

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Fabiana Pereira de Sousa

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL, DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE DE  
AVIAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Belo Horizonte  
2016

**UFMG/ICEx./DQ. 1130<sup>a</sup>**

**T. 509<sup>a</sup>**

**Fabiana Pereira de Sousa**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL, DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE DE  
AVIAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

**Belo Horizonte**

**2016**

s725p Sousa, Fabiana Pereira de  
2016 Produção de biodiesel, diesel verde e  
T bioquerosene de aviação via catálise heterogênea  
[manuscrito] / Fabiana Pereira de Sousa. 2016.  
[xviii], 153 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Biodiesel - Teses 3.  
Biocombustíveis - Teses 4. Catálise heterogênea -  
Teses 5. Aviões - Combustíveis - Teses I. Pasa, Vânia  
Márcia Duarte, Orientadora II. Título.

CDU 043

## "Produção de Biodiesel, Diesel Verde e Bioquerosene de Aviação via Catálise Heterogênea"

**Fabiana Pereira de Sousa**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira  
UFMG

  
Prof. Isabel Cristina Pereira Fortes  
UFMG

  
Prof. Maria Isabel Pais da Silva  
PUC-RJ

  
Prof. Marcio José da Silva  
UFV

Belo Horizonte, 15 de fevereiro de 2016.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese a Deus, aos meus pais que me incentivaram incansavelmente, e ao meu marido que esteve sempre ao meu lado.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ser a fonte e a razão de tudo, incluindo esta tese.

Agradeço aos meus pais por terem me proporcionado uma boa educação, me incentivado sempre a seguir em frente para alcançar minha independência, financeira, sentimental e intelectual. Eles são, sem dúvida, os melhores pais que Deus poderia ter escolhido para mim. Não menos importante nessa minha caminhada é o meu querido irmão, que com seu imenso senso de humor, que torna minha vida mais leve e divertida, obrigada Fê!

Agradeço aos meus amigos da Passo Básico dança de salão, pelas muitas danças, e que neste período de trabalho árduo, foram um maravilhoso refugio onde eu encontrei muitos pedacinhos de felicidade.

Esta universidade me proporcionou muitos aprendizados, não apenas em termos acadêmicos. Aqui na UFMG tive o prazer de conhecer pessoas fantásticas, e indescritíveis que contribuíram imensamente para a formação da pessoa que sou hoje. Dentre elas quero destacar a Aline e a Geisa, por serem minhas irmãs de alma. A Lígia e o Salomão, pelas muitas risadas, trocas de experiências e conversas. Quero agradecer as muitas amizades que conquistei e que certamente não caberão nesta pequena seção de agradecimentos.

Agradeço ao meu amigo, companheiro e marido que, que desde o momento da primeira troca de olhares, sempre esteve comigo (inclusive quando a distância se fez necessária) me incentivando e muitas vezes se vendo obrigado a argumentar com minha infinita ignorância o porquê do continuar nessa caminhada.

Agradeço imensamente aos meus colegas, amigos e companheiros do Laboratório de Ensaios de Combustíveis. Cada um de vocês contribuiu muito para a minha formação acadêmica e certamente fizeram meus dias de trabalho mais leves e divertidos, não é Gustavo, Cristiane, Larissa, Nathalia, Virgínia, Guilherme, Mariana, Lilian, Vitor, Danniell, Barbara, Mariana, Lili e

Roberta?! Sentirei muitas saudades do convívio com cada um de vocês e de suas peculiaridades...

Ao pessoal da rotina, sempre muito solícitos no que diz respeito ao meu trabalho, e mais do que isso, alimentaram “altas” conversas sobre futebol, economia, política, etc. Agradeço em especial a Rosangela, pelas horas de conversas e muitos risos.

Agradeço as professoras Camila, Renata e Isabel pelas conversas a respeito desta tese e das inúmeras outras, sobre assuntos diversos.

Agradeço a minha orientadora, que em meio a suas infinitas tarefas, sempre me “empurrou” pra frente, me incentivando a manter os pratos da vida girando. Agradeço por ela ter sido muitas vezes mãe, amiga, e é claro “chefe”. Agradeço a essa pequena grande mulher por ter me ensinado a ter entusiasmo, a amar meu trabalho e, por que não, ter me ensinado também química.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para que eu completasse esse ciclo, onde muito mais que um título, eu conquistei um novo horizonte.

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”*

*Charles Chaplin*

## RESUMO

Nesta tese, foram estudados diferentes catalisadores sólidos para produção de biocombustíveis como o biodiesel e os biohidrocarbonetos (biogasolina, bioquerosene e diesel verde), sendo estes últimos de maior interesse tecnológico, por ainda não serem produzidos em escala industrial, demandando pesquisas. Para a síntese de biodiesel, três fontes diferentes de CaO (comercial, obtido a partir da casca do ovo de galinha e por rota carbotérmica) foram testadas como precursores de catalisadores heterogêneos para transesterificação. O óleo de soja foi utilizado como fonte de triglicerídeos e o álcool escolhido foi o metanol. Os reagentes, juntamente com o precursor CaO, foram refluxados por 4h, com recolhimento de alíquotas a cada 20 minutos, para estudo comparativo da cinética das reações catalisadas pelas diferentes fontes de óxido de cálcio. Os resultados obtidos, a partir das análises de RMN de  $^1\text{H}$  dos produtos de transesterificação, mostraram que todas as fontes de CaO proporcionaram conversões acima de 90% em ésteres metílicos, após 4h de reação. Foram determinadas as constantes de velocidade  $k'$  para as reações de cinética de pseudo-primeira ordem, referentes a cada fonte de CaO, além de um estudo inédito que confirmou o caráter heterogêneo da ação destes catalisadores, embora estes sejam ligeiramente solúveis em metanol. O CaO obtido a partir do tratamento térmico da casca do ovo se mostrou mais promissor por se tratar de um catalisador residual, o que torna o processo mais sustentável. Visando a síntese de biohidrocarbonetos “drop in”, de uso rodoviário e aeronáutico, foram realizadas reações de desoxigenação da gordura do palmiste, (amêndoa da palma) e da oleína de palma (polpa da palma) em natura e previamente hidrolisados, usando os catalisadores: Pd/C, zeólita beta,  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As reações foram realizadas no intervalo de temperatura de 300 a 350 °C, sob pressões de até 10 bar ( $\text{N}_2$  ou  $\text{H}_2$ ) e com teores de 5% a 25% de catalisador, em relação à massa de material graxo. Além disso, foi desenvolvida, nesta tese, uma metodologia baseada na norma EN 14078 (utilizando espectroscopia na região do infravermelho) para se estimar a quantidade de biohidrocarbonetos formados nas reações de desoxigenação. Diferentes catalisadores levaram a valores de conversões e a espécies de biohidrocarbonetos distintos. Os processos de desoxigenação dos materiais graxos apresentaram conversões em hidrocarbonetos de até 99%. O catalisador zeólita beta, utilizado sem dopagem com metal, apresentou eficiência, além da desoxigenação, para a isomerização parcial dos materiais graxos, o que o torna especialmente interessante para a síntese do bioquerosene de aviação. Dentre os catalisadores de nióbio testados, que são pouquíssimos estudados para desoxigenação, o fosfato apresentou melhor desempenho devido ao seu caráter ácido, permitindo uma simultânea desoxigenação/isomerização e formando produtos com menor temperatura de congelamento, se comparados aos obtidos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para todos os catalisadores propostos para reações de desoxigenação nesta tese, foi possível obter tanto o diesel verde quanto o bioquerosene de aviação, após a destilação dos produtos obtidos. Todos os biohidrocarbonetos obtidos foram também caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), com semi-quantificação dos constituintes. Algumas amostras tiveram o poder calorífico (ASTM D240) e as temperaturas de congelamento (DSC) determinadas, indicando serem adequadas para uso na forma de blends com o querosene de aviação e/ou diesel fóssil.

**Palavras-chave:** biocombustíveis “drop in”, diesel verde, bioquerosene de aviação, catálise heterogênea



## ABSTRACT

### PRODUCTION OF BIODIESEL, GREEN DIESEL AND BIODIESEL BY HETEROGENEOUS CATALYSIS

In this thesis, we studied different solid catalysts for the production of biofuels such as biodiesel and biohydrocarbonetos (biogasoline, bio-kerosene and green diesel), the latter being of greater technological interest, for not being produced on an industrial scale, requiring research. For the synthesis of biodiesel, three different sources of CaO (trade obtained from chicken egg shell and carbothermal route) were tested as catalyst precursors for heterogeneous transesterification. Soybean oil was used as a source of triglycerides and the chosen alcohol is methanol. The reactants, together with the precursor CaO, were refluxed for 4 hours, with aliquots collecting every 20 minutes for comparative kinetic study of the reactions catalyzed by different sources of calcium oxide. The results obtained from  $^1\text{H}$  NMR analysis of the transesterification products showed that all sources of CaO gave conversions above 90% of methyl esters after 4h of reaction. It was determined the rate constants  $k'$  for kinetic reactions of pseudo-first order, for each source of CaO, and a new study that confirmed the heterogeneity of the action of these catalysts, although they are slightly soluble in methanol. The CaO obtained from the heat treatment of the egg shell was more promising in that it is a residual catalyst, which makes the process more sustainable. Aiming at the synthesis of biohydrocarbons "drop in", road and aeronautical use, deoxygenation reactions were carried out fat palm kernel (palm kernel) and palm olein (palm pulp) in natura and pre-hydrolyzed using the catalysts: Pd/C, beta zeolite,  $\text{NbOPO}_4$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The reactions were carried out in the temperature range of 300 to 350 ° C under pressures up to 10 bar ( $\text{N}_2$  or  $\text{H}_2$ ) and at levels of 5% to 25% catalyst, relative to the weight of fatty material. Furthermore, it was developed in this thesis a method based on EN 14078 (using spectroscopy in the infrared region) to estimate the amount of biohydrocarbonetos formed in the deoxygenation reactions. Different catalysts led to values of conversion and different species biohydrocarbons. The deoxygenation processes of fatty materials present in hydrocarbon conversions up to 99%. The zeolite beta catalyst used without doping with metal, presented efficiency, besides the deoxygenation, for the partial isomerization of fatty materials, making it especially interesting for the synthesis of aviation bioquerosene. Among the tested niobium catalysts, which are very few studies for deoxygenation, phosphate showed better performance because of its acid character, allowing simultaneous deoxygenation/ isomerization and forming products with a lower freezing temperature, compared to those obtained with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . For all proposed catalysts for deoxygenation reaction in this thesis, it was possible to obtain both green diesel as the aviation bio-kerosene, after distillation of the products obtained. All biohydrocarbons obtained were also characterized by gas chromatography-mass spectrometry (GC / MS), with semi-quantification of the constituents. Some samples had a calorific value (ASTM D D240) and freezing temperature (DSC) determined, indicating that they are suitable for use as blends with aviation kerosene and / or fossil diesel.

**Key-words:** "drop in" biofuels, green diesel, biojet fuel, heterogeneous catalysis.

## ESTRUTURAÇÃO DA TESE

O capítulo 1 desta tese apresenta uma breve introdução e os objetivos gerais e específicos desse trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma contextualização e a revisão da literatura, destacando os problemas dos combustíveis fósseis, o histórico dos biocombustíveis e os tipos de catalisadores heterogêneos mais utilizados para a síntese de biodiesel, diesel verde e de bioquerosene de aviação.

O capítulo 3 descreve a metodologia experimental, usada nesta tese, com o detalhamento das técnicas empregadas na síntese e caracterização do biodiesel e dos biocombustíveis “*drop in*”.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões a respeito da síntese e caracterização do biodiesel utilizando diferentes fontes de CaO como catalisadores e as respectivas conclusões.

O capítulo 5 apresenta os resultados, discussões e conclusões sobre a síntese e caracterização dos biohidrocarbonetos obtidos utilizando o catalisador Pd/C.

No capítulo 6 são apresentados os resultados e discussão da síntese e caracterização dos combustíveis “*drop in*” com suas respectivas conclusões utilizando o catalisador zeolítico beta.

O capítulo 7 apresenta os resultados, discussão da síntese e caracterização dos combustíveis “*drop-in*”, utilizando os catalisadores de Nb, assim como as conclusões referentes a esta etapa do trabalho.

No capítulo 8 estão as conclusões gerais desta tese, e no capítulo 9 estão as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Matriz energética do mundo e do Brasil (Fonte: Painel FGV, 2006).....	6
Figura 2.2. Reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador, com produção de glicerina e biodiesel. ....	12
Figura 2.3. Piche vegetal, extraída do trabalho de Araújo <i>et al.</i> ....	15
Figura 2.4. Processos químicos passíveis de acontecer durante o processo de HDO [18]. .....	25
Figura 2.5. Mecanismo de isomerização de alcanos [83].....	26
Figura 2.6. Zeólita Beta vista ao longo do plano [010] [97].....	29
Figura 2.7. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, cenário nacional [16]. ....	32
Figura 2.8. Imagens do plantio de palma ou dendê, colheita dos cachos contendo os frutos e corte do fruto.....	33
Figura 4.1. Curvas TGA para as amostras de casca de ovo e CaO-egg em atmosfera de nitrogênio, 10 °C/min. ....	53
Figura 4.2. Difractogramas dos catalisadores (A) CaO-com e CaO-carb e CaO-egg antes da calcinação imediata, (B) CaO-com, CaO-egg e CaO-carb imediatamente após a calcinação por 3 h a 900 °C. ....	55
Figura 4.3. Isotermas dos catalisadores de CaO estudados (CaO-carb, CaO-egg e CaO-com).....	56
Figura 4.4. Imagens obtidas por MEV para (A e B) casca de ovo ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ), (C e D) CaO-egg e (E e F) CaO-carb. ....	58
Figura 4.5. Teor de ésteres metílicos em função do tempo de transesterificação do óleo de soja. ....	59
Figura 4.6 Difractogramas de raios X dos catalisadores CaO-com e CaO-egg após reação de transesterificação, com razão molar óleo de soja: metanol de 1:12 e 3% de CaO comercial por 4 horas sob refluxo. ....	61
Figura 4.7. Teor de ésteres metílicos em função do tempo de transesterificação do óleo de soja para as reações utilizando o CaO comercial (A) e CaO egg (B) com os respectivos catalisadores retirados depois de 120 minutos em comparação a reação similar sem a retirada o catalisador.....	63
Figura 5.1. Difractograma de raios-X para o catalisador Pd/C.....	68
Figura 5.2. Curvas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ para o catalisador Pd/C. ....	69
Figura 5.3. <i>Espectros obtidos na região do infravermelho para os reagentes e produtos do processo de HDO</i> .....	70
Figura 5.4 Espectros de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) dos materiais graxos e seus respectivos ácidos graxos, obtidos por hidrólise (A), e dos produtos de desoxigenação dos materiais graxos (B). ....	75
Figura 5.5. Cromatogramas dos produtos obtidos a partir da gordura do palmiste e de seus ácidos graxos utilizando o catalisador Pd/C. ....	76

Figura 5.6. Percentual teórico de biocombustíveis passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de hidrodesoxigenação obtidos pela análise de GC-MS.....	79
Figura 5.7. Viscosidades das matérias-primas e dos respectivos produtos de HDO.....	80
Figura 5.8. Poder calorífico inferior dos materiais graxos e seus respectivos produtos.....	81
Figura 5.9. Curvas termogravimétricas dos produtos resultantes do processo de HDO e suas matérias graxas de origem; sendo (A) TG e (B) DTG do Palmiste hidrolisado, GPH, (C) TG e (D) DTG do Palmiste, GP, (E) TG e (F) DTG Da oleína hidrolisada, OOH, (G) TG e (H) DTG da oleína, OO; e de seus respectivos produtos de HDO. ....	83
Figura 5.10. Curvas DSC da (A) gordura de palmiste hidrolisado e seus produtos de hidroprocessamento e (B) da gordura de palmiste e de seus produtos de e seu produto de HDO. ....	85
Figura 5.11. Curvas DSC do querosene de aviação comercial e de suas misturas de 1 e 5% com o produto Pd/C-PGPH2.....	87
Figura 5.12. Teor de hidrocarbonetos obtidos pelo processo de HDO para a amostra Pd/C- PGP RE2 com Pd/C usado, e para as amostras Pd/C-PGP1 e Pd/C-PGP2 com Pd/C novo.....	88
Figura 6.1. Difratoograma de raios X para as amostras de zeólita beta após o tratamento térmico por 15h a 550°C em atmosfera oxidante. ....	92
Figura 6.2. (A) Isotermas de adsorção e dessorção e (B) distribuição do tamanho médio de poros para o catalisador HBeta calcinado por 15h a 550 °C. ....	93
Figura 6.3. Curvas TPD para a zeólita beta após 0, 3 e 15 horas de calcinação. ....	93
Figura 6.4. Espectros de transmitancia obtidos na região do infravermelho da oleína , oleína previamente hidrolisada e os produtos da desoxigenação/isomerização HBeta-POOH1 e HBeta-POOH2. ....	95
Figura 6.5. (A) Teor de hidrocarbonetos das amostras advindas da gordura do palmiste, em 5h de reação, 350°C sob pressão de 10 bar (H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> ) e apenas purga de N <sub>2</sub> (pressão atmosférica); e (B) Percentual de hidrocarbonetos dos produtos produzidos com 15% de catalisador, 5h e 10 Bar de H <sub>2</sub> para diferentes matérias-primas.....	99
Figura 6.6. Cromatogramas total de íons para as amostras HBeta- PGP1 (80% hidrocarbontos) e HBeta- POOH2 (96% de hidrocarbonetos) com os respectivos teores aproximados de compostos lineares, ramificados, e aromáticos, obtidos por GCMS, para a gordura de palmiste, GP, e oleína de palma hidrolisada, OOH.....	101
Figura 6.7. Percentual de biocombustíveis passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de desoxigenação usando o catalisador HBeta, sendo o BG a biogasolina, BQAv o bioquerosene de aviação e DV o diesel verde. ....	103
Figura 6.8. Curvas TGA e DTG para (A) e (B) palmiste e seu melhor produto; (C) e (D) oleína hidrolisada e seu melhor produto. ....	104
Figura 6.9. Curvas DSC (A) dos produtos oriundos do palmiste, e da oleína hidrolisada; e (B) do querosene de aviação, do produto HBeta-POOH2 e suas	

misturas em proporções de 1 a 10 % de HBeta-POOH2 com o querosene fóssil. ....	105
Figura 7.1. Difrátogramas de raios X para os catalisadores (A) NbOPO <sub>4</sub> e (B) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , após os respectivos tratamentos térmicos. ....	109
Figura 7.2. (A) e (C) Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> ; e (B) e (D) distribuição do tamanho de poro para os catalisadores NbOPO <sub>4</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	111
Figura 7.3. Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada para (A) NbOPO <sub>4</sub> .XH <sub>2</sub> O e NbOPO <sub>4</sub> , (B) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .XH <sub>2</sub> O e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , e (C) NbOPO <sub>4</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> após os respectivos tratamentos térmicos.....	112
Figura 7.4. Espectros obtidos na região do infravermelho para os produtos obtidos para as diferentes matérias-primas usando o (A) e (B) NbOPO <sub>4</sub> e (C) e (D) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	114
Figura 7.5. (A) Teor de hidrocarbonetos das amostras advindas da (A) oleína de palma previamente hidrolisada usando o catalisador NbOPO <sub>4</sub> , (B) do palmiste e da oleína de palma sob o catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; com 15% de catalisador, 5h e 10 bar de N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> . ....	118
Figura 7.6. Influencia da matéria-prima nas reações de desoxigenação dos diferentes materiais graxos, usando pressão de 10 bar de N <sub>2</sub> , durante 5h para (A) NbOPO <sub>4</sub> e (B) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	119
Figura 7.7. Influência da quantidade de catalisador no rendimento em hidrocarbonetos para reação (A) com a oleína de palma a 350 °C, 10 bar de N <sub>2</sub> , 3 h, usando 0, 5, 15 e 25% do catalisador NbOPO <sub>4</sub> ; (B) com o palmiste em 5 horas de reação, 10 bar de N <sub>2</sub> , usando 5 e 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	120
Figura 7.8. Cromatogramas dos produtos da oleína de palma previamente hidrolisada, NbOPO <sub>4</sub> -POOH1 e NbOPO <sub>4</sub> -POOH2, em que foram utilizados os gases N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> , respectivamente, reações a 350°C, 5h e pressão de 10 bar.....	121
Figura 7.9. Cromatogramas dos produtos NbOPO <sub>4</sub> -PGP2 e NbOPO <sub>4</sub> -PGPH1, obtidos a partir do palmiste e do palmiste hidrolisado respectivamente, após 5 h de reação, 10 bar de N <sub>2</sub> , e 350°C. ....	122
Figura 7.10. Teores aproximados de compostos lineares, ramificados, e aromáticos, obtidos por GCMS, para amostras obtidas a partir: (A) da oleína previamente hidrolisada (NbOPO <sub>4</sub> POOH2) e (B) do palmiste previamente hidrolisado (NbOPO <sub>4</sub> -PGPH1). ....	123
Figura 7.11. Cromatogramas dos produtos obtidos a partir do palmiste e da oleína de palma usando o catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em atmosfera de nitrogênio.....	124
Figura 7.12. Percentual teórico de biogasolina, BG, de bioquerosene, BQAv, e de diesel verde, GD, passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de desoxigenação para os catalisadores (A) NbOPO <sub>4</sub> e (B) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	125
Figura 7.13. Curvas DSC (A) para o produto da oleína hidrolisada NbOPO <sub>4</sub> -POOH2 e para o diesel fóssil, (B) para o querosene fóssil, e suas misturas com 5 % e 10% do produto POOH2; (C) para o produto da oleína hidrolisada Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -POO2 e para o diesel fóssil, e (D) para o querosene fóssil, e sua mistura com 5 % com o produto Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -POO2.....	127
Figura 7.14. Produto NbOPO <sub>4</sub> -POORG1, antes da destilação e o destilado de até 15% do produto NbOPO <sub>4</sub> -POORG1.....	129

Figura 7.15. Cromatogramas comparativos do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1, sua fração de destilação de 15% e o querosene de aviação fóssil. .... 129

Figura 7.16. Curvas DSC do querosene fóssil e da fração de 15% do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1. .... 131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre os processos de gaseificação/FT e HDO [19] .....	17
Tabela 2.2. Propriedades dos combustíveis passíveis de serem usados em motores do ciclo Diesel [22].....	19
Tabela 2.3. Voos experimentais utilizando blendas com BioQAv [74].....	21
Tabela 2.4. Dados da literatura a respeito dos processos de desoxigenação e isomerização.....	31
Tabela 3.1. Codificações de matérias-primas e produtos obtidos pelo processo de HDO .....	44
Tabela 3.2. Condições experimentais para cada amostra obtida nas reações de desoxigenação e isomerização usando o catalisador HBeta.....	45
Tabela 3.3. Condições de síntese dos produtos da desoxigenação dos materiais graxos de palma em presença do catalisador NbOPO <sub>4</sub> .....	47
Tabela 3.4. Condições de síntese das amostras oriundas do processo de desoxigenação dos materiais graxos sob o catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	48
Tabela 4.1. Composição dos catalisadores analisados antes e após a calcinação imediata .....	55
Tabela 4.2. Propriedades texturais obtidas pela técnica BET dos catalisadores testados .....	57
Tabela 4.3. Valores das constantes de velocidade aparente, k', e os fatores de correlação, R <sup>2</sup> , para os tres catalisadores usados .....	60
Tabela 4.4 Concentração de Ca (mg/kg) nos produtos de transesterificação, obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica, e percentual de Ca lixiviado em relação a massa de Ca total usada na reação .....	62
Tabela 5.1. Composição graxa das matérias-primas utilizadas na síntese dos biohidrocarbonetos .....	67
Tabela 5.2. Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio das matérias-primas e dos produtos de HDO, razão atômica O/C e eficiência da desoxigenação das matérias-primas .....	72
Tabela 5.3. Composição estimada (% m/m) de hidrocarbonetos presentes nas amostras de biohidrocarbonetos obtidos por HDO para os materiais graxos de palma.....	77
Tabela 6.1. Equações referentes às curvas analíticas obtidas por FTIR, coeficientes de correlação linear (R <sup>2</sup> ) e resultados das amostras de validação usadas para dosagem do teor de hidrocarbonetos nos produtos de reação de desoxigenação.....	96
Tabela 6.2. Teores de hidrocarbonetos, obtidos por IV, e percentuais de produtos líquidos e gasosos para as amostras obtidas usando o catalisador Hbeta, a uma pressão inicial de 10 bar .....	97
Tabela 7.1. Áreas específicas dos materiais NbOPO <sub>4</sub> .XH <sub>2</sub> O , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .XH <sub>2</sub> O, antes do tratamento térmico, e dos catalisadores NbOPO <sub>4</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , após os respectivos tratamentos térmicos.....	110

