxita. In: Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

SANTOS, A. L. F. dos. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 252 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 560-563, Setembro/Outubro 1998.

SANTOS, M. C. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível**. Universidade Federal do Pará. Belém, p. 236. 2015.

SUSHIL, S.; BATRA, V. S., **Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review**. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.81, n. 1/2, p. 64-77, 2008.

SILVA, R. G. **Caracterização, Estudos Fundamentais e Flotação de Minério de Ferro Goethítico**. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2014.

SILVA FILHO, E. B. et al., **Estudo sobre a utilização da Lama Vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis**. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 985-989, Recife. 2008.

SOARES, B. A. G. **Quantificação de boehmita em Presença de Gibbsita**. Dissertação de Pós Graduação do Departamento de Engenharia de Minas - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2010.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P. **Utilização de Lama Vermelha Tratada com Peróxido de Hidrogênio e Ativada por Tratamento Térmico como Meio Adsorvedor do**

Corante Reativo Blue 19. 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2011.

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

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TREYBAL, R. E., **Mass Transfer Operations.** Tokyo: Ed. McGraw-Hill 2ª edição, 717p. 1968.

UFVMJ. Acessado em <http://site.ufvjm.edu.br/icet/files/2016/07/Revis%C3%A3o-sobre-Rochas-e-Minerais_Parte-1_Minerais.pdf> Acessado em 09 de Dezembro de 2017.

WEINAND, W. R.: **Hidroxiapatita Natural Obtida por Calcinação de Osso de Peixe e a sua Aplicação na Produção de Materiais Compósitos Cerâmicos Biocompatíveis.** Tese de doutorado – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

VALETON, I. 1972. Bauxites. Developments in soil Science Vol. I. Elsevier, Amsterdam, 226p.

VILLAR, L. F. S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita.** Tese de Doutorado - Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC. Rio de Janeiro. 2002.