Tabela 7.2. Teores de hidrocarbonetos obtidos por IR para as amostras produzidas usando o catalisador NbOPO <sub>4</sub> .....	115
Tabela 7.3. Teores de hidrocarbonetos obtidos por IR para as amostras produzidas usando o catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	116
Tabela 7.4. Perfis de hidrocarbonetos no querosene fóssil e da fração destilada em até 15% do produto NbOPO <sub>4</sub> -POORG1.....	130
Tabela 8.1. Tabela Condições de síntese e características dos produtos mais desoxigenados para cada catalisador.....	135



## LISTA DE ABREVIATURAS

AG – Ácidos graxos

BET – Método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

Bio-Qav – Bioquerosene de aviação

BJH – Método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Derivada da curva termogravimétrica

FAME – Ésteres metílicos de ácidos graxos (*Fatty Acid Methyl Ester*)

FT- Fischer Tropsch

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GAv- Gasolina de aviação

GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

GC-FID- Gromatografia Gasosa com detector por ionização em chama

GP – Gordura de palmiste

GPH – Gordura de palmiste hidrolisada

HDO – Hidrodesoxigenação

HEFA – *Hydro-processed esters and fatty acids*

MM – Massa Molar

OO- Oleína de palma

OOH- Oleína de palma hidrolisada

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

PCI- Poder calorífico inferior

PCS- Poder calorífico superior

QAv – Querosene de aviação

RMN de H<sup>1</sup> – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SIP – Isoparafinas Sintetizadas

TG – Triglicerídeos

TGA - Análise Termogravimétrica

TPD- Dessorção à Temperatura Programada ( *Temperature Programmed Desorption*)

## SUMÁRIO

RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
ESTRUTURAÇÃO DA TESE .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XIII
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
RELEVÂNCIA .....	4
1.1- Objetivo geral .....	5
1.2- Objetivos específicos .....	5
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>6</b>
2.1- USO DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO BRASIL .....	6
2.1.1- Diesel .....	7
2.1.2- Combustíveis de Aviação .....	8
2.2- BIOCOMBUSTÍVEIS .....	9
2.2.1- Biodiesel .....	11
2.2.2- Diesel Verde .....	15
2.2.3- Comparação entre diesel verde e biodiesel .....	17
2.2.4- Bioquerosene de Aviação, BioQAv .....	20
2.3- DESOXIGENAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO DE MATERIAIS GRAXOS .....	24
2.4- MATÉRIA- PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS .....	32
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL UTILIZANDO CAO, EM DIFERENTES MORFOLOGIAS, COMO PRECURSOR DO CATALISADOR .....	35
3.1.1- Materiais Reagentes .....	35
3.1.2- Preparo do CaO-egg e CaO-comercial .....	35
3.1.3- Preparo do CaO-carbotérmico [62] .....	36
3.1.4- Reações de transesterificação .....	36
3.1.5- Reação não catalisada .....	37
3.1.6- Teste de lixiviação retirando o catalisador após 120 minutos de reação .....	37

3.1.7- Caracterização do catalisador .....	37
3.1.8 - Caracterização dos produtos de transesterificação.....	38
3.1.9- Determinação da constante de velocidade das reações de transesterificação .....	38
3.2 – MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS “ <i>DROP-IN</i> ” A PARTIR DO PALMISTE, DA OLEÍNA DE PALMA E DOS RESPECTIVOS ÁCIDOS GRAXOS .....	40
3.2.1- Materiais e reagentes .....	40
3.2.2- Caracterização das matérias-primas .....	40
3.2.3. – Tratamento prévio dos reagentes: Hidrólise do palmiste e da oleína de palma para a obtenção de ácidos graxos livres .....	42
3.2.4- Caracterização dos catalisadores.....	42
3.2.4.1- Difração de raios X- DRX .....	42
3.2.4.2- Adsorção superficial de gases.....	42
3.2.4.3- Temperatura programada de dessorção – TPD .....	42
3.2.5- Preparo dos catalisadores e seus respectivos testes nas reações de desoxigenação dos materiais graxos .....	43
3.2.5.1- Catalisador Pd/C .....	43
3.2.5.2- Catalisador Beta zeólita – Hbeta .....	45
3.2.6- Catalisadores de Nióbio .....	46
3.2.6.1- Catalisador Fosfato de Nióbio – NbOPO <sub>4</sub> .....	46
3.2.6.2- Catalisador óxido de nióbio- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	47
3.2.7- Caracterização dos produtos de desoxigenação.....	48
3.2.7.1-Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	48
3.2.7.2- Análise Elementar- CHN.....	49
3.2.7.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN de <sup>1</sup> H.....	49
3.2.7.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas- GC/MS .....	50
3.2.7.5- Análise viscosimétrica .....	50
3.2.7.6- Poder Calorífico.....	50
3.2.7.7- Análise Térmica.....	50
3.2.7.8- Destilação.....	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO - PERFORMANCE DO CAO, OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES FONTES, COMO CATALISADOR PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA .....</b>	<b>52</b>
4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE CAO .....	53
4.1.1- Análise térmica .....	53

4.1.2- Caracterização por Difração de raios X (DRX).....	54
4.1.3 – Análise textural dos catalisadores .....	56
4.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	57
4.2- Teste catalítico para os diferentes precursores de CaO.....	59
4.2 - CONCLUSÕES .....	64
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO - PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS “DROP IN” A PARTIR DA GORDURA DA POLPA DA PALMA (PALMISTE), DO ÓLEO DA POLPA DA PALMA (OLEÍNA), UTILIZANDO Pd/C. ....</b>	<b>66</b>
5.1- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	66
5.2-CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	68
5.3- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE HIDRODESOXIGENAÇÃO.....	69
5.3.1- Análise por Infravermelho (FTIR) .....	70
5.2.2- Teor de oxigênio determinado por análise elementar - CHN.....	71
5.2.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup> H) .....	73
5.2.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Massas - GCMS .....	75
5.2.5- Análise Viscosimétrica.....	79
5.2.6- Poder Calorífico.....	81
5.2.7- Análise Térmica.....	82
5.3- Teste de desativação do catalisador Pd/C .....	88
5.3- CONCLUSÕES .....	89
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO- DESOXIGENAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE PALMISTE E DA OLEÍNA DE PALMA PARA PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE USANDO O CATALISADOR HBETA (ZEÓLITA BETA) .....</b>	<b>91</b>
6.1- CARACTERIZAÇÃO DA HBETA.....	91
6.2- OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS .....	94
6.2.1- Análise por Infravermelho (FTIR) .....	95
6.2.5- Análise dos produtos por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de Massas – GC/MS .....	100
6.2.7-Análise Térmica.....	103
6.3- CONCLUSÕES .....	106
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO - PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE PARA AVIAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍOBIO.....</b>	<b>108</b>

7.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	108
7.2- REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS...	113
7.2.1- Análise por espectroscopia na região do Infravermelho.....	113
7.2.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Massas - CGMS .....	121
7.2.7- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	126
7.2.8- Análise do produto destilado NbOPO <sub>4</sub> -POORG1 produzido com o catalisador NbOPO <sub>4</sub> .....	128
CONCLUSÕES.....	131
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>134</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE 1 - CURVAS DE INFRAVERMELHO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESOXIGENAÇÃO.....</b>	<b>150</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis pode ser feita utilizando tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, sendo a mais utilizada industrialmente a catálise homogênea (no caso do biodiesel) [1]. A rota homogênea oferece várias vantagens, como a alta seletividade e baixos tempos de reação, além de não exigir altas temperaturas e pressões. Porém, esta rota apresenta o inconveniente de gerar grandes quantidades de efluentes, advindos da lavagem e neutralização dos produtos obtidos. Estes efluentes precisam ser devidamente tratados antes do descarte no meio ambiente, procedimento que gera grandes custos para produção dos biocombustíveis [2]. Além disso, estes catalisadores não permitem fácil recuperação e reutilização e podem contaminar o produto.

Neste sentido, a catálise heterogênea tem despertado grande interesse, principalmente para a produção de biodiesel, estimulando pesquisadores do mundo inteiro a buscar novos materiais com eficiência e baixo custo para promover a transesterificação de óleos e gorduras [2–7]. Embora o biodiesel seja produzido, em larga escala, via catálise homogênea, o uso de catalisadores heterogêneos pode ser bastante interessante para se reduzir o impacto ambiental e o custo do processo [1,2]. A literatura científica apresenta alguns catalisadores heterogêneos clássicos para a produção deste biocombustível, destacando-se alguns óxidos metálicos e outros materiais de sínteses mais complexas [1,2,8,9]. Este fato é um entrave, uma vez que o biodiesel precisa ser um produto barato para que a comercialização desse combustível, em grandes volumes, seja viável. Neste contexto, o ideal é desenvolver catalisadores heterogêneos mais simples e de baixo custo, para permitir a produção de biocombustíveis competitivos com os derivados fósseis.

O CaO é um catalisador relativamente barato e eficiente em reações de transesterificação de óleos e gorduras [2,3,5,7,10–15] e tem sido largamente estudado. A origem do CaO pode

ser uma interessante vertente de pesquisa, pois dependendo da fonte, o catalisador pode ter desempenho e custo diferenciados. Nesta tese, a casca do ovo de galinha foi utilizada como precursor do catalisador CaO, para a transesterificação do óleo de soja. O desempenho deste catalisador, de origem residual, foi comparado a duas outras fontes diferentes de óxido de cálcio (comercial, e obtido por rota carbotérmica). Estes catalisadores foram caracterizados e testados com o objetivo de avaliar o desempenho cinético das reações de transesterificação. Além disso, foi realizado o estudo do caráter heterogêneo destes catalisadores, uma vez que o CaO é parcialmente solúvel em metanol, um dos reagentes para a produção do biodiesel [15]. O óleo de soja foi escolhido nesta fase do trabalho por ser, atualmente, o mais usado para a produção de biodiesel no Brasil [16]. Pretende-se, nesta etapa do trabalho, obter um processo heterogêneo viável para a produção de biodiesel de soja.

Os mais novos biocombustíveis, estudados recentemente, são os biohidrocarbonetos que podem ser produzidos a partir de materiais graxos ou de resíduos ligno-celulósicos [17–20]. Esta tese também explora este tema, pois foram estudados os chamados combustíveis “*drop in*”, como o diesel verde e o bioquerosene para aviação. Os combustíveis “*drop in*” podem ser utilizados como biocombustíveis puros ou em misturas com combustíveis de origem fóssil, em qualquer proporção, sem a necessidade de fazer qualquer alteração nos motores. Além disso, os combustíveis “*drop in*” não exigem infraestrutura de distribuição e estocagem diferentes das já existentes para os derivados de petróleo, uma vez que estes biocombustíveis são quimicamente compostos por hidrocarbonetos, semelhantes aos seus análogos fósseis [21]. Nestes combustíveis não há presença de moléculas oxigenadas, o que modifica muito a performance do biocombustível do ponto de vista químico, pois a ausência de moléculas oxigenadas implica na produção de combustíveis hidrofóbicos, o que é importante pois sem água não há degradação por micro-organismos nem a formação de depósitos sólidos em consequência destes contaminantes [22]. O uso dos combustíveis



“drop in” não aumentam a viscosidade, pois as interações intermoleculares entre hidrocarbonetos são mais fracas, facilitando assim o escoamento do biocombustível. Outro ponto importante destes combustíveis é o grande poder calorífico, devido à ausência de grupos oxigenados. Os combustíveis “drop in” podem ser produzidos por diversos processos, como Fischer-Tropsch, pirolise e por desoxigenação de biomassa, em especial de óleos e gorduras residuais [18,23,24]. Neste trabalho, foi realizada a desoxigenação do óleo de palma, utilizando catalisadores heterogêneos clássicos, na tentativa de se obter processos viáveis para a produção de diesel verde e de bioquerosene de aviação. Vale ressaltar que houve uma preocupação com o desenvolvimento de processos mais competitivos e eficientes, utilizando condições de síntese mais brandas que as já relatadas na literatura [17,25,26]. Em adição, foi testado também o gás  $N_2$  ao invés do  $H_2$ , sendo o último mais utilizado nos processos de desoxigenação [17,18,25,27–29], e priorizou-se o uso de catalisadores não dopados com metais nobres como a beta zeólita, para evitar custo elevado do catalisador. Usaram-se também compostos de Nb, tratados de diferentes formas, mas pouco explorados na área de biocombustíveis. Vale ressaltar que o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, um metal de elevado custo [30]. Embora caro, este foi usado nesta tese devida sua alta disponibilidade no país e pouca exploração do mesmo na área de produção de combustíveis “drop in”, havendo uma lacuna nesta área do conhecimento.

Nesta outra etapa do trabalho, optou-se por utilizar o óleo de palma, principalmente devido a sua alta produtividade de óleo por hectare (de 8 a 10 vezes maior que a da soja) [31], o que é compatível com mercados de grandes volumes como o dos biocombustíveis. Além disso, existe um incentivo do governo brasileiro, com a criação do Propalma, para promover a pesquisa, o desenvolvimento e a inovação desta palmácea para a produção de óleo e aproveitamento econômico de coprodutos e resíduos [32]. Existe, também, uma grande demanda de empresas brasileiras por diesel verde para atender as legislações ambientais. Outra demanda relevante e atual é a do setor aeronáutico, haja vista que a maior companhia

mundial fabricante de aeronaves se pronunciou a favor do uso de pelo menos 1% de diesel verde misturado ao querosene fóssil para diminuir a emissão bruta de gases do efeito estufa [33]. Neste sentido, é extrema relevância desenvolver além do diesel verde, o bioquerosene de aviação, para atender amplamente o setor aeronáutico, tendo em vista as especificações exigidas para este biocombustível segundo os parâmetros exigidos pela ASTM D7566 [34].

## RELEVÂNCIA

A grande preocupação com os recursos limitados de combustíveis fósseis e o aquecimento global, provocado pelas grandes emissões de CO<sub>2</sub>, tem despertado em todo o mundo uma busca por fontes alternativas e sustentáveis de energia para o setor de transportes [24]. Os principais biocombustíveis utilizados no setor de transporte são o bioetanol e o biodiesel, usados em misturas com a gasolina e o diesel fóssil, respectivamente [35]. Estes biocombustíveis tem se mostrado boas alternativas para diminuir a emissão de gases que causam o efeito estufa, porém estes combustíveis não podem ser utilizados puros ou em grandes proporções em misturas, com os respectivos análogos fósseis, nos motores atuais devido à presença dos grupos oxigenados (salvo o etanol em motores “*flex-fuel*”) [36,37]. Além disso, o uso de combustíveis não “drop in” pode acarretar uma série de problemas mecânicos como entupimentos de filtro, devido à baixa estabilidade da mistura provocada pela alta interação dos ésteres com a água, no caso da mistura biodiesel/diesel [38].

Neste sentido, é interessante que se produza também biocombustíveis que sejam inteiramente compatíveis com os combustíveis de origem fóssil no que diz respeito ao bom funcionamento dos motores atuais e da utilização de toda a infraestrutura já existente. Estes processos são, contudo, mais caros, pois envolvem tratamentos químicos drásticos e catalisadores com metais nobres [36]. O desafio para se produzir biohidrocarbonetos com rotas de custo reduzido e com alta eficiência é também o foco deste estudo. Estes

combustíveis do futuro ainda estão em fase de desenvolvimento em todo o mundo e pesquisas nesta área estão mais concentradas em centros de P&D de empresas que dispõem de infraestrutura adequada [39]. Portanto, esta tese pretende contribuir nos estudos de desoxigenação de óleos vegetais, tema relevante e atual que se encontra na fronteira do conhecimento.

### **1.1- Objetivo geral**

Esta tese tem como objetivo geral desenvolver tecnologias verdes para produção de biocombustíveis via catálise heterogênea, envolvendo rotas de baixo custo. Objetiva-se produzir e caracterizar biodiesel, a partir do óleo de soja, diesel renovável e bioquerosene para aviação a partir da gordura da palma (palmiste) e do óleo da polpa da palma (oléina de palma) utilizando catalisadores heterogêneos diversos.

### **1.2- Objetivos específicos**

Os objetivos específicos desta tese são:

- a) Produzir e caracterizar catalisadores de CaO de diferentes fontes e comparar o desempenho destes na síntese de biodiesel de soja.
- b) Estudar a ação dos catalisadores a base de CaO, confirmando sua atuação como precursores do catalisador heterogêneo, apesar da lixiviação do cálcio.
- c) Sintetizar e caracterizar biocombustíveis “drop in” obtido pelo processo de hidrodessoxigenação do palmiste, palmiste hidrolisado, oleína de palma e oleína de palma hidrolisada, utilizando o catalisador heterogêneo Pd/C.
- d) Produzir e caracterizar diesel verde e bioquerosene para aviação, a partir de óleos de palma, utilizando catalisadores zeolíticos, sem dopagem com metais, e catalisadores de Nb.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentado o cenário energético atual (mundial e nacional) no que diz respeito à produção e consumo de combustíveis fósseis e biocombustíveis. Os argumentos aqui apresentados estão fundamentados na literatura.

### 2.1- USO DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO BRASIL

O petróleo representa mais de 80% da matriz energética mundial, conforme mostra a Figura 2.1. O Brasil vem se destacando no uso de energias renováveis como hidroeletricidade e biocombustíveis, contudo, a dependência dos combustíveis fósseis ainda é superior a 50% de toda a energia que é consumida no país.



**Figura 2.1.** Matriz energética do mundo e do Brasil (Fonte: Painel FGV, 2006).

O uso dos derivados fósseis no país está principalmente ligado ao setor de transporte e à geração de energia na indústria, para o uso de óleos combustíveis e gás natural em caldeiras para a geração de vapor [40]. No setor de transporte rodoviário destaca-se o uso

do diesel e da gasolina. Para o transporte aeronáutico, destaca-se o querosene de aviação (QAv) e em menor proporção tem-se a gasolina de aviação (GAv) [40].

### **2.1.1- Diesel**

O óleo diesel é constituído, basicamente, por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos sendo predominantemente parafínicos e naftênicos com cadeias de 10 a 25 átomos de carbono [40]. Este combustível é utilizado em máquinas de combustão interna do ciclo diesel, além disso, pode ser utilizado em máquinas agrícolas, ferroviárias e marítimas e ainda na geração de energia elétrica (geradores) [40].

Atualmente, o diesel é o combustível mais utilizado no Brasil devido a matriz de transporte brasileira, predominantemente rodoviária [41]. Cerca de 60% de todo o transporte de carga é feito em caminhões, transportando-se grande parte da produção industrial brasileira [42].

Com os dados relacionados anteriormente, fica evidente a dependência do país em relação ao diesel. Contudo, as refinarias brasileiras não produzem a quantidade de diesel necessária para abastecer o mercado nacional, com isso, a importação deste combustível torna-se imprescindível para a movimentação de toda a economia nacional [43,44].

O Brasil consome hoje (2015) cerca de 60 bilhões de litros de diesel por ano, e a importação de deste combustível equivale a 2 meses e 10 dias de consumo nacional [44].

O acréscimo do biodiesel ao diesel, tem contribuído para reduzir esta dependência externa o que é um fator positivo, embora este biocombustível apresente ainda um preço elevado. Atualmente, o Brasil comercializa um diesel com 7% de biodiesel (B7), sendo que o aumento para 10% deverá ocorrer nos próximos meses. O limite de 20% é o máximo a ser tolerado pelos motores, sem que estes demandem ajustes severos [45].

Os desafios para o setor são portanto: buscar a autossuficiência no que tange ao mercado de diesel, seja com o aumento da produção do diesel fóssil, aumento da adição de biodiesel

de alta qualidade (baixo teor de água) e de baixo custo e o uso de diesel “*drop in*” (diesel verde), ainda não regulamentado em nível mundial, mas em fase de desenvolvimento em diversos países.

### **2.1.2- Combustíveis de Aviação**

É inegável a importância da aviação na economia mundial. Segundo a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), o setor contribui com cerca de US\$ 3,8 trilhões por ano para a economia global e as previsões mostram que o Brasil se tornará o 4º maior mercado de tráfego aéreo doméstico do mundo até 2016 [19].

Em 2006, o combustível aeronáutico foi responsável por cerca de 10% da demanda energética no setor de transportes e foi o maior emissor de gases de efeito estufa por unidade de transporte realizado [46]. Estima-se que o setor aeronáutico seja responsável por cerca de 2 a 3% das emissões de CO<sub>2</sub> de origem humana [47]. Tendo em vista que o setor aeronáutico é o que mais cresce no mundo, é extremamente importante que seja dada uma atenção especial a este combustível.

Apesar dos trabalhos feitos visando uma maior eficiência no uso de combustíveis para alcançar as metas de redução de emissões da indústria, escolheu-se substituir parcialmente os combustíveis fósseis por biocombustíveis, que deverão ser produzidos de maneira sustentável. Nos próximos 20 a 40 anos, a indústria fará uma transição para o uso de biocombustíveis sustentáveis em substituição aos combustíveis de aviação fósseis [24,46]. O Brasil poderá ser, mais uma vez, uma liderança na área, desde que invista fortemente em pesquisas e ações que permitam este desenvolvimento.

Ressalta-se que o Brasil é um dos melhores exemplos mundiais de que é possível conciliar a produção sustentável de biocombustível com a segurança alimentar, pois possui grande extensão territorial, ocupando apenas 7% de sua terra para a agricultura, possui mão-de-

obra em abundância, além de alto índice de insolação, o que acarreta em grandes produtividades agrícolas [48].

O Brasil possui uma Plataforma Brasileira de Bioquerosene de Aviação, e o estado de Minas Gerais também tem se destacado através da Plataforma Mineira de Bioquerosene de Aviação, formada por vários parceiros do setor, incluindo a UFMG, representada pelo LEC- Laboratório de Ensaio de Combustíveis.

## **2.2- BIOCOMBUSTÍVEIS**

Em 1973, surgiu a primeira grande crise do petróleo, que culminou numa grande preocupação mundial. A partir de então, o mundo passou a concentrar esforços para superar essa grande crise. Estes esforços consistiram, basicamente, em racionar energia e procurar por fontes energéticas alternativas [46].

Naquele momento, o Brasil saiu à frente propondo um biocombustível advindo de biomassa capaz de substituir a gasolina, o etanol hidratado. O programa foi batizado de “PROALCOOL” e foi alavancado pelo governo que buscava a segurança energética para o país. A partir deste momento, estava comprovada a viabilidade do uso de biocombustíveis para substituir a gasolina, entretanto, precisava-se encontrar alternativas para o diesel, responsável por grande parte do transporte rodoviário [41].

No final da década de 70, em meio às inúmeras alternativas apresentadas de combustíveis para movimentar um motor a diesel, a mais interessante foi o biodiesel. De maneira análoga ao PROALCOOL, o governo federal lançou o programa PRODIESEL em 30 de outubro de 1980 no Centro de Convenções de Fortaleza. Assim, em 1980, surge a primeira patente mundial PI 8007957 pela invenção do biodiesel e do querosene de aviação, esta patente foi requerida ao INPI pelo professor José Expedito Sá Parente, e acabou entrando em domínio

público pelo tempo e desuso. O fim da produção experimental do óleo diesel vegetal se deu, dentre muitos fatores, pela queda do preço do petróleo e o desinteresse da Petrobrás [41].

Mais de duas décadas depois, o governo federal do então presidente da república Luiz Inácio Lula da Silva instituiu o Programa Nacional de Produção do Biodiesel, PNPB, com o lançamento do Ecodiesel, que consistia em uma mistura de diesel mineral e biodiesel [41]. Entre 2005 e 2007 o governo autorizou a mistura de 2% de biodiesel no diesel convencional, em 2008 tornou-se obrigatória em todo o país a mistura B2, onde se tem 98% de diesel mineral e 2% de biodiesel. Atualmente, o percentual obrigatório de biodiesel no diesel é de 7% [49]. Com esta medida o Brasil passou a ser um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, estimulando a instalação de diversas usinas produtoras e capacitando vários laboratórios nacionais para certificação deste biocombustível [41].

Como fontes alternativas ainda não comerciais têm-se o diesel verde e o bioquerosene de aviação (Bio-Qav), ambos compostos por hidrocarbonetos. O primeiro foi produzido por algumas empresas no mundo e patentado pela Petrobrás em 2006, através do projeto H-Bio, com expectativa para processar 270 mil metros cúbicos de óleos vegetais por ano. A Regap- Refinaria Gabriel Passos (Betim-MG) processou óleo de soja na unidade de hidrotreatamento para desoxigenação dos triglicerídeos, processo simultâneo à hidrodessulfurização do diesel de petróleo, gerando misturas de hidrocarbonetos, na faixa de destilação do diesel [24].

O processo não prosseguiu uma vez que não havia legislação vigente no país que regulamente o uso do diesel verde. Acredita-se que esta regulamentação não tenha ocorrido para não desestimular a produção familiar de biodiesel, de grande interesse social. Assim, até hoje a produção de biodiesel é feita a partir, principalmente, da soja, em escala industrial [16].

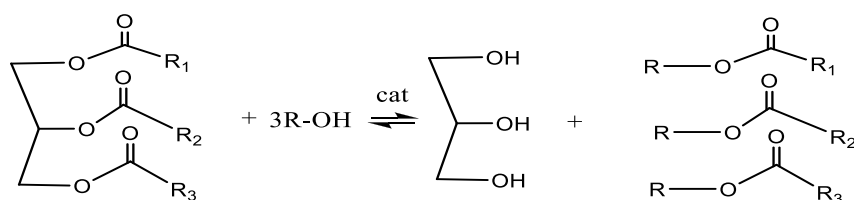


O mercado de combustível se movimenta a cada dia. No início de 2014, a empresa fabricante de aeronaves Boeing anunciou que pretende buscar aprovação de órgãos reguladores para utilizar o diesel verde (biohidrocarbonetos na faixa do diesel) como combustível o que, segundo a companhia, reduziria as emissões de CO<sub>2</sub> sem aumentar custos. O Sr. James Kinder, pertencente à divisão de sistemas de propulsão de aviões comerciais da Boeing, afirmou que a aprovação do uso do diesel renovável possibilitaria um grande avanço na disponibilidade de combustíveis sustentáveis para a aviação a preços competitivos [33]. Isto implicaria numa economia de 3 bilhões de litros de querosene/ano [50,51].

### **2.2.1- Biodiesel**

O biodiesel é considerado uma excelente alternativa ao diesel petroquímico porque possui propriedades físico-químicas muito próximas ao derivado fóssil [38], o que confere ao biocombustível uma certa equivalência com o diesel de petróleo, principalmente com o que diz respeito aos aspectos de combustibilidade em motores do ciclo a diesel [41]. Por esta equivalência e pela total miscibilidade entre o biodiesel e o diesel, misturas destes dois combustíveis podem ser usadas em proporções de até 20%, sem a necessidade de modificações nos motores atuais [45].

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos obtidos por uma reação de transesterificação, em que, o triglicerídeo, proveniente de óleos vegetais ou de gordura animal, reage com um álcool, usualmente metanol ou etanol, para a formação de ésteres alifáticos e glicerina [52,53], conforme mostra a Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador, com produção de glicerina e biodiesel.

A transesterificação tem como principal objetivo reduzir a massa molar média e consequentemente a viscosidade do óleo empregado, que é cerca de dez vezes superior à viscosidade do diesel. Se o óleo bruto for utilizado diretamente nos motores pode surgir uma série de problemas como a diminuição do desempenho mecânico, formação de depósitos sólidos, travamento de peças móveis e consequentes danos aos motores Diesel [54].

A reação de transesterificação pode ser realizada por várias rotas catalíticas, sendo a mais utilizada industrialmente à catálise homogênea [1,2]. A rota homogênea oferece várias vantagens, como a alta seletividade, necessidade de baixos tempos de reação e de baixas temperaturas. Porém, apresenta o inconveniente de gerar uma grande quantidade de efluentes, advindos da lavagem e neutralização dos produtos gerados. Estes efluentes precisam ser devidamente tratados antes do descarte. Tal procedimento gera grandes custos para os produtores de biodiesel, além disso, a recuperação destes catalisadores é, na maioria dos casos, inviável [2].

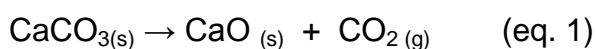
Como alternativa à catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos vêm sendo amplamente estudados. Estes catalisadores podem ser facilmente retirados do meio por uma filtração simples, ou por imãs, caso estes possuam características magnéticas [10,15,55–57]. Este fato pode viabilizar o uso de catalisadores heterogêneos, visto que este tipo de catálise dispensa, ou reduz o uso de águas de lavagem, não gerando efluentes. Além disso, o catalisador pode ser facilmente reutilizado após reativação. Contudo, catalisadores heterogêneos exigem condições reacionais mais drásticas, como maiores

temperaturas, maiores pressões e maiores tempos de reação. Desta forma, estudos devem ser feitos visando otimizar as condições de síntese para viabilizar o processo de produção de ésteres alquílicos via catálise heterogênea [2].

Dentre a infinidade de catalisadores heterogêneos pesquisados para a produção de biodiesel, destacam-se os óxidos e dentre eles, o óxido de cálcio que tem ganhado destaque por sua boa atividade catalítica e baixo custo [5,7,9–11,58,59]. O uso do CaO como catalisador heterogêneo tem sido estudado desde 1984, onde Peterson *et al.* [10] reportaram a transesterificação do óleo de colza usando o CaO. Os resultados mostraram que o CaO possui um grande potencial como catalisador sólido para reações de transesterificação de triglicerídeos em ésteres metílicos. A partir de então, muitos pesquisadores [5,7,9–11,58,59] relataram a utilização do CaO como um catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. Além disso, ao contrário de muitos outros catalisadores sólidos, CaO pode ser preparado sem maiores esforços [7,13].

Na literatura, são apresentados artigos em que é comparada a atividade do CaO frente a outros catalisadores sólidos básicos, como BaO, SrO, CaO e MgO, onde o óxido de cálcio apresentou uma melhor performance catalítica por possuir maior número de sítios básicos por unidade de massa e apresentar maior atividade nos reusos, uma vez que os demais óxidos apresentaram grande perda de eficiência a partir do segundo uso [2,7,11].

Além disso, o CaO também pode ser facilmente obtido a partir do CaCO<sub>3</sub>, por meio de calcinação em torno de 900 °C, em que é liberado CO<sub>2</sub>, conforme mostra a equação 1:



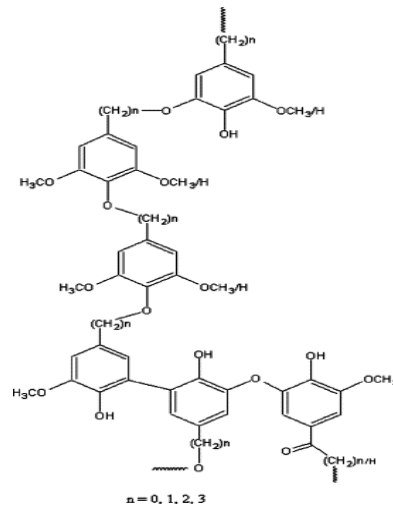
Este fato é particularmente interessante porque pode viabilizar a utilização de rejeitos, como conchas de moluscos e cascas de ovos, materiais constituídos basicamente por carbonato de cálcio, como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel [7]. Além disso, o uso

destes materiais não apresenta apenas vantagens econômicas, mas também mostram a facilidade de reciclo e obtenção do CaO.

Nakatani *et al.* [13] mostraram que, usando 25% (m/m) de conchas de ostras termicamente ativadas a 700 °C, em uma razão molar metanol: óleo de soja de 6:1 foi possível obter um rendimento na produção de biodiesel superior a 70% em cinco horas de reação. Wei *et al.* [3], usando cascas de ovos calcinadas a 1000 °C, conseguiram mais de 95% de rendimento na síntese de biodiesel em 3h de reação , 3% (m/m) de catalisador e a razão molar metanol: óleo de soja de 9:1 a 65 °C. Os autores relataram também que os catalisadores provenientes destes resíduos foram reutilizados 13 vezes sem perda significativa na atividade, o que torna estes resíduos interessantes para desonerar o processo de produção do biodiesel, uma vez que a casca de ovo é um resíduo gerado em grandes quantidades nas granjas. Esta rota foi desenvolvida também em nosso grupo de pesquisas, com resultados interessantes como será apresentado no capítulo 4.

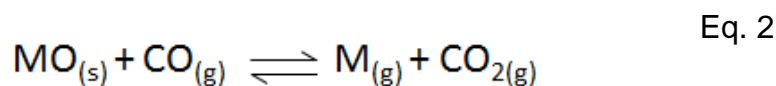
Os compostos nanoestruturados são uma interessante classe de materiais para a catálise heterogênea, pois possuem uma elevada área específica, o que contribui positivamente na cinética das reações [60]. Uma maneira de se produzir estes materiais é através da rota carbotérmica [61]. Nesta rota, uma fonte de carbono é utilizada para reduzir um óxido metálico produzindo metais nanoestruturados. A fonte de carbono mais utilizada neste processo é o grafite, porém esta fonte exige altas temperaturas, geralmente superiores a 1000 °C, vácuo e presença de catalisadores [62].

Araújo *et al.* [61] sintetizaram nanofios de Zn utilizando como fonte de carbono o piche vegetal, cuja estrutura química está apresentada na Figura 2.3, sem vácuo ou catalisador em temperaturas entre 800 e 900 °C, significativamente mais simples que os processos carbotérmicos convencionais [61–64].

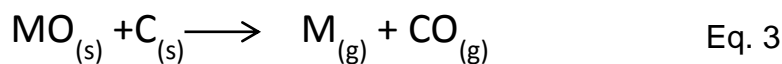


**Figura 2.3.** Piche vegetal, extraída do trabalho de Araújo *et al.*

De uma maneira geral, a redução carbotérmica pode ser representada segundo as equações 2 e 3 [61,62], em que o MO é o óxido do metal a ser obtido na forma metálica.



Alguns pesquisadores também detectaram a seguinte reação:



Segundo Chen *et al.* [64] e Osinga *et al.* [63] a razão CO/CO<sub>2</sub> é um parâmetro muito importante no processo, pois altas quantidades de CO<sub>2</sub> tendem a reoxidar o metal, transformando-o novamente em óxido metálico, por outro lado, altos teores de CO garantem o produto metálico.

### 2.2.2- Diesel Verde

O diesel verde é um biocombustível composto por biohidrocarbonetos, na faixa de destilação do diesel fóssil, obtido a partir do processamento da biomassa [39].

Os processos mais conhecidos de conversão de biomassa em hidrocarbonetos são as reações de Fisher-Tropsch [21,56,65] e os processos pirolíticos [38,66,22]. O processo de

Fischer-Tropsch consiste, basicamente, em transformar gás de síntese, CO e H<sub>2</sub>, obtidos no tratamento térmico da biomassa, em biohidrocarbonetos líquidos [39]. Apesar deste processo ser bem conhecido, não é amplamente utilizado por exigir a combinação de algumas etapas sintéticas, como i- geração de gás de síntese a partir da biomassa, ii- conversão catalítica do gás de síntese em hidrocarbonetos e iii- refino, para separação dos produtos [39]. Assim, o processo de Fisher-Tropsch torna-se oneroso e pouco competitivo. A pirólise, por sua vez, produz bio-óleos a partir da degradação térmica de biomassa, porém estes bio-óleos possuem altos teores de compostos oxigenados, assim, para que estes produtos sejam usados como combustível é necessária uma etapa de “*upgrade*”, principalmente via hidrotreatamento do produto obtido [17–19,66].

Processos de hidrotreatamento são muito utilizados em refinarias para melhorar as propriedades dos combustíveis fósseis sem alterar muito a faixa de destilação original [40]. Em geral, estes processos são capazes de retirar heteroátomos das frações do petróleo. Assim, outra forma bastante interessante de se produzir o diesel renovável é através do hidrotreatamento de óleos e gorduras, de origem animal ou vegetal. No processo HBIO, desenvolvido pela Petrobrás, óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, juntamente com o óleo mineral, são submetidos à unidade de hidrodessulfurização, e de lá se obtém um diesel de alta qualidade constituído apenas de hidrocarbonetos com baixíssimos teores de enxofre [67].

Além do H-Bio, a literatura científica mostra alguns processos similares envolvendo hidredesoxigenação, HDO, para a produção de diesel verde [17,18,21,23,68–70]. Nestes processos, óleos e gorduras, constituídos basicamente por triglicerídeos, moléculas com altos teores de oxigênio, são submetidas a altas pressões de H<sub>2</sub> e elevadas temperaturas, na presença de catalisadores metálicos [17,18]. Ao fim do HDO, são produzidas n-parafinas idênticas aos principais constituintes do óleo diesel mineral e propano.

A Tabela 2.1 mostra uma comparação entre os processos de Gaseificação/Fischer-Tropsch, G/FT, e HDO [19]. Ela demonstra que os rendimentos conseguidos no processo de HDO são consideravelmente mais favoráveis frente ao G/FT.

**Tabela 2.1.** Comparação entre os processos de gaseificação/FT e HDO [19]

<b>Tipo de Planta</b>	<b>Capacidade de produção efetiva (ML)</b>	<b>Quantidade de biomassa necessária (Mt/ano)</b>	<b>Produção (ML)</b>	<b>Quantidade de biomassa requerida (Mt/ano)</b>
HDO	>400	0,4 (óleo)	150-400	0,2- 0,4 (óleo)
G/FT	>2000	9,1 (lignocelulose)	400	1,8 (lignocelulose)

A hidroxigenação, HDO, é um processo capaz de aumentar o valor energético de óleos através da remoção de átomos de oxigênio [71]. Durante este processo, duplas ligações contidas nas cadeias dos ácidos graxos, predominantes nos óleos e gorduras são hidrogenadas e o oxigênio é removido na forma de H<sub>2</sub>O, CO ou CO<sub>2</sub> a elevadas pressões e temperaturas [18].

### **2.2.3- Comparação entre diesel verde e biodiesel**

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de cadeias longas produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, que atenda a especificação contida no regulamento técnico nº 4/2012, integrante da resolução Nº 45, de 11.5.2014 [72]. Já o diesel renovável, como discutido anteriormente, é formado por hidrocarbonetos produzidos, principalmente, através da hidroxigenação de óleos e gorduras [36,22]. Assim, como estes combustíveis são quimicamente diferentes e

produzidos por rotas distintas, vale a pena destacar as principais vantagens e desvantagens de cada um.

Como vantagens, o biodiesel apresenta condições de síntese mais brandas que o diesel renovável, além de possuir maior lubricidade, devido à presença do grupo éster [22]. Por outro lado, pelo fato do diesel verde ser quimicamente muito parecido ao diesel de origem fóssil, apresenta propriedades muito próximas ou até melhores que a do petrodiesel [36]. A composição química do diesel verde está estreitamente ligada à composição graxa do óleo ou gordura usada no processo de HDO [18]. Como as matérias graxas são constituídas, basicamente, por alcanos alifáticos, o número de cetano deste combustível é maior que o do petrodiesel, melhorando assim a qualidade de ignição e conseqüentemente a queima do combustível [22]. Além disso, o fato do diesel verde não conter átomos de oxigênio, a proliferação de microrganismos é consideravelmente menor que no biodiesel, por não ser higroscópico, conforme ressaltado anteriormente.

Além das propriedades discutidas acima, a partir dos dados da Tabela 2.2, pode-se observar que a densidade energética do diesel renovável é cerca de 13% maior que a do biodiesel. No entanto, deve-se ressaltar que para produzir o diesel verde é necessária uma quantidade maior de energia, uma vez que são exigidas altas pressões e temperaturas para a produção do mesmo [39]. Como esperado, a estabilidade oxidativa do biodiesel é menor que a do diesel de petróleo e do diesel renovável, principalmente devido à presença de duplas ligações remanescentes nos óleos e gorduras de origem, o que não acontece com o diesel renovável, pois este último não apresenta duplas ligações devido às altas pressões de hidrogênio exigidas no processo de hidrotratamento, o que leva à hidrogenação das duplas ligações [17,18,21]. As melhores propriedades a frio do diesel renovável em relação ao biodiesel se devem as interações intermoleculares mais fortes, do tipo dipolo-dipolo, presentes no biodiesel, que contém oxigênio, e inexistentes nos hidrocarbonetos. Outra característica interessante apresentada na Tabela 2.2, é o fato do biodiesel emitir maior



quantidade de óxidos de nitrogênio, NOx, que o diesel. Pelo fato das matérias graxas serem, em sua maioria, isentas de enxofre, tanto o diesel renovável quanto o biodiesel não emitem quantidades consideráveis de SOx [36,22].

**Tabela 2.2.** Propriedades dos combustíveis passíveis de serem usados em motores do ciclo Diesel [22]

Propriedades	Diesel de origem fóssil	Biodiesel	Diesel verde
Nº de Cetano	40-55	50-65	75-90
Densidade energética /MJ.Kg <sup>-1</sup>	43	38	44
Emissão de SOx	-	~0	~0
Emissão de NOx	-	+ 10	0
Ponto de névoa / °C	-5	20	-10
Estabilidade Oxidativa	-	pobre	Excelente
Propriedades de Fluxo a frio	-	Pobre	Excelente
Lubricidade	-	Excelente	Similar

Vale ressaltar que o diesel verde é um combustível “*drop in*”, pois é constituído basicamente de hidrocarbonetos, não exigindo cuidados e infraestrutura especiais para seu manuseio, transporte e estocagem, o que é bastante desejável [21].

Como discutidos nesta seção, os questionamentos a respeito do biodiesel e diesel verde são bastante complexos. Ambos, biodiesel e diesel renovável, possuem vantagens em termos de renovabilidade de carbono em comparação ao petrodiesel. Porém existem vantagens e desvantagens tanto para o biodiesel quanto para o diesel verde em termos de propriedades de combustível, questões ambientais e conteúdo energético. Assim, uma

questão importante a ser considerada é a possibilidade de complementariedades destes combustíveis, uma vez que a substituição completa de todo o mercado de diesel fóssil pelo biodiesel e/ou pelo diesel renovável é, até o momento, inviável.

Deve-se salientar que não há uma legislação vigente para o diesel verde e no Brasil não existe produção pela rota HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*). A única empresa que tem produzido o diesel verde é a Amyris, que produz lotes para uso em transporte terrestre via fermentação de açúcar de cana (diesel de cana) [39]. Este produto ainda não possui a competitividade econômica para aumentar sua participação no mercado. Sua comercialização tem se dado a partir de concessões especiais negociadas com a ANP [73].

#### **2.2.4- Bioquerosene de Aviação, BioQAv**


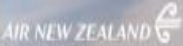




Segundo o documento de “Plano de Voo”, publicado em junho de 2013 e escrito por representantes de empresas e de universidades brasileiras, a indústria da aviação se comprometeu a reduzir seu impacto ambiental e estabeleceu metas bastante otimistas para atingir um crescimento neutro em carbono até 2020, uma vez que pretende reduzir em até 50% as emissões de CO<sub>2</sub> até 2050, em relação aos níveis de 2005 [24].

Atualmente a indústria da aviação demanda por biocombustíveis do tipo “drop-in” [24]. A viabilidade técnica do biocombustível “drop-in” para aviação foi demonstrada na realização de alguns voos, conforme mostrado na Tabela 2.4. A redução de custos em níveis competitivos é uma meta do setor, seja na escolha de matérias-primas de baixo preço, de tecnologias baratas, ou de valorização dos co-produtos. É importante destacar que o maior gargalo em termos de custo, está concentrado na matéria-prima, podendo esta representar cerca de 70% do valor do produto final [24].

Além de fontes utilizadas na produção nacional e internacional de biodiesel, como soja, colza, palma e sebo, pesquisadores têm estudado oleaginosas como macaúba, pinhão

manso, babaçu, camelina e algas para a síntese do bioquerosene, BioQAv [65]. A Tabela 2.3 mostra detalhes de alguns voos experimentais já realizados com BioQAv na forma de blendas com querosene de petróleo.

**Tabela 2.3.** Voos experimentais utilizando blendas com BioQAv [74]

Portador/ Responsável	Aeronave	Parceiros	Data	Matéria-prima	Teor de BioQAv (%)
	B747-400	Boing, GE Aviation	23/02/08	Coco e Babaçu	20
	B747-400	Boeing, Rolls-Royce	30/12/08	Jatropha	50
	B737-400	Boeing, Rolls-Royce	07/01/09	Alga e Jatropha	50
	B747-300	Boeing, Pratt &Whitney, Honeywell UOP	30/01/09	Blenda de camelina Jatropha e alga	50
	B747-400	GE, Honeywell UOP	23/11/09	Camlina	50
	Airbus A320- 214	Boeing, Honeywell UOP, Roundtable for Sustainable Biofuels (RSB)	01/04/11	Jatropha	27
	Boeing 777	Boeing, Aeroméxico	01/08/11	Camelina	25

Em 2012, na Conferência Rio +20, as empresas Azul Linhas Aéreas, Gol e TAM fizeram voos experimentais, ratificando a viabilidade do uso do bioquerosene. Novos voos estão sendo programados para as olimpíadas em 2016 [75].

Atualmente, o bioquerosene é regulamentado por meio da ASTM D-7566 e da Resolução ANP nº 63 de 5 de dezembro de 2014 [76]. Em ambos os documentos são autorizados, para uso comercial, misturas de até 50% (v/v) de bioquerosene ao querosene de origem fóssil, para as rotas Fischer-Tropsch e HEFA. No que tange a rota de fermentação de açúcares, este teor é de apenas 10%. Para evitar problemas no funcionamento dos motores de aeronaves,

a composição do bioquerosene deve ser isenta de compostos oxigenados. De maneira geral, as principais características requeridas para este biocombustível são:

a) Alta densidade energética, para que seja possível armazenar uma grande quantidade de energia em menores massas e volumes. Isto implica em um poder calorífico superior a 42,8MJ/kg [77].

b) Volatilidade adequada, para que o combustível tenha em sua composição uma fração leve, que garanta a formação de vapor para combustão na turbina em início de operação (a frio). Porém, combustíveis muito voláteis podem gerar riscos e perdas durante a armazenagem, transporte e manuseio. Portanto, o mesmo deve-se atender aos dados de destilação [76].

c) Baixo ponto de congelamento, menor que  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uma vez que elevados pontos de congelamento comprometem o escoamento do combustível, prejudicando o deslocamento do fluido e podendo causar entupimentos no sistema mecânico de aeronaves. É importante ressaltar que no caso de combustíveis aeronáuticos, este fator é de suma importância, tendo em vista que os tanques das aeronaves podem atingir temperaturas baixíssimas em elevadas altitudes [76].

d) Ausência de água em solução, pois a mesma favorece a separação de fases a baixas temperaturas, a solidificação do combustível e a proliferação de microrganismos [21,38].

e) Elevada estabilidade química e baixa corrosividade, não devendo, portanto, conter olefinas em sua composição. Este fato é preocupante, pois ao hidrogenar os hidrocarbonetos as temperaturas de congelamento dos mesmos é aumentadas [78,79].

Quimicamente o bioquerosene de aviação é uma mistura de componentes derivados de biomassa renovável passíveis de serem utilizados em turborreatores e turbopropulsores

aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir total ou parcialmente o combustível de origem fóssil [34].

Uma rota interessante para produção do bioquerosene de aviação é o hidrocessamento de ácidos graxos e ésteres, cujos produtos são chamados HEFA, *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*. Neste sentido, destaca-se o processo de hidrodessoxigenação, HDO, também para produção do BioQAv. Este processo, porém, não é suficiente para especificação do produto de HDO como combustível de aviação, que deve apresentar ponto de congelamento mínimo de -40°C [34]. Desta forma, estratégias como a isomerização dos hidrocarbonetos formados no processo de HDO podem ser consideradas. Isto se justifica porque os produtos ramificados e os cíclicos apresentam temperaturas de congelamento menores que os análogos lineares. Então, para a produção do bioquerosene de aviação é preciso fazer a dessoxigenação e a isomerização dos óleos e gorduras, já para a produção do diesel verde, apenas a dessoxigenação é necessária [39].

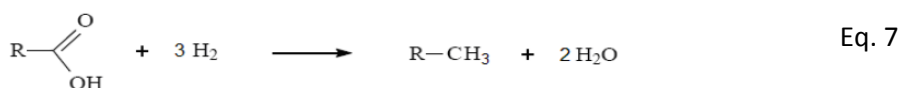
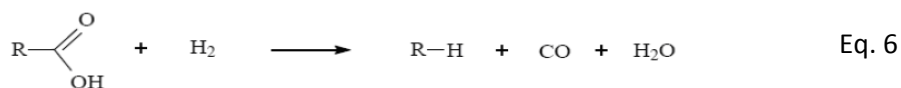
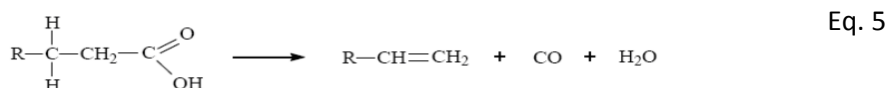
Vale destacar que como o querosene é mais leve que o diesel, suas moléculas devem ser menores. Para se fazer os análogos de fontes renováveis deve-se usar óleos com cadeias menores para o BioQAv e com cadeias maiores para o diesel verde. Outra possibilidade é utilizar óleos com cadeias carbônicas maiores para produzir o QAv mas submetê-los ao craqueamento e à isomerização, posteriormente [39].

Conforme se pode constatar, a produção de BioQAv é bastante desafiadora, envolve maior número de etapas e maior custo, levando à produtos que também precisam seguir os mais rígidos requisitos de qualidade dentre todos os combustíveis.

## 2.3- DESOXIGENAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO DE MATERIAIS GRAXOS

A legislação internacional considera vários métodos de desoxigenação de materiais graxos, a saber: Fischer-Tropsch, HEFA e SIP (Iso-parafinas sintetizadas) [76]. Nesta tese, serão estudados os processos de hidrodessoxigenação, HDO, onde se usa o gás  $H_2$  no processo [17]. Há também um processo análogo utilizando o gás  $N_2$  ao invés do  $H_2$ , sendo ambos os processos de desoxigenação [80], mas este último ainda não está contemplado na legislação vigente [76].

Nos processos de HDO ocorrem basicamente, quatro reações distintas: (i) descarboxilação, onde o oxigênio é removido na forma de  $CO_2$  e são formados hidrocarbonetos saturados, (ii) descarboxilação térmica, em que o oxigênio sai com a liberação de  $CO$  e são formados hidrocarbonetos insaturados, (iii) descarboxilação catalítica, onde o oxigênio também é liberado na forma de  $CO$ , porém são formados hidrocarbonetos saturados, e (iv) desidratação, em que o oxigênio sai com a liberação de moléculas de água [26].



Como pode ser observado na Eq. 4, na reação de descarboxilação são produzidos hidrocarbonetos com  $N-1$  átomos de carbono, onde  $N$  é o número de átomos de carbono do

ácido graxo de partida. Durante a descarbonilação (Eq.5 e 6), também são formados alcenos com N-1 átomos, além de CO e H<sub>2</sub>O. Por outro lado, nas reações de desidratação, são formados alcanos com N átomos de carbono e moléculas de água, conforme mostra a Eq. 7.

Os catalisadores mais comumente usados na hidredesoxigenação são metais nobres reduzidos, suportados em alumina ou carvão ativado e óxidos mistos sulfetados [17,18,68,69,81]. Porém, o uso de materiais sulfetados não é muito interessante, pois pode contaminar o produto final com enxofre.

Além das reações citadas anteriormente, podem acontecer uma série de reações químicas paralelas. Tais reações estão representadas na Figura 2.4.

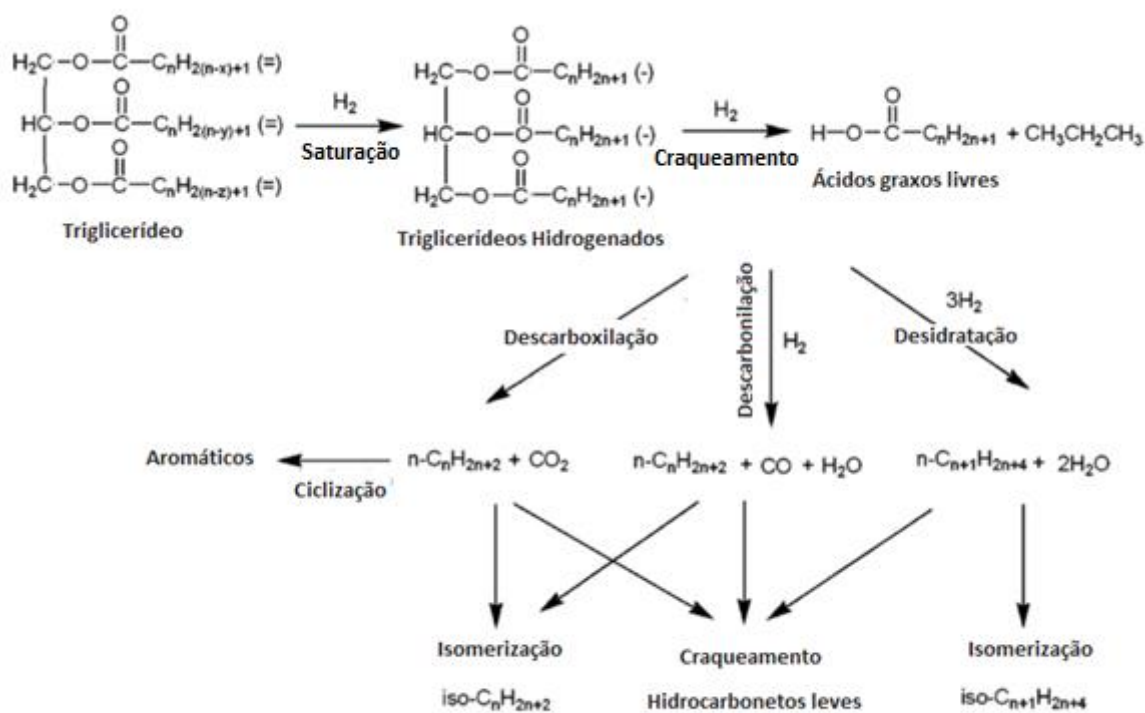


Figura 2.4. Processos químicos passíveis de acontecer durante o processo de HDO [18].

A isomerização de n-alcanos em alcanos ramificados e iso-alcanos, é um processo exotérmico com  $\Delta H$  entre -4 e -20 kJ/mol [82]. Apesar do processo ser exotérmico, a

isomerização de alcanos exige altas temperaturas na etapa de desidrogenação [83–85]. Um mecanismo aceito para este processo é apresentado na Figura 2.5.

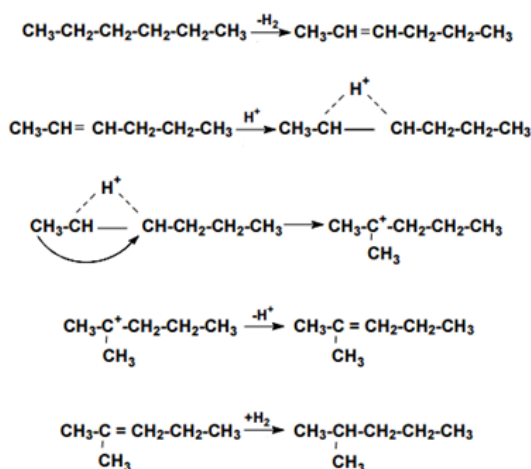


Figura 2.5. Mecanismo de isomerização de alcanos [83].

Os catalisadores mais utilizados nos processos de isomerização são do tipo bifuncionais, com uma fase metálica responsável pela ação hidrogenante/desidrogenante (sendo os mais comuns: Pt, Pd, Ni, Mo ou combinações destes elementos) além de um suporte com propriedades ácidas, em geral zeólitas ou aluminas [86,87].

Além das características do metal e suporte, a seletividade do produto vai depender também da temperatura e pressão de H<sub>2</sub> utilizados. Furimsky *et al* [88] mostraram que a presença de água diminui a estabilidade, atividade e a seletividade do catalisador. Assim, mediante todos os parâmetros que podem influenciar a reação de HDO, muitos estudos a respeito deste processo estão sendo desenvolvidos em todo o mundo [17–19,21,25,26,28,29,51,22,68–70,81,89,90].

Krár *et al* [26] obtiveram parafinas com boas propriedades a frio, alto número de cetano e baixos teores de enxofre e aromáticos a partir de uma mistura contendo 10% de óleo de girassol e gás óleo leve, usando como catalisadores metais de transição suportados em alumina a temperaturas de 340 a 360 °C, pressões de 60 a 80 bar, em reator de fluxo



contínuo. Neste estudo, os autores mostraram que o hidrotratamento do óleo de girassol foi maior para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzido em altas temperaturas (360-380 °C) e pressão de 60 bar. Os produtos formados possuíam cadeias entre 15 e 18 átomos de carbono, o que evidencia a ocorrência tanto da descarbonilação e descarboxilação quanto de desidratação.

Duan *et al.* [69] realizaram o HDO utilizando os catalisadores Pd/ Al-SBA-15, variando a razão Si/Al (22- 300), e Pd/HZSM-5. Neste caso, foi detectado que a atividade do catalisador depende da acidez do suporte e da temperatura de reação. O catalisador que apresentou maior conversão foi Pd/Al-SBA-15 (Si/Al= 300) com 72,9% de produtos líquidos a 250 °C, sob pressão de 20 bar de H<sub>2</sub>, com hidrocarbonetos variando de C15 a C18. A altas temperaturas, os autores observaram o craqueamento das ligações C-C.

Harnos *et al.* [28] compararam a atividade de catalisadores sulfetados em relação a catalisadores de mesma composição não sulfetados. Os catalisadores usados foram Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reações ocorreram a 340 °C e pressão de 21 bar de H<sub>2</sub>. Os autores observaram que para o Pd e o Ni suportados foi predominante o mecanismo de descarbonilação e detectaram baixos teores de iso-parafinas. Reações realizadas sob NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram maior razão iso/n-parafinas que os catalisadores de Ni e Pd.

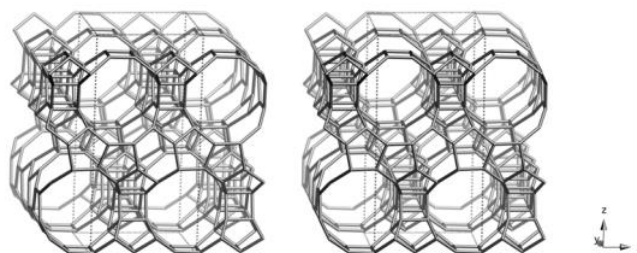
Simàcek *et al.* [25] promoveram a hidrodessoxigenação do óleo de colza em NiMo/alumina sulfatada variando os percentuais de Ni e Mo em temperaturas de 260 a 340°C, utilizando pressão de H<sub>2</sub> de 70 bar. Os autores encontraram iso e n-alcanos com 17 e 18 átomos de carbono. À temperaturas mais baixas, as reações foram incompletas, porém a 310 °C eles observaram hidrocarbonetos idênticos aos do diesel de petróleo. Estes mesmos autores utilizaram o catalisador comercial de Ni-Mo/alumina para desoxigenar óleos vegetais a temperaturas de 310 e 360°C e pressão de H<sub>2</sub> de 70 bar. Neste este ultimo trabalho, eles obtiveram 75% de n-parafinas [91].

Os catalisadores Pd/C, beta zeólita e catalisadores de nióbio foram escolhidos nesta tese para reações de desoxigenação e/ou isomerização, embora vários outros tenham sido testados na fase de “*screening*”, não relatados neste documento. Por este motivo, será dissertado um pouco mais sobre eles.

O Pd/C é um catalisador metálico capaz de desoxigenar materiais graxos na presença de H<sub>2</sub>, conforme já discutido na literatura [23,92,93]. Porém, as condições utilizadas são geralmente drásticas com altas pressões de H<sub>2</sub> e elevadas temperaturas. Lestari *et al.* [93] realizaram reações de HDO usando Pd/C a 300°C sob pressão de 17 bar de H<sub>2</sub>. Como as matérias-primas usadas foram os ácidos palmítico (C12) e esteárico(C18), os produtos obtidos foram principalmente C15 e C17, indicando a ocorrência do mecanismo de descarboxilação e /ou descarbonilação. Wang *et al.* [23] obtiveram conversões de até 90% em hidrocarbonetos a partir do óleo de canola previamente hidrolisado, a 300°C e 19 bar de H<sub>2</sub> em um reator contínuo. Não se observou reação simultânea de isomerização, craqueamento ou ciclização com este catalisador.

As zeólitas são uma importante classe de catalisadores definidos como aluminossilicatos cristalinos de origem natural ou sintética cuja fórmula geral é  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ , em que M é um cátion de compensação, x e y são o número de tetraedros por cela unitária, e w é o número de moléculas de água [94]. Estes materiais apresentam natureza ácida decorrente da substituição de íons Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup>, gerando uma carga residual negativa que deve ser compensada por um cátion [95], comumente NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, o qual é posteriormente convertido em H<sup>+</sup> (com perda de NH<sub>3</sub> por aquecimento) fracamente ligado ao oxigênio [66]. A densidade de sítios ácidos de Brønsted será maior quanto menor for a razão Si/Al em zeólitas protonadas, haja visto o maior número de cátions de compensação necessários nestes casos. Os sítios ácidos de Lewis são gerados pela desidratação de zeólitas na forma de ácidos de Brønsted, deixando o átomo de silício positivamente carregado [66].

As zeólitas do tipo beta, especificamente, são formadas por anéis de 12 membros com poros tridimensionais (Figura 2.6), e possuem amplo desempenho para aplicações em refinarias de petróleo, catálise ambiental e uma variedade de reações orgânicas, devido ao volume de seus poros [96]. Uma aplicação comum deste tipo de material é em reações de hidrocrackeamento de cadeias carbônicas [55].



**Figura 2.6.** Zeólita Beta vista ao longo do plano [010] [97].

Além dos fatores já mencionados, zeólitas do tipo beta possuem elevada capacidade de adsorção, sítios ácidos fortes na forma HBeta [98]. Outro fator relevante é a alta razão Si/Al, que faz com que as zeólitas do tipo beta sejam hidrofóbicas e termicamente estáveis mesmo a altas temperaturas, o que viabiliza seu uso como catalisador em condições reacionais drásticas [99].

As zeólitas, em geral, são usadas dopadas com metais em processos de hidrotratamento, como catalisadores bifuncionais [89,100,101]. Sankaranarayanan *et al.* [81] estudaram a hidroxigenação e a hidrodessulfurização da mistura óleo de girassol: gasóleo utilizando 30% de beta zeólita misturada ao sistema NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 330 °C sob pressão de 60 bar, obtendo conversões em hidrocarbonetos próximas a 100%. Ramos *et al.* [100] promoveram a hidroisomerização de nafta, obtendo até 39% e 29% de isoparafinas ao usar Pt suportada em beta zeólita e Pt suportada em zeólita ZSM-5, respectivamente. Esta diferença de conversão foi atribuída à maior acidez da zeólita beta em relação a ZSM-5. Wang *et al.* [89] estudaram a hidroxigenação do dibenzofurano em Pt suportado em ZSM-5. Os

resultados mostraram seletividade superior a 80% para o produto desoxigenado ciclohexilbenzeno.

Outros catalisadores menos explorados, mas disponíveis no Brasil, são os derivados de nióbio. Por possuírem características ácidas, e alguns destes serem usados em reações de desidratação, como o fosfato de nióbio [102], estes materiais possuem potencial para reações de desoxigenação de materiais oxigenados, como óleos e gorduras. Porém, apesar do potencial destes catalisadores estes ainda não são amplamente explorados para esta finalidade. Apenas Requera *et al.* [80] utilizaram o  $Nb_2O_5$  e  $NbOPO_4$  como catalisadores, em reator contínuo, utilizando como matéria-prima um sistema simples constituído do composto modelo, ácido oléico, obtendo-se rendimentos de até 32 % para o  $Nb_2O_5$  e 82% para o  $NbOPO_4$ . A diferença significativa de conversão entre ambos os processos foi atribuída a maior acidez do fosfato em comparação ao óxido. Neste trabalho, a pressão usada foi de 1-10 bar de nitrogênio e a temperatura foi de 350 °C.

Em linhas gerais, pode-se dizer que a desoxigenação é um processo interessante para a produção de combustíveis a partir de óleos e gorduras, porém, ainda são necessários estudos para diminuir o custo de produção do mesmo. Isto porque, são utilizadas altas pressões, entre 20 e 90 bar, e elevadas temperaturas, geralmente superiores a 300 °, nesse processo [18].

Os principais resultados sobre os catalisadores e condições experimentais usadas nas reações de desoxigenação e isomerização da literatura são apresentados na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Dados da literatura a respeito dos processos de desoxigenação e isomerização

Catalisador	Matéria-prima	Processo	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Hidrocarbonetos (%)	Referência
Metal de transição sulfetado sobre alumina	Óleo de girassol+ diesel	Contínuo	60-80	340-360	100	[57]
NiMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de girassol	Contínuo	20-60	300-360	50	[26]
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de girassol	Contínuo	20-60	300-380	93	[103]
Pd/Al-SBA-15	Óleo de girassol	Batelado	20	200	73	[69]
Pd/C, Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de girassol	Contínuo	21	340	73	[28]
NiO sulfetado (3%)-MoO <sub>3</sub> (12%)- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /beta zeólita	Óleo de girassol + gás óleo	Contínuo	30-60	320-350	100	[81]
NiMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NiW/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sulfetados	Óleos de colza, girassol e palma misturados	Contínuo	35-55	320-360	93	[104]
MoO <sub>3</sub> /CoO/MCM-41	Óleo de colza	Contínuo	20-110	300-320	93	[105]
Ni-Mo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óleo de colza	Contínuo	70-150	310-360	-	[91]
Ni-Mo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sulfatada	Óleo de palma	Contínuo	15-90	350	84	[106]
Pd/C	Óleos vegetais hidrolisados	Contínuo	19	300	90	[23]
Pd/C	Ácido esteárico e palmítico	Semi-batelado	17	300	98	[93]
Ni/SAPO-11	Óleo de palma	Contínuo	40	200	80	[68]
Zeólitas: Beta, HZSM-5	Óleo de palma	Contínuo	1	350-450	64	[96]

## 2.4- MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

A matéria-prima tem representado um percentual muito elevado no custo de um biocombustível, chegando a atingir cerca de 80% no caso do biodiesel [38]. Buscar alternativas de baixo custo, como óleos residuais, óleos de elevada acidez, óleos não comestíveis e óleos de alta produtividade agrícola podem ser o caminho a ser seguido para viabilizar economicamente a produção de biocombustíveis.

Por outro lado, no Brasil, a soja possui uma cadeia industrial bem estabelecida, cujo principal produto é o farelo. Neste contexto, o óleo de soja constitui a principal fonte de triglicerídeos utilizada para a fabricação de biodiesel, contribuindo com cerca de 70% da produção nacional de biodiesel [16], conforme pode ser observado na Figura 2.7.

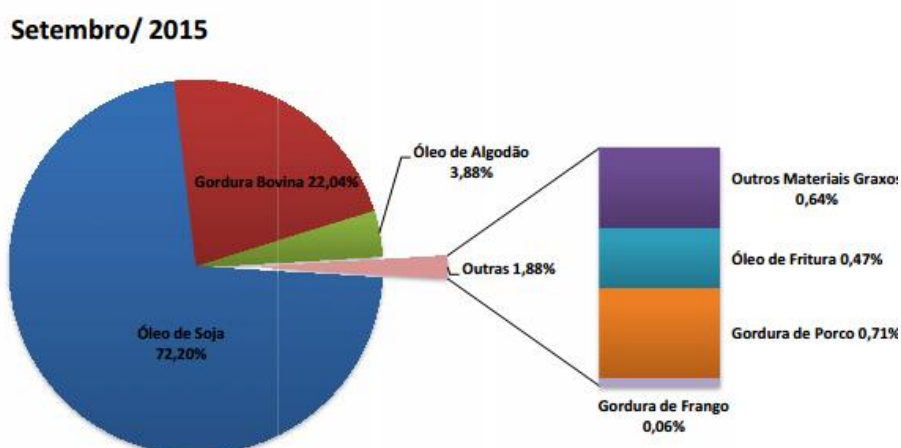


Figura 2.7. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, cenário nacional [16].

Outra matéria-prima muito interessante para a produção de biocombustíveis é o óleo de palma, dendê, introduzido no Brasil pelos escravos no século XVI. Trata-se de um cultivo perene, começando a produção de óleo a partir de três anos após o plantio. Esta cultura possui uma vida econômica entre 20 e 30 anos, sendo que cada hectare de palma pode render até 5 toneladas de óleo, o que representa de 5 a 10 vezes mais que qualquer outro

cultivo comercial de óleo vegetal. Atualmente, o óleo dessa palmeira é o mais produzido no mundo, com maior produtividade e com aplicações em vários setores industriais, como: cosméticos, sabão, sabonetes, velas, lubrificantes, etc [107].

O fruto do dendê produz dois tipos de óleo: a oleína de palma, que é extraído da polpa do fruto, e o palmiste, extraído da amêndoa da palma. Na Figura 2.8 o fruto é apresentado em corte onde é possível observar a amêndoa de cor branca e a poupa alaranjada.



**Figura 2.8.** Imagens do plantio de palma ou dendê, colheita dos cachos contendo os frutos e corte do fruto.

O cultivo da palma já é bem estabelecido, o que contribui para a eficiência e a diminuição do custo da oleaginosa. As unidades extratoras do óleo ficam, geralmente, próximas às áreas de plantio do dendê, para facilitar o transporte e evitar a produção de óleos de elevada acidez. No Brasil, as áreas produtoras da palma se concentram no Pará, Amazonas [108], Amapá [109] e Bahia [110].

O governo brasileiro resolveu priorizar o óleo de palma através do Programa Nacional de Óleo de Palma, lançado em maio de 2010, em Tomé Açú, no Pará, que visa tornar o país o maior produtor mundial desse vegetal nos próximos anos, garantindo o suprimento de combustível renovável [111]. O programa prevê a ampliação da área destinada à plantação do vegetal para a produção de combustíveis a partir de energias renováveis. O projeto, que visa aumentar a produção para 130 mil hectares até 2014, vai ser aplicado em 44 municípios das regiões Norte e Nordeste. Atualmente, o Pará lidera a produção de palma no país, com 80 mil hectares plantados [112]. O Programa Nacional de Óleo de Palma prevê a

participação imediata de 900 parceiros na agricultura familiar e de 300 médios e grandes produtores [113].

Esta cultura possui o inconveniente de ser exigente no que tange ao clima e ao solo, estando adaptada em algumas regiões da Bahia e da Amazônia [108]. O aumento de área plantada não contribuirá para o desmatamento de florestas, mas aproveitará áreas já degradadas, incentivando a produção de renda e estimulando a sustentabilidade. Muitos ambientalistas acreditam na importância dos biocombustíveis para a região, porém é necessário que haja um monitoramento adequado para evitar abusos e ações predatórias [111].

Diante deste grande potencial produtivo do Brasil, pode-se concluir que a palma é uma boa alternativa para produção de biocombustíveis, inclusive o bioquerosene de aviação e o diesel renovável, o que será investigado neste trabalho.



### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão apresentados os métodos e procedimentos adotados para o desenvolvimento das reações e caracterizações dos catalisadores e produtos gerados neste trabalho.

#### **3.1 – MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL UTILIZANDO CAO, EM DIFERENTES MORFOLOGIAS, COMO PRECURSOR DO CATALISADOR**

##### **3.1.1- Materiais Reagentes**

Metanol (99,8%), CaO (99%) ambos da marca Vetec, piche vegetal fornecido pelo APERAM, óleo de soja comercial da marca Liza, e cascas de ovos de galinha. Foi utilizado um forno tubular horizontal com tubo de quartzo e controle microprocessado de temperatura, produzido pela empresa Analógica Instrumentação e Controle.

##### **3.1.2- Preparo do CaO-egg e CaO-comercial**

As cascas de ovos de galinha foram previamente lavadas com detergente, enxaguadas com água corrente e água destilada e secas em estufa a 105 °C por 12h. Após secagem, as cascas foram trituradas em um moinho de facas, resultando em um pó fino, que foi mantido em dessecador. Imediatamente antes do uso como catalisador, as amostras foram calcinadas em um forno tipo mufla a 900 °C por 3h e codificada como CaO-egg. Para efeito de comparação, o CaO comercial foi calcinado a 900 °C em ar por 3 h, imediatamente antes de seu uso e codificado como CaO-com.

### **3.1.3- Preparo do CaO-carbotérmico [62].**

Para o preparo do catalisador codificado como CaO-carb, foram pesados o biopiche e o CaO comercial na proporção de 1:1, em massa, e macerados individualmente. Os materiais foram então misturados e novamente macerados para garantir a homogeneidade da mistura. Foram preparados 2,0 gramas da mistura, que foram transferidos para um porta-amostra e colocados no interior de um tubo de quartzo, dentro de um forno tubular horizontal. A mistura Piche/CaO foi aquecida até 900 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C /min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. O forno foi então resfriado naturalmente até a temperatura ambiente sob atmosfera não oxidante. O produto obtido pelo processo carbotérmico, foi submetido a uma segunda etapa visando a obtenção do óxido. Para tal, cerca de 1,0 grama do produto obtido na primeira etapa foi colocado em um porta amostra dentro do tubo de quartzo. A amostra foi aquecida até 300 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto, permanecendo a esta temperatura por 3 horas, em atmosfera oxidante. Antes do uso na reação de transesterificação, o catalisador obtido foi calcinado a 900 °C por 3h, para garantir que qualquer carbonato formado fosse convertido a óxido. Este catalisador foi codificado como CaO-carb.

### **3.1.4- Reações de transesterificação**

Cerca de 100 g de óleo de soja foram adicionados ao metanol na proporção molar de 1:12 (óleo: álcool) e 3%, em relação a massa de óleo, do catalisador CaO de diferentes origens. A mistura foi mantida sob agitação mecânica de 600 rpm e refluxo por 4h. Ao final da reação, o catalisador foi removido por filtração a vácuo, e a glicerina foi separada por decantação. O excesso de metanol foi retirado por rota-evaporação, à pressão reduzida. Durante as reações, a cada 20 min foram retiradas alíquotas de 2 mL. Estas alíquotas foram lavadas com água, para retirada do álcool em excesso, centrifugadas e analisadas por RMN de  $^1\text{H}$

para quantificação do teor de ésteres metílicos, através do monitoramento do grupo metoxila e do grupo  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> [114].

### **3.1.5- Reação não catalisada**

Para fins comparativos, foi feita uma reação nas mesmas condições descritas no item 3.1.4, na ausência do catalisador e utilizando o tempo de reação de 4 h. A mistura óleo de soja: metanol (1:12) foi mantida sob agitação de 600 rpm e refluxo. O metanol em excesso foi removido por rota-evaporação, a pressão reduzida.

### **3.1.6- Teste de lixiviação retirando o catalisador após 120 minutos de reação**

Para avaliar se a catálise ocorria predominantemente na forma heterogênea, as reações de transesterificação usando o CaO-com e CaO- egg também foram processadas nas mesmas condições do item 3.1.4. Entretanto, após 2h de agitação e refluxo, a mistura foi filtrada a vácuo, ainda quente, para retirada do catalisador. Após a filtração a mistura, sem o catalisador sólido, voltou ao sistema reacional e foi mantida sob refluxo a 600 rpm por mais 2h. Foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo para avaliar o teor de éster metílico no decorrer da reação. Cada alíquota foi centrifugada e analisada por RMNH<sup>1</sup> para quantificar o teor de biodiesel [114].

### **3.1.7- Caracterização do catalisador**

Os catalisadores foram inicialmente caracterizados por termogravimetria. As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA50H, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 900 °C, em ar com um fluxo de 50 mL/min. A análise estrutural foi feita por difração de raios X (DRX). Os difratogramas de raios X foram obtidos através do difratômetro Shimadzu, modelo 6000, tubo de Cu, voltagem de 30 KV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°/min, em um intervalo 2 $\theta$  de 5 a 80°. As análises quantitativas foram realizadas através do método de Rietveld usando o

programa Match, CRYSTAL IMPACT GbR, Kreuzherrenstr. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas no equipamento NOVA-2200 Versão 6.11, usando nitrogênio como adsorbato. Antes da adsorção, os catalisadores de CaO foram degaseificados a 180 °C por 8 horas. As áreas específicas foram calculadas segundo a metodologia BET. As imagens dos catalisadores foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a metalização com ouro, utilizando o equipamento BAL-TEC, modelo MED 020. O microscópio utilizado foi um Quanta 3D, FEI.

### **3.1.8 - Caracterização dos produtos de transesterificação**

Tanto as alíquotas processadas ao longo das reações de transesterificação, como o produto final, foram dissolvidos em  $\text{CDCl}_3$  e caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio,  $\text{RMNH}^1$ , em um espectrômetro Bruker *AVANCE* DPX200, utilizando o programa TOPSPIN1.3™ – nível de atualização 10, para quantificação do teor de ésteres metílicos. Os produtos finais das reações de transesterificação foram analisados pela técnica de espectrometria de absorção atômica, usando o equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Analyst 400, visando avaliar o teor de Ca lixiviado para a fase líquida, capaz de promover a catálise homogênea e/ou contaminar o produto. Os dados foram quantificados segundo uma curva analítica com sete pontos, com o valor de  $R^2= 0,993$ .

### **3.1.9- Determinação da constante de velocidade das reações de transesterificação**

A equação que representa a reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras pode ser representada da seguinte forma:



Onde TG é um triglicerídeo, Me é o metanol, FAME são os metil ésteres de ácidos graxos e Gli é o glicerol. A equação de velocidade, considerando a estequiometria da reação é apresentada a seguir:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k [TG]^a \cdot [Me]^b \quad (\text{Eq. 9})$$

onde,  $-\frac{d[TG]}{dt}$ ,  $k$ ,  $[TG]$ ,  $[Me]$  são, o consumo do triglicerídeo por unidade de tempo, a constante de velocidade da reação, a concentração de triglicerídeo e a concentração do metanol, respectivamente. Os expoentes  $a$  e  $b$  são determinados experimentalmente, e eles estão relacionados com a ordem da reação para o triglicerídeo e metanol, respectivamente.

Neste trabalho, foi usado excesso de metanol (12:1) para favorecer a reação de transesterificação. Assim, foi considerada a ocorrência do mecanismo de adsorção de Eley-Riedel [4], em que apenas o metanol é adsorvido na superfície do catalisador. Além disso, a quantidade de catalisador durante o processo é considerado constante, e a reação inversa não é significativa. A velocidade de reação seguindo o mecanismo de Eley-Riedel pode ser expressa conforme Equação 10.

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k\theta_{Me}[TG] \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde  $k$  e  $[TG]$  são os mesmos parâmetros usados anteriormente.  $\theta_{Me}$  é o grau de cobertura da superfície do catalisador pela adsorção do metanol. Como foi utilizado excesso de metanol,  $k\theta_{Me}$  pode ser considerado constante,  $k\theta_{Me} = k'$ , assim, a equação que representa a velocidade da reação pode ser simplificada da seguinte forma:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k' [TG] \quad (\text{Eq. 11})$$

A Equação 11 sugere que a reação de transesterificação, neste caso, pode ser considerada como de pseudo-primeira ordem. A equação integrada pode ser descrita da seguinte forma:

$$\ln \frac{[TG]}{[TG]_0} = -k' \cdot t_f \quad (\text{Eq. 12})$$

Considerando que a quantidade de mono e de diglicerídeos é mínima, pode-se usar a equação 13, onde X é a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

$$\ln(1 - X) = -k'.t \quad (\text{Eq. 13})$$

## **3.2 – MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS “DROP-IN” A PARTIR DO PALMISTE, DA OLEÍNA DE PALMA E DOS RESPECTIVOS ÁCIDOS GRAXOS**

### **3.2.1- Materiais e reagentes**

Foram utilizados nesta etapa do trabalho: ácido oléico da marca Dinâmica, hidróxido de potássio da marca Vetec, ácido clorídrico da marca Vetec (dosagem mín. 37%), gordura de palmiste (GP) e oleína de palma (OO) produzidos pela empresa Agropalma, etanol da marca dinâmica com pureza superior a 99%, Dodecano da marca Sigma Aldrich, acima de 99 % de pureza, paládio em carbono ativado, 5% (m/m), da Sigma Aldrich, beta zeólita CP814E\*, fornecida pela empresa Zeolyst International, fosfato de nióbio hidratado e hidróxido de nióbio hidratado, ambos fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, querosene para aviação e diesel cedidos pela Petrobrás.

### **3.2.2- Caracterização das matérias-primas**

A gordura de palmiste (GP) e a oleína de palma (OO) foram hidrolisadas e em seguida metiladas para a determinação do perfil de ácidos graxos. Para tanto utilizou-se um cromatografo à gás com detector de ionização de chama (GC-FID), da Agilent, modelo HP 5890.

Para a hidrólise do palmiste e da oleína, dissolveram-se em tubo criogênico de capacidade de 2 mL, cerca de 10 mg de palmiste em 100 µL de uma solução de etanol (95%)/ hidróxido

de potássio 1 mol/L. Agitou-se a mistura em vórtex por cerca de 10s e hidrolisou-se o palmiste em forno de micro-ondas doméstico (Panasonic), potência de 80 W por 5 min. Após resfriamento, adicionaram-se 400  $\mu$ L de ácido clorídrico a 20%, uma ponta de espátula de NaCl e 600  $\mu$ L de acetato de etila. Submeteu-se a mistura novamente à agitação em vórtex por 10s e manteve-se em repouso por 5 min. Uma alíquota de 300  $\mu$ L da camada orgânica foi então retirada, colocada em tubos de microcentrífuga e seco por evaporação, obtendo-se assim os ácidos graxos livres [115].

Na etapa de metilação, os ácidos graxos, AG, foram metilados com 100  $\mu$ L de  $\text{BF}_3$ /metanol (14%) e aquecidos durante 10 minutos em banho de água a 80°C. Em seguida, foram diluídos com 400  $\mu$ L de metanol e analisados em um cromatógrafo a gás modelo HP5890 da Agilent, equipado com detector por ionização de chama. Para tal usou-se em uma coluna INNOWAX (HP) 30m x 0,25mm x 0,20mm com gradiente de temperatura: 120°C, 0 min, 7 °C/min até 220°C. O detector foi usado a 250°C e o volume de injeção foi de 1 $\mu$ L.

A partir do perfil de ácidos graxos, obtido por GC-FID, foi calculada a massa molar média ( $\text{MM}_{\text{média}}$ ) do palmiste e da oleína de palma utilizando a equação 14 [35].

$$\text{MM}_{\text{média}} = \{3 \times \sum [(m_{\text{AG}j} - 1) \times \% \text{AG}]\} + 41 \quad \text{Eq. 14}$$

Onde  $m_{\text{AG}j}$  é a massa molar do ácido graxo  $j$ , o valor 1 subtraído corresponde à massa molar de um hidrogênio do grupo hidroxila, que é removido do ácido graxo para a formação do triglicerídeo; AG% é a contribuição percentual do ácido graxo  $i$  na composição do óleo, obtida por CG-FID. Já o valor 3 está associado à combinação de 3 ácidos graxos para formação de um TG e 41 é a massa molar da cadeia  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$  que liga os três ácidos graxos para formar o TG.

### **3.2.3. – Tratamento prévio dos reagentes: Hidrólise do palmiste e da oleína de palma para a obtenção de ácidos graxos livres**

Para a hidrólise do palmiste foram feitas reações de saponificação onde foram usados 23,5g (0,42 mol) de KOH e 50g da gordura de palmiste. Para tal, o KOH foi dissolvido em água destilada (cerca de 50 mL) e em seguida completou-se o volume para 250 mL com etanol. As reações de saponificação ocorreram sob refluxo, a 600 rpm por 1h. Ao final da reação, o produto foi lavado com uma solução 2 mol/L de HCl e em seguida com água destilada, até que a água de lavagem apresentasse um pH em torno de 6. A hidrólise da oleína de palma foi realizada de maneira similar, respeitando as proporções molares de óleo e do hidróxido de potássio.

### **3.2.4- Caracterização dos catalisadores**

#### **3.2.4.1- Difração de raios X- DRX**

A análise estrutural de todos os catalisadores foi feita por difração de raios X (DRX), conforme procedimento previamente descrito no item 3.1.7 deste capítulo.

#### **3.2.4.2- Adsorção superficial de gases**

As medidas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento Quantachrome ASiQwin 2.0, com 50 pontos coletados de adsorção e dessorção. Cerca de 200 mg de amostra foram desgaseificadas a temperatura de 200 °C durante 12h antes da análise. Os valores de área superficial foram calculados pelo método BET e a distribuição de poros foi calculada pelo método BJH, em pressões relativas acima de 0,35.

#### **3.2.4.3- Temperatura programada de dessorção – TPD**

As análises de TPD foram realizadas no equipamento Quantachrome ChemBET-3000 detector TCD com corrente 150 mA e atenuação 32. Pesou-se cerca de 0,2g de cada



amostra e as mesmas foram mantidas a 200 °C por 1h em fluxo de hélio contínuo de 80mL/min. A adsorção de NH<sub>3</sub>, para avaliar os sítios ácidos dos catalisadores estudados, foi feita a 50°C. Para o cálculo do número de sítios do catalisador HBeta calcinado em diferentes temperaturas ( 0,3 e 15h), utilizou-se uma beta zeólita de propriedades conhecidas.

### **3.2.5- Preparo dos catalisadores e seus respectivos testes nas reações de desoxigenação dos materiais graxos**

As reações de desoxigenação para os diferentes catalisadores testados estão descritas nos subitens que se seguem.

#### **3.2.5.1- Catalisador Pd/C**

As reações foram processadas em um reator Parr 4348. Para garantir a atividade do catalisador, 0,50 g de Pd/C e 3,0 g de dodecano foram mantidos no reator a 200 °C, sob pressão de 5 bar de hidrogênio e sob agitação a 600 rpm por 2h. Em seguida foram adicionados 10 mL da matéria graxa seca. A mistura foi aquecida a 300 °C, sob pressão de 10 bar de H<sub>2</sub> e sob agitação a 600 rpm por mais 5h.

Para verificar a necessidade do solvente dodecano, foi realizada uma reação em condições similares sem a adição do dodecano.

Para facilitar a apresentação dos dados, matérias-primas e produtos de desoxigenação foram codificados, segundo a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Codificações de matérias-primas e produtos obtidos pelo processo de HDO

<b>Código</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Uso de dodecano</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>
Pd/C-PGPH1	Gordura de palmiste hidrolisada	Sim	300	10
Pd/C-PGPH2	Gordura de palmiste hidrolisada	Sim	300	10
Pd/C-PGPH3	Gordura de palmiste hidrolisada	Não	300	10
Pd/C-PGP1	Gordura de palmiste	Sim	300	10
Pd/C-PGP2	Gordura de palmiste	Sim	300	10
Pd/C-POO1	Oleína de palma	Sim	300	10
Pd/C-POOH2	Oleína de palma hidrolisada	Sim	300	10
Pd/C-PC:18	Ácido oleico	sim	300	10

Para avaliar a desativação do catalisador, após um primeiro uso, o Pd/C foi lavado quatro vezes com n-heptano e seco a 100 °C durante 3h. Em seguida, 0,7g de Pd/C seco foi adicionado em um reactor de Parr modelo 4843 e foi aquecido durante 3 h a 350 °C sob 15 bar de N<sub>2</sub>, objetivando promover a degradação térmica do coque formado. Visando obter o paládio na sua forma reduzida, a atmosfera de N<sub>2</sub> foi substituída por H<sub>2</sub>, sob pressão de 15 bar, permanecendo a 250 °C durante 5 h. Após a fase de ativação do Pd/C, 10 mL de gordura de palmiste seca foram adicionados e a reação foi realizada seguindo os mesmos procedimentos descritos no início desta seção. Esta amostra foi nomeada Pd/C-PGPRE2.

### 3.2.5.2- Catalisador Beta zeólita – Hbeta

Para a obtenção da beta zeólita em sua forma ácida, Hbeta, o material CP814E\* foi mantido a 550 °C por 15h em um forno tipo mufla [100,116].

As reações de desoxigenação e isomerização simultâneas foram realizadas em um reator Parr 4348 com 10g de material graxo (palmiste, palmiste hidrolisado, oleína de palma ou oleína de palma hidrolisada) e 1,5g do catalisador Hbeta com intervalos de tempos que variaram de 5 a 12h, temperaturas de 350 °C e pressão de 10 bar (H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>) ou apenas purga com N<sub>2</sub> a pressão atmosférica. As condições de síntese para cada amostra obtida nas reações de desoxigenação estão descritas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Condições experimentais para cada amostra obtida nas reações de desoxigenação e isomerização usando o catalisador HBeta

Amostra	Matéria-prima	Gás Usado	Tempo (h)	Temperatura (°C)
HBeta-PGPH1	Gordura de palmiste hidrolisada	H <sub>2</sub>	5	350
HBeta-PGPH2	Gordura de palmiste hidrolisada	H <sub>2</sub>	7	350
HBeta-PGP1	Gordura de palmiste	H <sub>2</sub>	5	350
HBeta-PGP2	Gordura de palmiste	H <sub>2</sub>	7	350
HBeta-PGP3	Gordura de palmiste	N <sub>2</sub>	5	350
HBeta-PGP4	Gordura de palmiste	Purga de N <sub>2</sub>	5	350
HBeta-POOH1	Oleína de palma hidrolisada	H <sub>2</sub>	5	350
HBeta-POOH2	Oleína de palma hidrolisada	H <sub>2</sub>	7	350
HBeta-POOH3	Oleína de palma hidrolisada	H <sub>2</sub>	8	350
HBeta-POOH4	Oleína de palma hidrolisada	H <sub>2</sub>	12	350
HBeta-POOH5	Oleína de palma hidrolisada	N <sub>2</sub>	7	350
HBeta-POO1	Oleína de palma	H <sub>2</sub>	5	350

### 3.2.6- Catalisadores de Nióbio

#### 3.2.6.1- Catalisador Fosfato de Nióbio – NbOPO<sub>4</sub>

Para a ativação do catalisador NbOPO<sub>4</sub>, o NbOPO<sub>4</sub>. X H<sub>2</sub>O comercial foi mantido em estufa a 200 °C por 2h para a remoção das moléculas de água de hidratação.

As reações de desoxigenação foram processadas em um reator Parr, modelo 4348, em que foram adicionados 10g da matéria graxa seca e de 5 a 25% do catalisador NbOPO<sub>4</sub>, em relação a massa de material graxo. Em seguida, a mistura foi aquecida em uma temperatura máxima de 350 °C, sob pressão de 10 bar de H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, sob agitação de 700 rpm, e os tempos de reação variaram de 1,5 a 5h.

Outra reação foi feita em um reator Parr, com capacidade para 1,1L, para se obter maior quantidade de produto. Nesta reação, foram usados 150 mL de oleína de palma e 15% de NbOPO<sub>4</sub>. A mistura foi mantida a 350°C, sob 10 bar de N<sub>2</sub> por 5h, o produto obtido foi codificado como NbOPO<sub>4</sub>-POORG1. Todos os produtos obtidos foram codificados conforme são apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Condições de síntese dos produtos da desoxigenação dos materiais graxos de palma em presença do catalisador NbOPO<sub>4</sub>

Produto	Matéria-prima	Teor de catalisador (%)	Tempo (h)	Pressão (bar)	Gás	Temperatura (°C)
NbOPO <sub>4</sub> -PGP1	Gordura de palmiste	15	1,5	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -PGP2	Gordura de palmiste	15	5	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -PGP3	Gordura de palmiste	15	6	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -PGPH1	Gordura de palmiste hidrolisada	15	5	10	N <sub>2</sub>	350
PGP <sub>0</sub>	Gordura de palmiste	-	3	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POO1	Oleína de palma	15	1,5	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POO2	Oleína de palma	5	3	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POO3	Oleína de palma	15	3	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POO4	Oleína de palma	15	5	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POO5	Oleína de palma	25	3	10	N <sub>2</sub>	350
POO <sub>0</sub>	Oleína de palma	-	3	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POOH1	Oleína de palma hidrolisada	15	5	10	N <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POOH2	Oleína de palma hidrolisada	15	5	10	H <sub>2</sub>	350
NbOPO <sub>4</sub> -POORG1	Oleína de palma	15	5	10	N <sub>2</sub>	350

### 3.2.6.2- Catalisador óxido de nióbio- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Para a produção do catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o óxido de nióbio hidratado comercial (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. XH<sub>2</sub>O) foi mantido a 550 °C por 5h em um forno tipo mufla para remoção de água e formação do óxido de nióbio [30].

Todas as reações foram processadas em um reator Parr modelo 4348 em que foram adicionados 10g da matéria graxa seca e de 0,5 a 1,5 g do catalisador tratado termicamente. Em seguida, a mistura foi aquecida a 350 °C, sob pressão de 10 bar de H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, e sob agitação de 700 rpm. Os tempos variaram de 2 a 12h. Os produtos obtidos foram codificados conforme a Tabela 3.4.

**Tabela 3.4.** Condições de síntese das amostras oriundas do processo de desoxigenação dos materiais graxos sob o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Amostra	Matéria-prima	Teor de catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Gás utilizado
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP1	Gordura de palmiste	15	350	5	H <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP 2	Gordura de palmiste	5	350	5	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP 3	Gordura de palmiste	15	350	5	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP4	Gordura de palmiste	5	350	7	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP5	Gordura de palmiste	5	350	3	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP 5	Gordura de palmiste	15	350	5	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGPH1	Gordura de palmiste hidrolisada	5	350	5	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POO1	Oleína de palma	5	350	3	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -POO2	Oleína de palma	5	350	5	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POO3	Oleína de palma	5	350	12	N <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POOH1	Oleína de palma hidrolisada	15	350	3	H <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POOH2	Oleína de palma hidrolisada	5	350	5	N <sub>2</sub>

### 3.2.7- Caracterização dos produtos de desoxigenação

#### 3.2.7.1-Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento da marca ARIS-ZONE ABB Bomem\_MS Séries, com 16 *scans* e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Para as medidas na região do infravermelho foi utilizada a técnica ATR com acessório de diamante, os brancos de

todas as medidas foram feitas com ar ambiente. Os espectros de infravermelho foram adquiridos entre 4000 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Para determinação do percentual de matéria-prima convertida em hidrocarbonetos nas diferentes reações, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), baseando-se na norma europeia EN 14078. Para construção das curvas analíticas, prepararam-se misturas binárias de 50 a 95% em massa de óleo diesel (hidrocarbonetos) e o material graxo (triglicerídeos ou ácidos graxos livres), em intervalos de aproximadamente 5%. Monitorou-se a redução das bandas correspondentes ao estiramento C=O das carbonilas de ácidos carboxílicos ( $1710\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ ) e/ou ésteres ( $1740\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ ) presentes nos materiais de partida. Para verificação da confiabilidade das curvas, analisaram-se amostras de validação, cujo percentual de hidrocarbonetos era conhecido, e determinou-se o desvio entre o valor real e o calculado com base na equação da curva.

#### **3.2.7.2- Análise Elementar- CHN**

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer Series II – USA. Cerca de 1mg das amostras foram pesadas numa balança analítica e, em seguida, introduzidas no equipamento. A precisão do equipamento é de  $\pm 0,3\%$  para C, H e N. Para as medidas, utilizou-se o detector de condutividade térmica (TCD) Perkin Elmer USA 2011.

#### **3.2.7.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN de $^1\text{H}$**

Para realizar os experimentos de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, foram pesado aproximadamente 15  $\mu\text{g}$  de amostra em um tubo apropriado para análise, em seguida adicionaram-se 600  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  com TMS. Foi usado para a análise o espectrômetro Bruker AVANCE DPX200, programa TOPSPIN1.3<sup>TM</sup> – nível de atualização 10.

#### **3.2.7.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas- GC/MS**

As composições dos produtos foram analisadas por GC/MS no equipamento Shimadzu, QP5050, utilizando coluna Pona, ( 100 m x e 0,25 mm x 0,25µm). As temperaturas do injetor e do detector foram de 280 °C. A coluna foi aquecida de 100 a 185 °C a uma razão de 2,5 °C/min, em seguida até 280 °C a 5 °C/min, e então permaneceu a 280 °C por 15 min. Os produtos foram identificados e quantificados com a ajuda do software LabSolution da Shimadzu.

#### **3.2.7.5- Análise viscosimétrica**

Medidas de viscosidade dos produtos de hidrodessoxigenação foram realizadas usando um viscosímetro da marca Precitech, banho da marca Haake, e tubos viscosimétricos modelo Cannon Fenske cal. 100 e 150. As amostras foram analisadas em triplicata e conduzidas segundo a norma ASTM D445.

#### **3.2.7.6- Poder Calorífico**

O poder calorífico superior foi determinado segundo a norma ABNT MB-2850 em calorímetro adiabático PARR. As análises foram realizadas em triplicata. O poder calorífico inferior, PCI, foi calculado segundo a equação 15.

$$\text{PCI (cal/g)} = \text{PCS} - 50,68 \times (\%H) \quad (\text{Eq. 15})$$

Em que PCS é o poder calorífico superior e (%H) é o percentual de hidrogênio.

#### **3.2.7.7- Análise Térmica**

Os produtos das reações de desoxigenação foram submetidos à análise termogravimétrica utilizando uma termobalança SHIMADZU TGA50H. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min. As análises por Calorimetria Exploratória Diferencial,



DSC, foram feitas utilizando o DSC TA Instruments modelo Q10, e o software Universal Analysis. Para estas análises foram utilizadas cerca de 8 mg de amostra e um fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Durante a análise, variou-se a temperatura de 25 a -75 °C em uma razão de 5 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min.

#### **3.2.7.8- Destilação**

Para a separação da fração de bioquerosene dos demais biohidrocarbonetos produzidos, foi realizada uma destilação do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1, segundo a ASTM D86. Durante a destilação, foi separada a fração equivalente a 15% do destilado e a mesma foi submetida à análise cromatográfica e calor de combustão.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO - Performance do CaO, obtido a partir de diferentes fontes, como catalisador para a transesterificação do óleo de soja**

Neste capítulo, o óxido de cálcio foi estudado como precursor /catalisador para reações de transesterificação, obtido de diferentes fontes: comercial, sintetizado a partir da casca de ovos de galinha e por redução carbotérmica. Os catalisadores foram caracterizados e a cinética da metanólise do óleo de soja usando cada um deles foi avaliada. Além disso, foram investigados a lixiviação do CaO e o caráter heterogêneo destes catalisadores.

Foram produzidos óxidos de cálcio a partir da moagem e tratamento térmico de cascas de ovos de galinha, conforme procedimento descrito no item 3.1.2, e a partir da redução carbotérmica do CaO comercial, redução assistida por bioresina de piche vegetal. Este último processo foi realizado conforme descrito no item 3.1.3. Os dois catalisadores foram comparados com o CaO comercial.

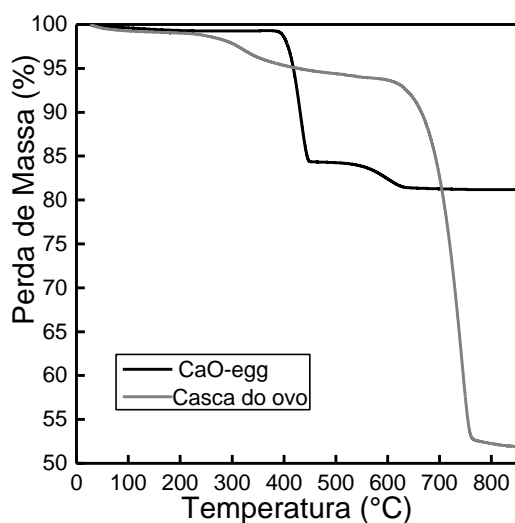
Estes sólidos foram caracterizados por análise térmica, difração de raios X, adsorção de gases e microscopia eletrônica de varredura, conforme procedimentos experimentais descritos no item 3.1.7.

Os resultados de caracterização dos óxidos de cálcio são apresentados a seguir:

## 4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE CAO

### 4.1.1- Análise térmica

As curvas termogravimétricas, TGA, da casca de ovo antes e depois da calcinação (CaO-egg) estão dispostas na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Curvas TGA para as amostras de casca de ovo e CaO-egg em atmosfera de nitrogênio, 10 °C/min.

Percebe-se que a casca de ovo tratada, antes de ser calcinada, apresenta duas regiões de perda de massa. A primeira, em torno de 440 °C, está associada à decomposição do  $\text{Ca(OH)}_2$  dando origem ao  $\text{CaO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [7], enquanto a segunda, com uma perda de massa mais significativa em torno de 750 °C, está associada à decomposição térmica do carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , principal componente da casca do ovo, resultando em  $\text{CaO}$  e liberação de  $\text{CO}_2$ . O rendimento final do resíduo  $\text{CaO}$  na casca do ovo é de aproximadamente 55 %, conforme observado na Figura 4.1.

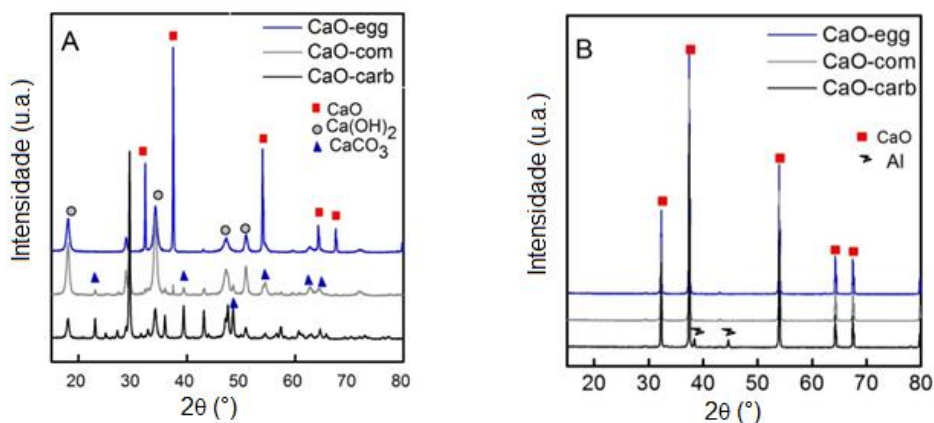
O CaO-egg também perdeu massa, cerca de 16%, devido a água absorvida formando hidróxido de cálcio.

Tendo em vista esses resultados, todo o CaO usado nas reações de transesterificações deste trabalho foi obtido pela calcinação dos materiais a 900 °C imediatamente antes de cada reação, tanto para a remoção do carbonato quanto do hidróxido, uma vez que as espécies  $\text{Ca(OH)}_2$  e o  $\text{CaCO}_3$  são pouco ativas na catálise de transesterificação, por apresentar menor força básica que o CaO [11].

#### **4.1.2- Caracterização por Difração de raios X (DRX).**

O estudo feito por difração de raios X mostrou que antes da calcinação, o CaO-com e o CaO-carb apresentaram picos referentes ao  $\text{CaCO}_3$  (Fig. 4.2A). Acredita-se que a presença dessa espécie no CaO comercial se deva à absorção do  $\text{CO}_2$  atmosférico, e no CaO-carb tenha ocorrido na etapa de oxidação devido ao elevado teor de  $\text{CO}_2$ , oriundo da reação do CO gerado na degradação do piche vegetal com o  $\text{O}_2$  atmosférico [61,62].

Os difratogramas dos sólidos CaO-com, Ca-egg e CaO-carb calcinados imediatamente antes da análise de difração de raios X (Fig. 4.2B), apresentaram picos bem definidos, sem grandes alargamentos, o que mostra a alta cristalinidade e elevada pureza destes materiais. No difratograma de raios X do catalisador CaO-carb, após a calcinação, aparecem picos referentes ao alumínio, proveniente do porta amostra.



**Figura 4.2.** Difratogramas dos catalisadores (A) CaO-com e CaO-carb e CaO-egg antes da calcinação imediata, (B) CaO-com, CaO-egg e CaO-carb imediatamente após a calcinação por 3 h a 900 °C.

Os compostos detectados nos catalisadores investigados neste estudo foram avaliados quantitativamente, antes e após a calcinação imediata, a partir das análises dos difratogramas de raios X apresentados acima e com a ajuda método de Rietveld. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Composição dos catalisadores analisados antes a após a calcinação imediata

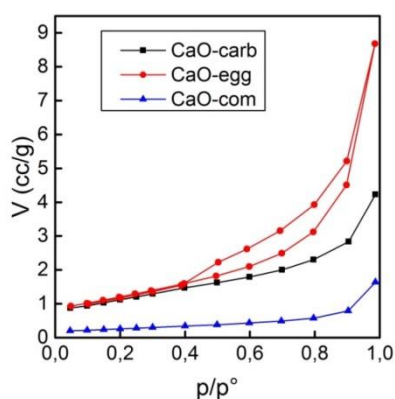
Catalisador	Antes da calcinação imediata		Após calcinação imediata	
	Fase	Composição (%)	Fase	Composição (%)
CaO-com	Ca(OH) <sub>2</sub>	79,0	CaO	100,0
	CaO	2,0		
	CaCO <sub>3</sub>	19,0		
CaO-egg	Ca(OH) <sub>2</sub>	58,0	CaO	100,0
	CaO	42,0		
CaO-carb	CaCO <sub>3</sub>	78,0	CaO	100,0
	Ca(OH) <sub>2</sub>	22,0		

A análise quantitativa das fases presente nos difratogramas dos catalisadores CaO-com, CaO-egg e CaO-carb mostra que o processo de calcinação imediatamente antes do uso do catalisador é fundamental para garantir a predominância do CaO, tendo em vista que existe um grande percentual de carbonato e hidróxido de cálcio nas amostras não calcinadas de

CaO-com, CaO-egg e CaO-carb devido as reações com o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Vale enfatizar que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{CaCO}_3$  são compostos pouco ativos na catálise, sendo portanto indesejáveis [11].

#### 4.1.3 – Análise textural dos catalisadores

A atividade catalítica de um dado material muitas vezes está ligada às suas propriedades texturais, como porosidade e a área específica [117]. As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores de CaO estão apresentadas na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Isotermas dos catalisadores de CaO estudados (CaO-carb, CaO-egg e CaO-com).

Todas as curvas das isotermas podem ser classificadas como do tipo II. O catalisador CaO-egg foi o único que apresentou histerese, que deve estar associada a poros interpartículas [117]. Desta forma, os catalisadores de CaO podem ser considerados como materiais não porosos, uma vez que os mesmos foram submetidos a altas temperaturas e provavelmente sofreram sinterização. As áreas específicas e as respectivas constantes BET foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 4.2.

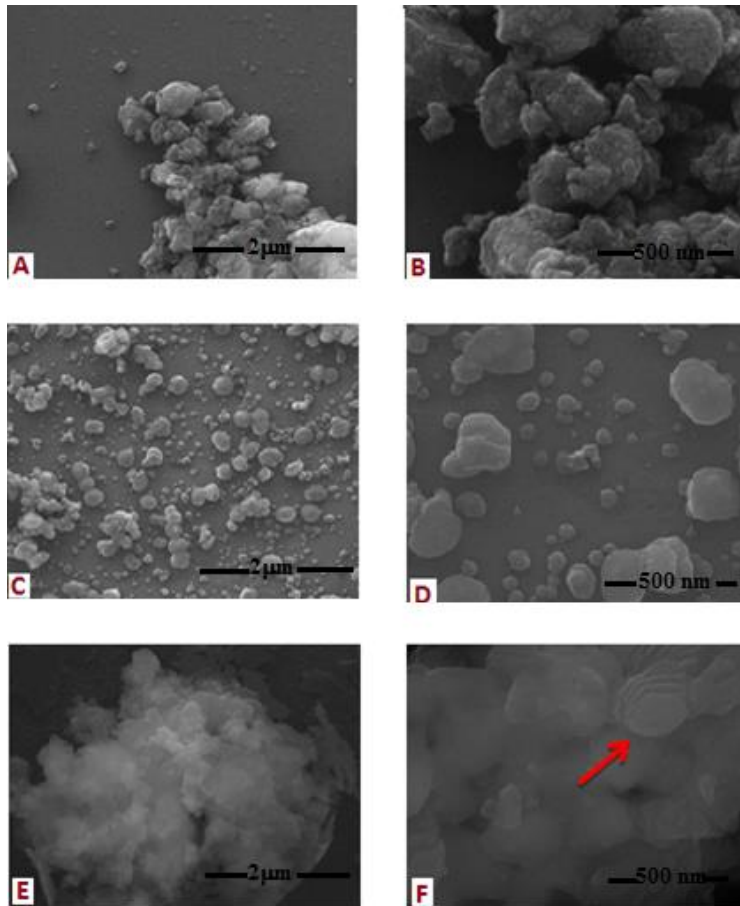
**Tabela 4.2.** Propriedades texturais obtidas pela técnica BET dos catalisadores testados

<b>Catalisador</b>	<b>C<sub>BET</sub></b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
CaO-com	126	1
CaO-egg	123	4
CaO-carb	126	4

Os valores exibidos pelas constantes para os catalisadores estudados evidenciam boas interações entre o N<sub>2</sub> e a superfície dos catalisadores. Além disso, pode-se dizer que todos os catalisadores apresentam baixas áreas específicas, que deve estar relacionadas às altas temperaturas de calcinação utilizadas para a produção destes.

#### **4.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

Foram obtidas imagens MEV dos catalisadores CaO-egg e CaO-carb, conforme apresentado na Figura 4.4. Também foram obtidas imagens do precursor casca de ovo, constituído prioritariamente de CaCO<sub>3</sub>.



**Figura 4.4.** Imagens obtidas por MEV para (A e B) casca de ovo ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ), (C e D) CaO-egg e (E e F) CaO-carb.

As micrografias A e B mostram que os tamanhos de partículas da casca de ovo, são maiores que do CaO-egg, obtido a partir da calcinação do primeiro material (C e D). O CaO-egg apresentou estruturas predominantemente arredondadas, conforme mostra a micrografia C, com diâmetros variando de 300 nm a 25 nm. Pode-se observar que foram formados predominantemente nanopartículas de CaO, que se aglomeram em *clusters*. A imagem das nanoestruturas fica mais evidente na Figura 4.4D.

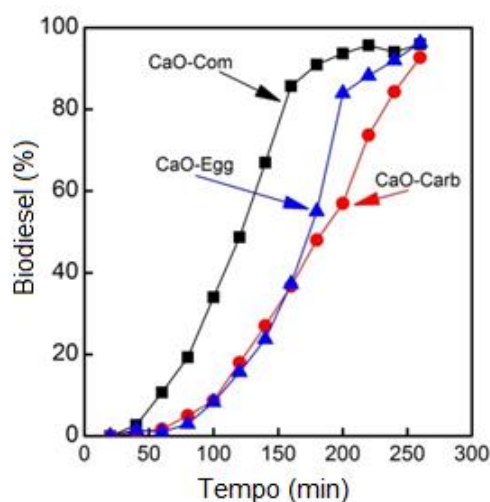
Para o CaO-carb a morfologia se mostrou diferenciada, de aspecto lamelar (E). Observou-se também em uma pequena parte da amostra o empilhamento de planos hexagonais, conforme indicado pela seta na Figura 4.4F.



Estes resultados mostram que a morfologia do CaO é diferente dependendo da origem e processo a que foi submetido, o que pode levar a resultados distintos na transesterificação.

#### 4.2- Teste catalítico para os diferentes precursores de CaO

Para averiguar a cinética das reações catalisadas pelos materiais de CaO propostos neste trabalho, foram analisadas a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, biodiesel, em função do tempo de reação. Para tal, alíquotas recolhidas a cada 20 min foram analisadas por RMN de  $^1\text{H}$ , conforme descrito na parte experimental desta tese (item 3.1.8). As curvas de conversão de triglicerídeos a ésteres metílicos em função do tempo estão apresentadas na Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Teor de ésteres metílicos em função do tempo de transesterificação do óleo de soja.

Após 4h de reação, os catalisadores testados apresentaram atividades catalíticas com conversões máximas de triglicerídeos a biodieseis de 96, 96, 93% para os catalisadores CaO-com, CaO-egg e CaO-carb, respectivamente. A reação em que foi usado o CaO-com apresentou curva com maior inclinação, logo cinética mais favorecida. As reações usando os catalisadores CaO-egg e CaO-carb apresentaram curvas com inclinações similares, com leve vantagem para o CaO-egg após 3h (180 min) de reação. A menor inclinação da curva

referente ao catalisador CaO-carb pode estar associada à estrutura mais compacta devido à sinterização mesmo, conforme observado na micrografia da Figura 4.4E, e potencializada pela alta temperatura de calcinação (900 °C).

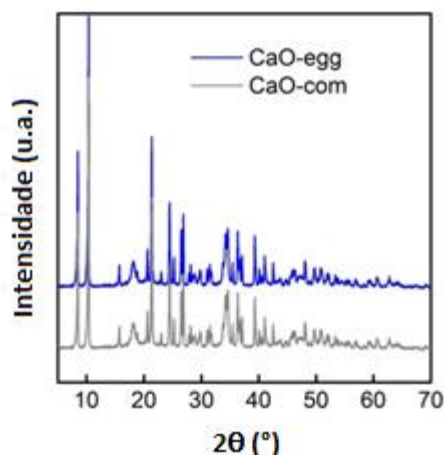
As constantes de velocidade aparente,  $k'$ , para os catalisadores de CaO foram obtidos a partir da Equação 13 (item 3.1.9), em que as inclinações das retas  $\ln(1-X)$  em função do tempo,  $t$ , para cada catalisador fornecem os respectivos valores de  $k'$ . Estes valores estão apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Valores das constantes de velocidade aparente,  $k'$ , e os fatores de correlação,  $R^2$ , para os tres catalisadores usados

<b>Catalisador</b>	<b><math>k'</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
CaO-com	0,019 ± 0,002	0,96
CaO-egg	0,006 ± 0,001	0,93
CaO-carb	0,0051 ± 0,0006	0,93

A Tabela 4.3 mostra que a constante de velocidade da reação usando o catalisador CaO-com é significativamente maior que as constantes do CaO-egg e o CaO-carb, que são aproximadamente iguais, conforme as curvas apresentadas na Figura 4.5.

Após as reações de transesterificação, os catalisadores recém utilizados foram novamente submetidos à análises de DRX, conforme pode ser observado na Figura 4.6.



**Figura 4.6** Difratomogramas de raios X dos catalisadores CaO-com e CaO-egg após reação de transesterificação, com razão molar óleo de soja: metanol de 1:12 e 3% de CaO comercial por 4 horas sob refluxo.

Os difratogramas obtidos neste trabalho após a transesterificação apresentaram picos característicos de diglicerinato de cálcio para os catalisadores CaO-com e CaO-egg, confirmando o mesmo comportamento descrito para os dois percussores de diferentes origens. Segundo Kouzu *et al.* [14], inicialmente, as fases ativas seriam o óxido de cálcio e o metóxido de cálcio, formado na superfície do catalisador através da reação do óxido de cálcio com o metanol presente no meio reacional. Após um determinado intervalo de tempo, com a produção de glicerol, a fase ativa passaria a ser o diglicerinato de cálcio, oriundo da reação da glicerina com o óxido ou com o metóxido de cálcio.

Outro aspecto relevante é que as propriedades texturais dos catalisadores de CaO não foram decisivas nas cinéticas destas reações, uma vez que Buasri *et al.* [5], a partir da calcinação de conchas, obtiveram CaO com áreas específicas altas, cerca de 90 m<sup>2</sup>/g, porém, os rendimentos relatados por estes autores utilizando 10% de catalisador, refluxo, e razão metanol:óleo de 9:1, foram similares aos obtidos neste trabalho, em que os catalisadores de CaO apresentaram áreas específicas em torno de 4 m<sup>2</sup>/g, utilizando apenas 3% de catalisador e uma razão molar de 12:1 metanol: óleo de soja.

Para se avaliar a importância do uso do catalisador na reação de transesterificação fez-se também uma reação não catalisada, realizada sob condições similares às demais, com razão molar metanol:óleo de soja de 12:1, sob refluxo por 4 horas. Esta reação apresentou conversão de apenas 2%. Este resultado evidencia o efeito catalítico importante dos CaO de diferentes fontes usados nas reações de transesterificação.

Na literatura pouco se investiga sobre a lixiviação do Ca e seu efeito como catalisador homogêneo da transesterificação, embora a solubilidade do CaO no metanol seja significativa [7].

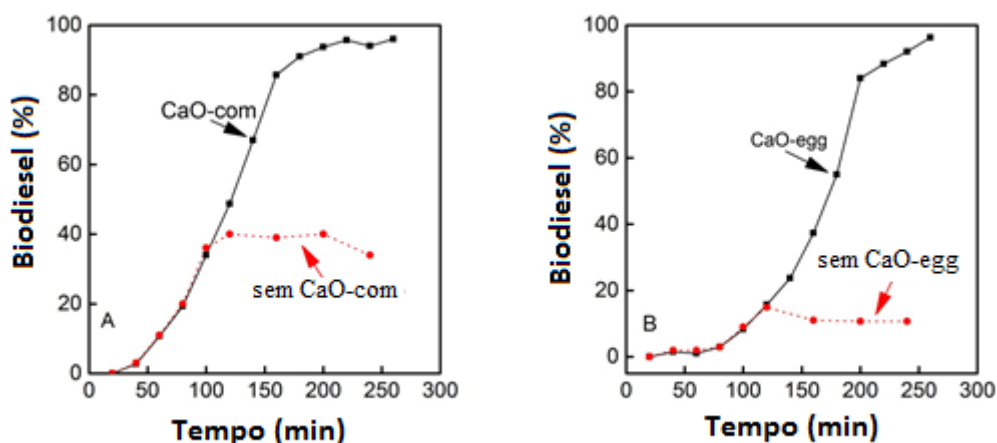
As elevadas concentrações de Ca nos produtos de transesterificação, obtidas por absorção atômica, mostram que houve uma lixiviação deste elemento (Tab. 4.4). Este fato sugere a ocorrência de catálise homogênea paralela, uma vez há grande quantidade de Ca dissolvido no biodiesel formado, conforme mostra a Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Concentração de Ca (mg/kg) nos produtos de transesterificação, obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica, e percentual de Ca lixiviado em relação a massa de Ca total usada na reação

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/kg)</b>	<b>Percentual de Ca lixiviado (em relação à quantidade total de Ca no catalisador usado) (%)</b>
CaO-carb	93	0,43
CaO-egg	194	0,90
CaO-com	219	1,02

É interessante observar que a taxa de conversão segue a seguinte ordem: CaO-com > CaO-egg ~ CaO-carb, sendo o CaO-com o catalisador que apresentou maior concentração de Ca lixiviado.

Visando avaliar a hipótese de ocorrência de catálise homogênea do CaO-egg e do CaO-com, fez-se um novo estudo da cinética de reação dos mesmos, removendo a fase sólida após 120 min do início da reação. Esse tempo foi escolhido baseado na curva de cinética traçada na Fig. 4.5, onde o teor de éster nessas condições estaria em torno de 20% para o CaO-egg e 50% para o CaO-com. Este teste não foi feito para o CaO-carb pois o mesmo se comportou de forma similar ao CaO-egg, com  $k'$  muito próximos conforme mostrado na Figura 4.5 e Tabela 4.3. Além disso, este foi o que menos lixiviou (Tab. 4.4). Observou-se que as conversões de óleo de soja em biodiesel se mantiveram praticamente constantes após a retirada dos respectivos catalisadores, conforme mostra a Figura 4.7, ou seja, não houve reação sem catalisador sólido. Isso indica uma efetiva ação catalítica heterogênea de ambos os sólidos CaO estudados e não existência de catálise homogênea relevante.



**Figura 4.7.** Teor de ésteres metílicos em função do tempo de transesterificação do óleo de soja para as reações utilizando o CaO comercial (A) e CaO egg (B) com os respectivos catalisadores retirados depois de 120 minutos em comparação a reação similar sem a retirada o catalisador.

Desde o início da reação, observa-se uma velocidade de conversão maior do CaO-com (Fig.4.7), ou seja em 100 min tem-se quase 40% de biodiesel para o CaO comercial e cerca de 10% para o CaO-egg. Este comportamento pode ser explicado pela maior lixiviação do Ca no catalisador CaO-com (Tab. 4.3) que leva a uma maior produção do metóxido de

cálcio, acelerando a formação da glicerina, que é parcialmente convertida no sólido diglicerinato de cálcio, a espécie ativa para a fase 2 da reação de transesterificação. Kouzu *et al.* [14] constataram que a fase de diglicerinato de cálcio é formada após 15% do tempo total de reação, quando a formação de glicerina é mais significativa. Observou-se que a reação não prosseguiu após a retirada do catalisador sólido, mesmo os avanços das reações tendo atingido a etapa em que o diglicerinato de cálcio é a fase catalítica predominante, conforme discutido na literatura [11]. Sendo assim, fica clara a predominância da catálise heterogênea.

Porém, é importante ressaltar que a lixiviação de íons Ca, faz com que o biodiesel produzidos por estes processos fiquem fora das especificações brasileiras [72], que fixaram os níveis de Ca+Mg em 5ppm. A purificação do biodiesel para redução do teor de cálcio é necessária, para tal pode-se usar resina de troca iônica ou até mesmo lavagem com pequena quantidade de água morna, seguida de secagem [10,11,58].

## 4.2 - CONCLUSÕES

Neste estudo, três tipos distintos de CaO foram investigados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Todos os catalisadores ricos em CaO testados neste trabalho apresentaram conversões acima de 93% m/m em até 4 horas de reação na proporção de 3% m/m em relação ao óleo de soja, sob refluxo e com agitação de 600 rpm, o que são resultados bastante satisfatórios.

Observou-se através das análises de absorção atômica, realizadas nos produtos de transesterificação, que uma quantidade relevante de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , elemento constituinte dos catalisadores, foi lixiviado para o meio reacional, no entanto, o íon lixiviado não apresentou atividade catalítica. Assim, pode-se afirmar que o CaO atua com mecanismo de catálise

heterogênea, independente se é comercial ou de origem animal, como o advindo da casca de ovo.

Os resultados mostraram que não é vantajoso utilizar o catalisador CaO-carb, que exige tratamentos térmicos lentos em elevadas temperaturas, além de piche vegetal, sem ganhos na eficiência catalítica.

Os resultados deste trabalho mostraram também que a reação usando o CaO comercial apresentou uma constante de velocidade três vezes superior à reação em que foram usados o CaO-egg e o CaO-carb, porém, todos os catalisadores proporcionaram conversões máximas próximo a 4h de reação.

O catalisador CaO -egg, obtido a partir da casca de ovo, se mostrou mais promissor que o CaO-com e que o CaO-carb por poder ser produzido a partir de um resíduo animal, que é gerado em grandes volumes e não tem uma aplicação bem estabelecida, por um processamento simples e barato, além de apresentar menor lixiviação. Considerando que tanto o CaO-com quanto o CaO-egg devem ser calcinados antes do uso, entende-se que a transformação da casca do ovo em CaO pode ocorrer imediatamente antes de seu uso. Esta tecnologia verde apresenta grande potencial de aplicação industrial ou para agricultura familiar. Neste caso, o produtor rural poderia facilmente produzir seu próprio biodiesel para operar seus veículos pesados e motores, a partir de óleo vegetal e catalisador, que também poderia ser produzido em suas propriedades rurais.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO - Produção de combustíveis “drop in” a partir da gordura da polpa da palma (palmiste), do óleo da polpa da palma (oleína), utilizando Pd/C.**

Os combustíveis “*drop-in*” têm despertado grande interesse para uso automotivo e aeronáutico. Neste capítulo, estão expostos os resultados de produção dos combustíveis “*drop in*” obtidos a partir do palmiste e oleína de palma, além dos respectivos ácidos graxos obtidos através da hidrólise dos mesmos. A produção dos biocombustíveis verdes foi realizada via hidredesoxigenação dos materiais graxos utilizando o Pd/C como catalisador, conforme descrito na parte experimental item 3.2.5.1. Este catalisador é clássico e permitiu atingir bons resultados usando condições de síntese mais brandas que as utilizadas na literatura.

### **5.1- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA**

O perfil graxo da gordura de palmiste e da oleína de palma, assim como os teores totais de ácidos graxos saturados e insaturados e a massa molar média dos mesmos estão apresentados na Tabela 5.1. A massa molar média foi calculada segundo a Eq. 14.



**Tabela 5.1.** Composição graxa das matérias-primas utilizadas na síntese dos biohidrocarbonetos

Ácido graxo	Composição Palmiste	Composição Oleína de palma
	(% m/m)	(% m/m)
C8:0	2,0	-
C10:0	2,4	-
C12:0	44,6	0,4
C14:0	14,1	0,7
C16:0	10,8	35,1
C16:1	-	0,2
C18:0	2,3	5,3
C18:1	12,4	45,5
C18:2	0,7	9,7
C18:3	-	0,7
C20:0	0,1	0,7
C20:1	1,8	-
<b>Teor de Saturados (%)</b>	<b>76,21</b>	<b>42,2</b>
<b>Teor de Insaturados (%)</b>	<b>14,92</b>	<b>56,1</b>
<b>MM media (g/mol)</b>	<b>657</b>	<b>845</b>

Observa-se que mais de 73% do palmiste é constituído por ácidos graxos de cadeias curtas, iguais ou inferiores a 16 átomos de carbono, com predominância do ácido láurico (C12:0), como esperado para uma gordura de amêndoa [21,78]. Já para a oleína de palma, tem-se um grande teor de cadeias com 18 átomos de carbono, 61% [78,79], como esperado. Estes resultados refletem em uma massa molar média 22% menor para o palmiste, se comparado com a oleína de palma.

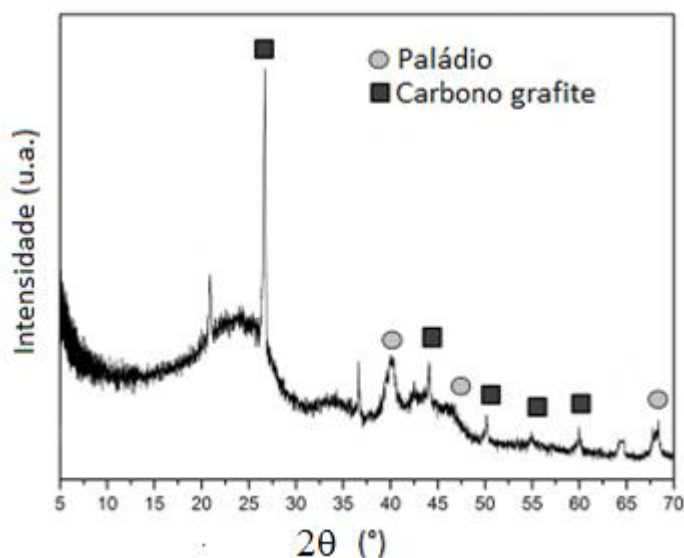
As insaturações podem influenciar diretamente na síntese dos hidrocarbonetos, uma vez que matérias-primas muito insaturadas podem consumir maior quantidade de H<sub>2</sub> em reações

de hidrogenação [17], reduzindo a disponibilidade do hidrogênio para a desoxigenação. Na Tabela 5.1, observa-se que o palmiste apresenta um grande percentual de ácidos graxos saturados, cerca de 76%, indicando um melhor potencial para o uso deste óleo visando a produção de biocombustível “drop in”.

## 5.2-CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

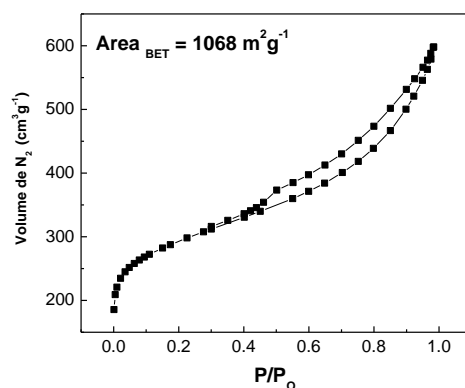
O catalisador Pd/C comercial foi caracterizado por difração de raios X e adsorção de gases.

O difratograma de raios X para o catalisador Pd/C, sem nenhum tratamento prévio, é mostrado na Fig. 5.1. Observa-se uma banda larga centrada em  $23^\circ$  associada à presença de carbono amorfo. Os picos característicos de paládio foram observados em  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47,5^\circ$  e  $68^\circ$ , juntamente com sinais de carbono grafítico [120,121]. A baixa intensidade dos sinais correspondentes ao paládio permite inferir que as partículas metálicas estão em pequena quantidade e a maior largura dos picos característicos indicam que o Pd deve estar bem disperso no suporte [122], característica que favorece a atividade de um catalisador heterogêneo.



**Figura 5.1.** Difratograma de raios-X para o catalisador Pd/C.

Foram realizadas análises de adsorção de gases para o catalisador Pd/C. As isotermas de adsorção e dessorção para este catalisador estão apresentadas na Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Curvas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o catalisador Pd/C.

Foi observada uma presença significativa de microporos, considerando-se o grande volume de gás adsorvido a baixas pressões (até 0,3). Esta observação é coerente com elevada área superficial do material (1068 m<sup>2</sup>/g). Estes resultados são consistentes com os dados da literatura. Mäki-Arvela *et al.* [92] obtiveram áreas superficiais entre 715 e 1126 m<sup>2</sup>/g para o catalisador Pd/C, enquanto Snare *et al.* [123] encontraram um valor de 936 m<sup>2</sup>/g. A presença de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção indica a existência de mesoporos [117]. Usando cálculos do método BJH, verificou-se mesoporos com diâmetros predominantemente entre 36 a 40 Å.

### 5.3- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE HIDRODESOXIGENAÇÃO

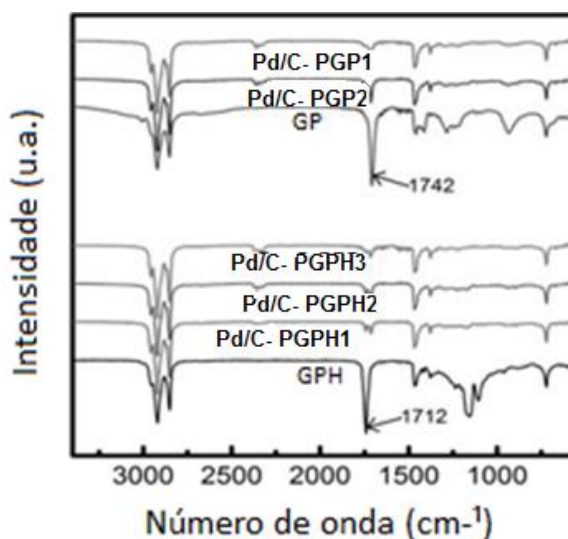
Os produtos obtidos nas reações de síntese realizadas em atmosfera de 10 bar de hidrogênio, 5% de catalisador, sob agitação por 5 horas, conforme descrito no item 3.2.5.1,

foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, RMNH<sup>1</sup>, GC/MS e viscosimetria, conforme os item 3.2.2.

As condições experimentais e o código de cada produto foram apresentados na Tabela 3.3.

### 5.3.1- Análise por Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações de hidrodessoxigenação apresentados na Figura 5.3, mostram a redução da intensidade da banda em 1742 e/ou 1712  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do estiramento C=O de ésteres, e de ácidos carboxílicos, respectivamente [124]. Como os hidrocarbonetos, a serem sintetizados, possuem apenas ligações do tipo C-C e C-H, as significativas diminuições nas intensidades das bandas referentes à carbonila, em relação aos demais picos do espectro de IV, indicam que o processo de HDO ocorreu com elevada eficiência. Esta análise indicou também que não houve conversão total, nas condições experimentais testadas, pois não houve total desaparecimento das bandas referentes à carbonila.



**Figura 5.3.** Espectros obtidos na região do infravermelho para os reagentes e produtos do processo de HDO.

### 5.2.2- Teor de oxigênio determinado por análise elementar - CHN

Como nas reações de hidrodessoxigenação retira-se o oxigênio das moléculas dos triacilglicéris ou de seus respectivos ácidos graxos, foram realizadas análises elementares onde mediram-se os teores de *C*, *H* e *N*, sendo o teor de oxigênio obtido pela diferença entre a quantidade total de matéria, 100 %, e o somatório dos teores de *C*, *H* e *N*. Esta aproximação é válida, pois as matérias-primas são praticamente livres de enxofre. Desta forma, a partir da redução dos teores de oxigênio dos produtos da reação de HDO em relação às matérias graxas de partida, é possível quantificar a eficiência das reações de hidrodessoxigenação.

A Tabela 5.2 mostra, além dos percentuais de *C*, *H*, *N* e *O*, a razão atômica *O/C* e a conversão das matérias graxas em biohidrocarbonetos.

**Tabela 5.2.** Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio das matérias-primas e dos produtos de HDO, razão atômica O/C e eficiência da desoxigenação das matérias-primas

<b>Amostra</b>	<b>% C</b>	<b>%H</b>	<b>% N</b>	<b>% O</b>	<b>Razão atômica O/C</b>	<b>Eficiência da desoxigenação (%)</b>	<b>Eficiência média da desoxigenação (%)</b>
GPH	66,12	10,55	0,49	22,84	0,2591	-	-
GP	73,19	11,05	0,23	15,53	0,1591	-	-
OOH	75,57	11,55	0,18	12,70	0,1260	-	-
OO	76,51	11,72	0,13	11,64	0,1141	-	-
Pd/C-PGPH1	82,80	15,30	0	1,90	0,0172	92	89,5
Pd/C-PGPH2	81,94	15,20	0	2,86	0,0262	87	
Pd/C-PGPH3	83,40	15,72	0	0,88	0,0079	96	96,0
Pd/C-PGP1	81,61	15,03	0	3,36	0,0309	78	82,5
Pd/C-PGP2	82,80	15,18	0	2,02	0,0183	87	
Pd/C-POOH1	84,33	15,66	0	0,01	0,0001	99	99,0
Pd/C-POO1	84,01	15,64	0	0,35	0,0031	97	97,0

A razão atômica obtida entre a quantidade de átomos de oxigênio em relação aos átomos de carbono é um parâmetro importante porque influencia diretamente nas propriedades do combustível. Neste caso, quanto menor a razão atômica O/C menos oxigenado será o material, e conseqüentemente, menor será o poder de adsorção de água e da proliferação

de micro-organismos, além disso, maior será o poder calorífico deste combustível, o que é desejado [22].

As conversões dos ácidos graxos e triglicerídeos em biohidrocarbonetos foram calculadas a partir das reduções dos teores de oxigênio. Estas conversões, tanto para o palmiste quanto para o palmiste hidrolisado a biohidrocarbonetos foram bastante eficientes, chegando a 96 %. Lestari *et al.* [93], utilizando condições similares às realizadas neste trabalho, porém em pressão mais elevada, 17 bar de H<sub>2</sub>, conseguiram resultados similares. Outro aspecto relevante é que estes autores trabalharam com compostos modelos, ácidos graxos comerciais de alta pureza, diferente do presente estudo que foi realizado com a gordura de palmiste hidrolisada, que é uma mistura de ácidos graxos complexa e real.

Os dados da Tabela 5.2 mostram que houve elevadas conversões do palmiste em biohidrocarbonetos, de até 92%, sem o tratamento inicial de hidrólise, indicando que o palmiste pode ser convertido em combustíveis “*drop in*” em condições brandas e em um processo simples. Quando foi feita a hidrólise prévia a conversão a hidrocarbonetos foi maior, chegando a 96%. Este valor mais alto indica que cadeias mais curtas, obtidas pela hidrólise prévia dos triglicerídeos, foram mais fáceis de desoxigenar, provavelmente por apresentarem menor viscosidade, maior difusividade e acessibilidade aos sítios catalíticos. Ao utilizar a oleína de palma, observaram-se eficiências de 97% e 100% para a oleína e para a oleína previamente hidrolisada, respectivamente.

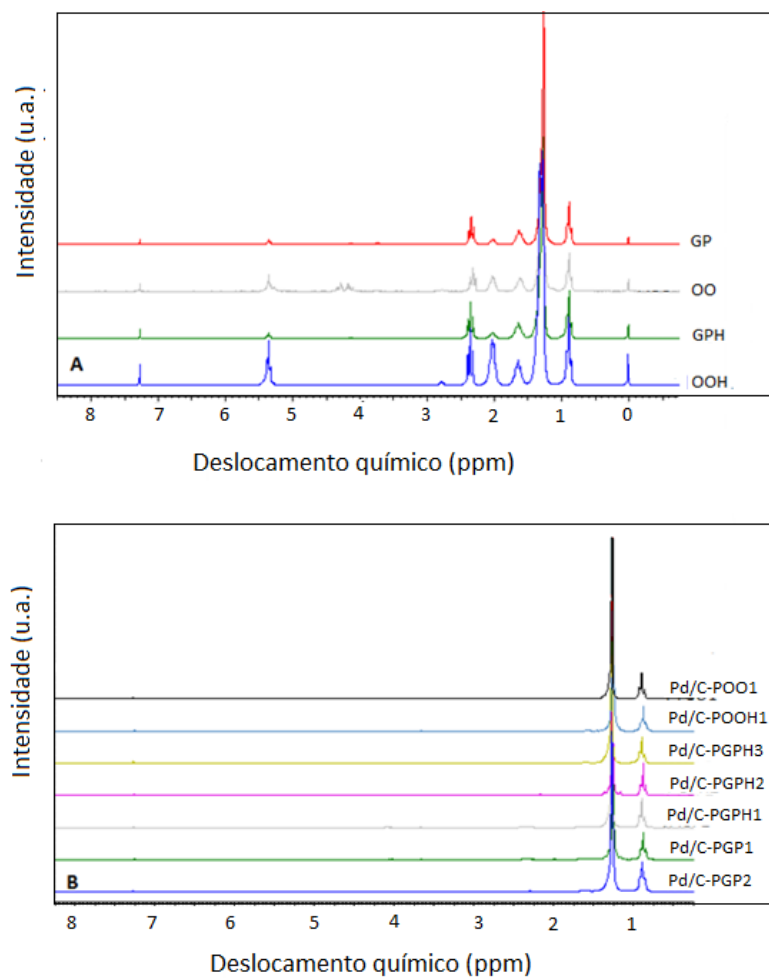
### **5.2.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H)**

A técnica de RMN é uma ferramenta muito usada para investigar as estruturas das moléculas presentes nos combustíveis. Na Figura 5.4 estão apresentados os espectros de RMN de <sup>1</sup>H das matérias graxas de origem e dos respectivos produtos de HDO. Os picos em 0 ppm pertencem ao trimetilsilano, TMS, adicionado ao solvente para fins de calibração.

Nas matérias-primas de origem, Figura 5.4A, observam-se os picos nas regiões de 0,9 ppm, referentes ao sinal dos grupos metila, e em 1,3 ppm, atribuído aos hidrogênios dos grupos metileno das cadeias alifáticas. Observam-se também, os picos nas regiões entre 1,7 e 1,5 ppm, atribuídos aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono  $\gamma$  em relação ao grupo éster. Os sinais em 2,1 e 1,9 ppm referem-se aos hidrogênios ligados aos carbonos  $\beta$  das ligações duplas entre carbonos. Entre 2,3 e 2,2 ppm, os sinais podem ser atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos  $\beta$  do grupo éster. Os sinais entre 4,3 e 4,1 ppm são referentes aos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do grupo glicerol e entre 5,4 e 5,3 ppm são atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos de ligações duplas [125].

Como os produtos da hidroxigenação, Figura 5.4B, apresentaram majoritariamente picos nas regiões entre 0,8 e 1,0 ppm, referentes aos grupos  $-\text{CH}_3$  e picos entre 1,2 e 1,4 ppm, referentes aos grupos  $-\text{CH}_2-$ , pode-se concluir que há majoritariamente hidrocarbonetos saturados na composição das amostras, oriundas do processo de HDO, confirmando a elevada conversão dos materiais graxos em hidrocarbonetos, nas condições utilizadas neste trabalho.

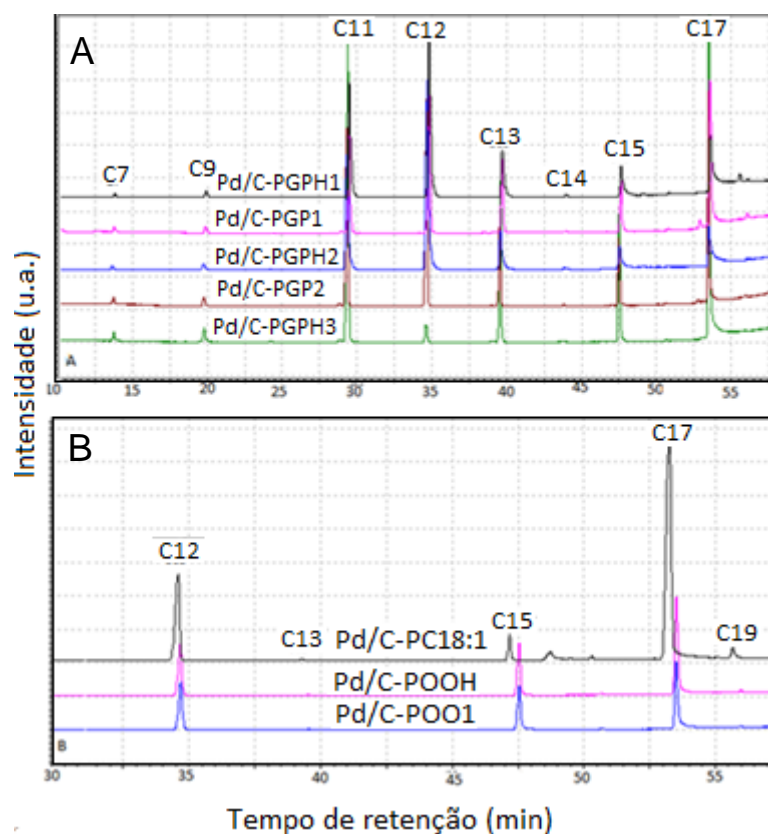




**Figura 5.4** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) dos materiais graxos e seus respectivos ácidos graxos, obtidos por hidrólise (A), e dos produtos de desoxigenação dos materiais graxos (B).

#### 5.2.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Massas - GCMS

Para identificar e avaliar de forma semi-quantitativa os compostos formados nas reações de HDO, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os cromatogramas totais de íons estão apresentados na Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Cromatogramas dos produtos obtidos a partir da gordura do palmiste e de seus ácidos graxos utilizando o catalisador Pd/C.

A Figuras 5.5 mostra que as amostras apresentam um perfil cromatográfico bastante semelhante, o que significa que os produtos formados (hidrocarbonetos) a partir do palmiste e palmiste hidrolisado são bem similares. Assim como aconteceu com a oleína e a oleína previamente hidrolisada. De forma geral, observa-se que os perfis de biohidrocarbonetos formados são coerentes com a composição das respectivas matérias-primas usadas. A análise semi-quantitativa dos hidrocarbonetos obtidos está apresentada na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Composição estimada (% m/m) de hidrocarbonetos presentes nas amostras de biohidrocarbonetos obtidos por HDO para os materiais graxos de palma

Hidrocarbonetos formados	Pd/C- PGPH1 (%)	Pd/C- PGPH2 (%)	Pd/C- PGPH3 (%)	Pd/C- PGP1 (%)	Pd/C- PGP2 (%)	Pd/C- POOH1 (%)	Pd/C- POO1 (%)
Heptano	0,6	0,7	0,8	0,7	0,9	-	-
Nonano	1,0	1,4	1,3	1,1	1,3	-	-
Undecano	28,1	27,5	35,0	24,5	25,6	-	-
Dodecano	41,5	50,0	1,9	35,1	30,6	27,5	31,4
Tridecano	9,7	7,8	15,4	10,6	10,2	-	0,4
Tetradecano	0,4	-	-	-	-	0,6	-
Pentadecano	9,3	6,7	11,4	7,7	7,5	23,3	24,3
Hexadecano	-	-	-	-	-	-	0,4
Heptadecano	9,4	5,9	34,2	20,3	23,9	47,4	43
Octadecano	-	-	-	-	-	-	-
Nonadecano	-	-	-	-	-	1,1	-

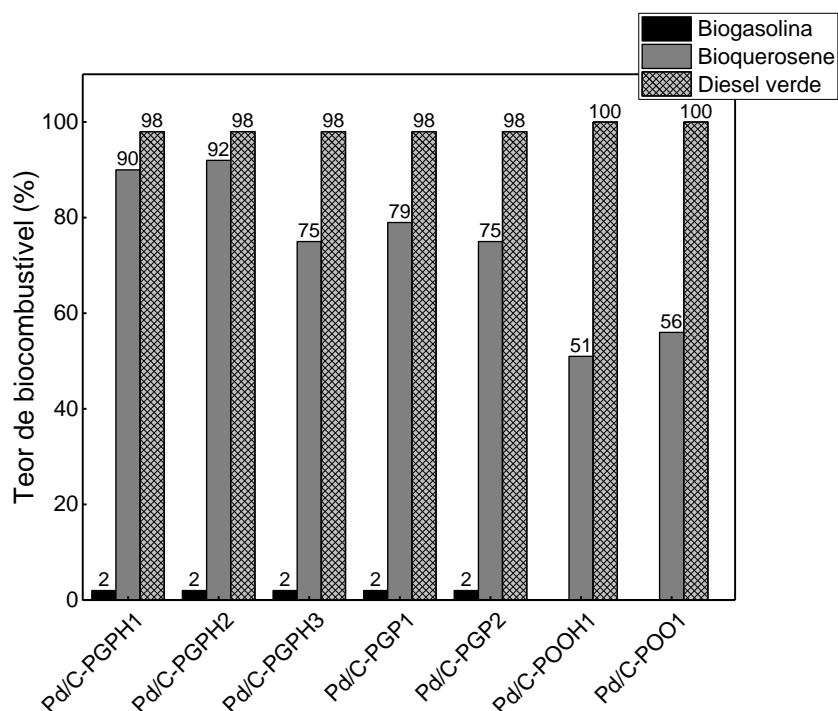
Conforme pode ser observado na Tabela 5.3, há um grande percentual de hidrocarbonetos de cadeias curtas, menores ou iguais a 15 átomos de carbono. Em todas as amostras, com exceção do produto Pd/C-PGPH3 foi observada uma quantidade significativa de C12, dodecano, que em parte, pode ser explicada pela grande quantidade de dodecano adicionado ao meio reacional para evitar a desativação do catalisador [102]. No caso do produto Pd/C-PGPH3, o dodecano não foi adicionado. Entretanto, as amostras oriundas da hidrodessoxigenação dos matérias graxos, previamente hidrolisados ou não, possuem um percentual de C12 maior que o adicionado, que foi em torno de 25%. Desta forma, acredita-se que as grandes quantidades de dodecano encontradas nos produtos Pd/C-PGPH1, Pd/C-

PGPH2, Pd/C-PGP1, Pd/C-PGP2, Pd/C-POOH1 e Pd/C-POO1, e a presença de uma pequena quantidade de dodecano na amostra Pd/C-PGPH3, onde não foi adicionado este solvente, indicam a ocorrência, de reações de desidratação, conforme apresentado na Eq.7.

Os produtos oriundos da hidrodessoxigenação da gordura do palmiste (*GP*), da oleína de palma (*OO*) e de seus respectivos ácidos graxos contêm uma quantidade considerável de undecano, tridecano, pentadecano e heptadecano, inexistentes nas matérias-primas, que apresentam em sua composição apenas ácidos graxos com número pares de carbono. A presença de hidrocarbonetos com números ímpares de carbono está associada aos mecanismos de descarboxilação e/ou decarbonilação, que produzem hidrocarbonetos com um carbono a menos que o ácido graxo de partida, conforme as Equações 4 e 6.

Assim, pode-se dizer que os mecanismos de descarboxilação e/ou decarbonilação foram preferidos ao mecanismo de desidratação, porque foram formados majoritariamente produtos com números ímpares de átomos de carbono.

A partir da destilação dos produtos obtidos através do processo de hidrodessoxigenação é possível se obter biogasolina, 5 a 10 átomos de carbono, bioquerosene de aviação, 9 a 15 átomos de carbono, e diesel verde, de 10 a 25 átomos de carbono [40]. As proporções aproximadas, teóricas, destes biocombustíveis obtidas a partir dos resultados da análise cromatográfica e da segregação dos constituintes por tamanho das cadeias nas diferentes faixas de combustíveis foram calculadas para cada produto de hidrodessoxigenação e são apresentadas na Figura 5.6.



**Figura 5.6.** Percentual teórico de biocombustíveis passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de hidrodesoxigenação obtidos pela análise de GC-MS.

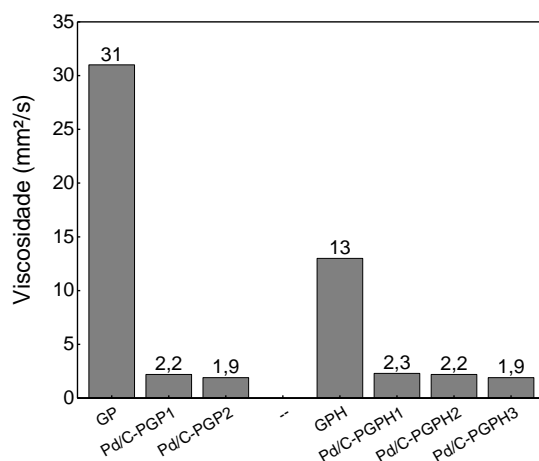
Conforme pode ser observado na Figura 5.6, os produtos passíveis de serem obtidos a partir da hidrodesoxigenação do palmiste possui um grande potencial para a produção de bioquerosene de aviação, com uma média 74% de hidrocarbonetos de 9 a 15 átomos de carbono, e diesel verde, em que cerca de 99% da composição de hidrocarbonetos presentes nestes produtos se encontram entre 10 e 25 átomos de carbono [40].

O teor de nafta baixo produzido indica que não houve craqueamento térmico do material graxo usado.

### 5.2.5- Análise Viscosimétrica

Ao término das reações de hidrodesoxigenação, HDO, observou-se uma visível redução na viscosidade dos produtos. Vale ressaltar que os materiais graxos de partida são bastante viscosos, sendo a gordura do palmiste sólida à temperatura ambiente, por serem muito saturados. Essa redução da viscosidade é função da retirada de grupos oxigenados com

consequente redução de interações intermoleculares. Além disto, a redução da massa molar média também causou a redução da viscosidade, que é uma medida indireta da dificuldade de escoamento de um fluido. Os resultados das medidas de viscosidade a 40 °C estão apresentados na Figura 5.7.



**Figura 5.7.** Viscosidades das matérias-primas e dos respectivos produtos de HDO.

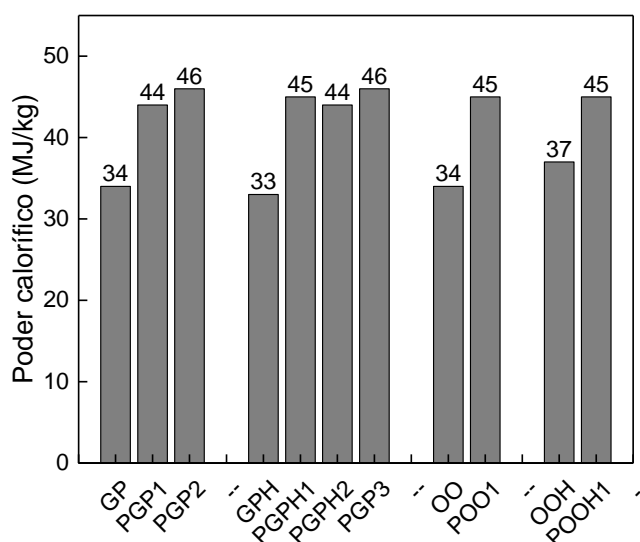
Como pode ser observado na Figura 5.7, as viscosidades dos produtos de HDO caíram cerca de 15 vezes em relação a gordura do palmiste e 6 vezes em relação a gordura do palmiste, previamente hidrolisada. Este resultado era esperado, uma vez que, se houve a retirada de oxigênio, na forma de CO ou CO<sub>2</sub>, facilitou-se o deslizamento de uma cadeia sobre a outra, reduzindo assim a viscosidade dos produtos. A viscosidade das amostras Pd/C-POO1 e Pd/C-POOH1 não foram medidas por não haver quantidade suficiente de amostra para análise. Este parâmetro é um bom indicativo da eficiência do processo de desoxigenação.

## 5.2.6- Poder Calorífico

O calor de combustão, ou poder calorífico, é uma propriedade muito importante para aferir a quantidade de energia liberada na queima do combustível e que será transformada em energia mecânica, responsável por impulsionar os motores [40,126].

Vale lembrar que o poder calorífico é maior para moléculas com menores teores de oxigênio, com maiores cadeias carbônicas e com menor padrão de insaturação [127].

A Figura 5.8 mostra os valores do poder calorífico inferior, PCI, dos reagentes e seus respectivos produtos do processo de HDO.



**Figura 5.8.** Poder calorífico inferior dos materiais graxos e seus respectivos produtos.

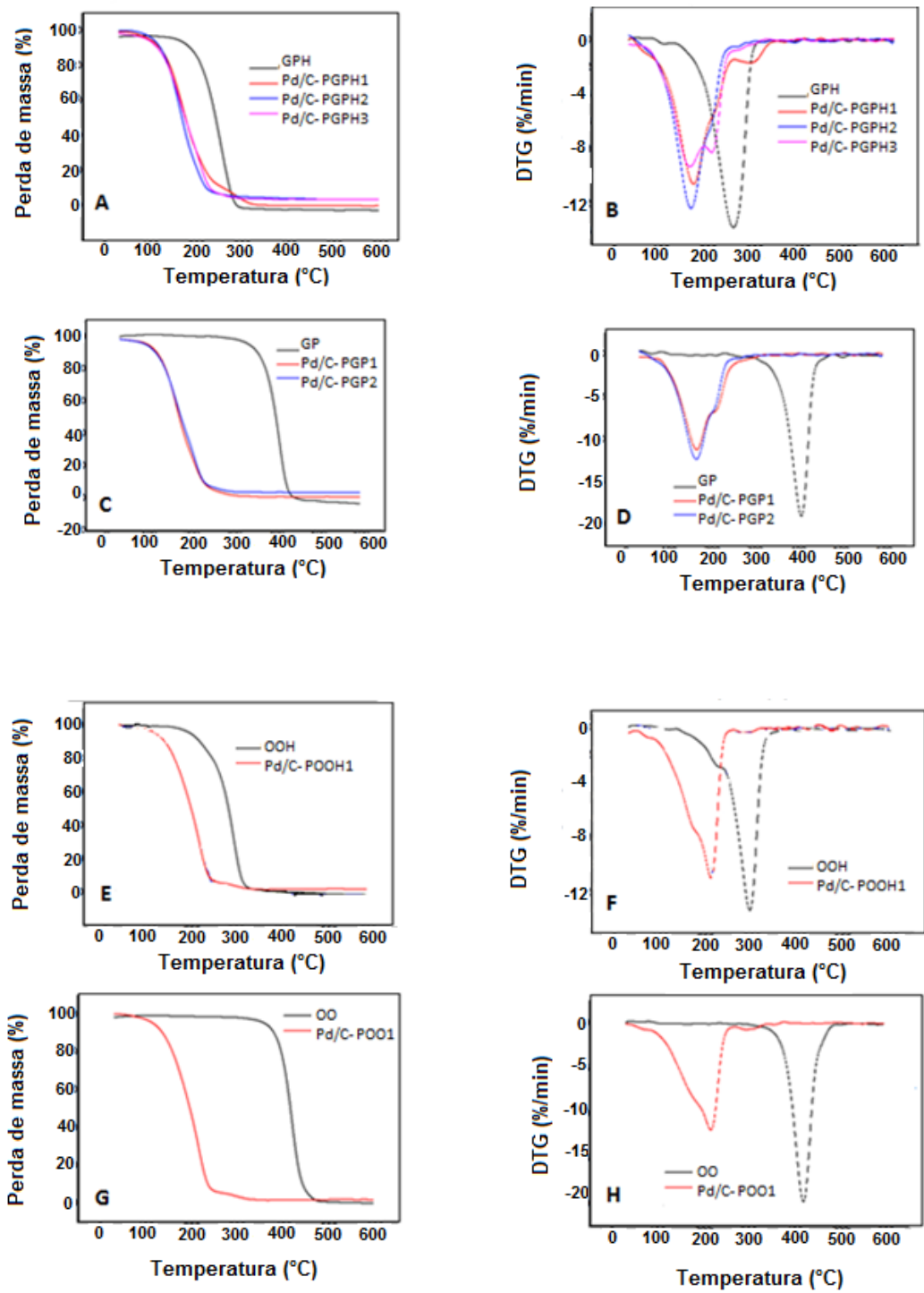
Os resultados de calor de combustão encontrados para os produtos do processo de HDO estão coerentes com os apresentados na literatura para hidrocarbonetos lineares na faixa de destilação do diesel [22]. Além disso, é possível observar que os produtos apresentaram poder calorífico cerca de 34% maior que os dos materiais de partida, devido ao menor padrão de oxidação.

### **5.2.7- Análise Térmica**

Os dados de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial foram usados para aferir a estabilidade térmica, volatilidade e propriedades a frio dos produtos da hidrodessoxigenação.

As curvas termogravimétricas em atmosfera inerte, assim como suas derivadas, estão apresentadas na Figura 5.9.





**Figura 5.9.** Curvas termogravimétricas dos produtos resultantes do processo de HDO e suas matérias graxas de origem; sendo (A) TG e (B) DTG do Palmiste hidrolisado, GPH, (C) TG e (D) DTG do Palmiste, GP, (E) TG e (F) DTG Da oleína hidrolisada, OOH, (G) TG e (H) DTG da oleína, OO; e de seus respectivos produtos de HDO.

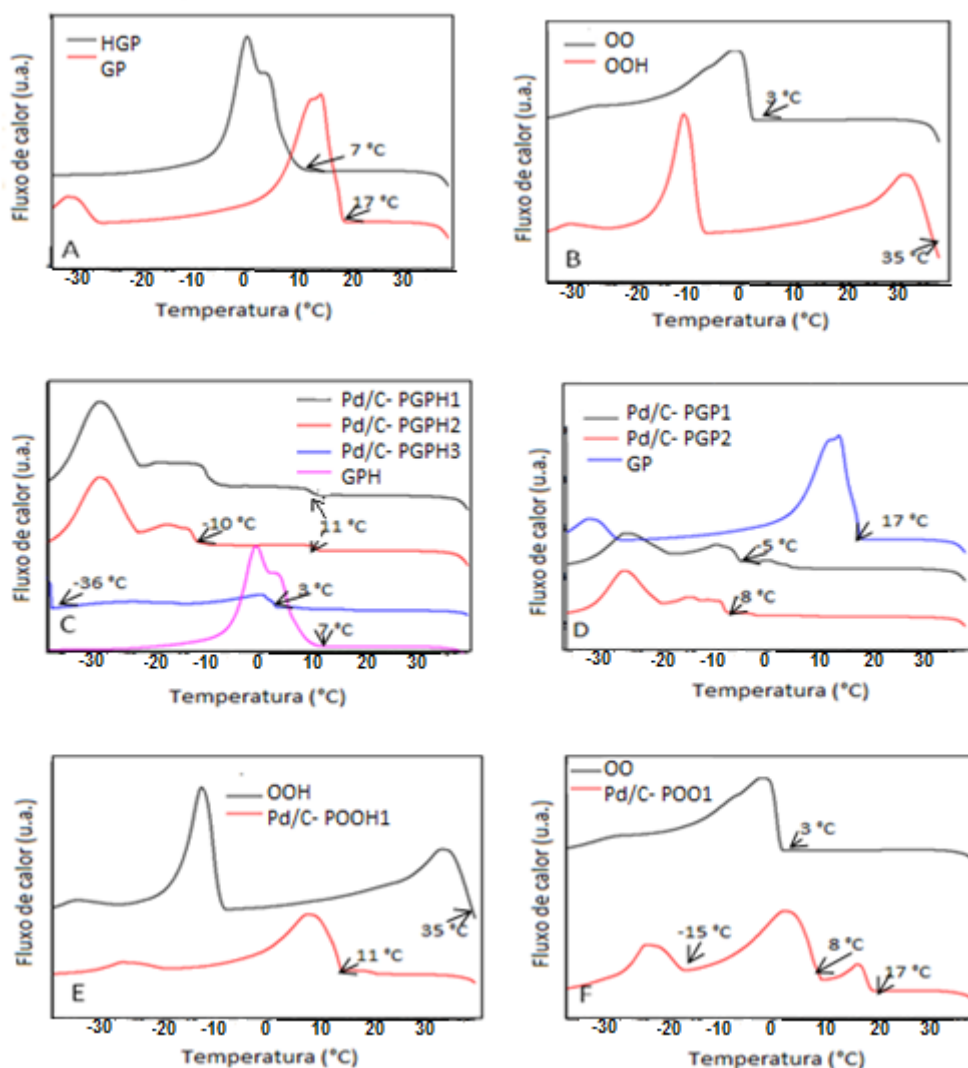
As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 5.9 mostram que os produtos do hidrocessamento tiveram perdas de massa em temperaturas consideravelmente menores que suas respectivas matérias-primas. Nota-se, também, uma grande diferença entre as temperaturas de volatilização/degradação máximas para a gordura de palmiste (400 °C) e a gordura de palmiste hidrolisada (250 °C), composta basicamente por ácidos graxos. Isto acontece porque, em moléculas de uma mesma função química, a volatilidade das substâncias diminui com o tamanho da cadeia carbônica, bem como com as interações intermoleculares [128]. Como os ácidos graxos são, em média, três vezes menores que seus triglicerídeos correspondentes, eles se volatilizam em temperaturas mais baixas. Como os hidrocarbonetos não possuem grupos oxigenados, são mais voláteis que os ácidos graxos livres de origem, com temperatura de degradação/ volatilização máxima de 150 °C. O mesmo comportamento é observado para a oleína de palma em relação à oleína de palma previamente hidrolisada.

A redução de volatilidade é muito relevante para se levar a uma queima mais completa, inclusive permitindo que se atenda aos parâmetros de destilação do combustível [126].

É importante destacar que quanto maior a temperatura de degradação de um combustível maior será a quantidade de resíduos gerados, o que pode trazer danos aos motores, além de poluir o meio ambiente [40].

A faixa larga de temperaturas de degradação observada em todos os produtos, Figura 5.9, indica eventos sobrepostos devido à presença de inúmeras cadeias moleculares de tamanhos diferentes, o que é adequado para um combustível. Os compostos mais leves contribuem para garantir a partida a frio, já os intermediários e pesados garantem o bom desempenho do motor em alta rotação [126].

As curvas DSC são muito úteis para determinar as temperaturas de fusão/cristalização de um produto. Neste estudo, as determinações das temperaturas de solidificação são de suma importância, uma vez que os biohidrocarbonetos formados neste processo poderão ser usados como combustíveis, que por sua vez deverão permanecer líquidos a baixas temperaturas, em regiões frias [78,79]. As curvas DSC estão apresentadas na Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Curvas DSC da (A) gordura de palmiste hidrolisado e seus produtos de hidroprocessamento e (B) da gordura de palmiste e de seus produtos de e seu produto de HDO.

A gordura de palmiste apresentou uma  $T_{on\ set}$  do pico de cristalização de 17 °C, referente à sua temperatura de congelamento (Fig. 5.10B). Já o palmiste hidrolisado, *GPH*, apresentou

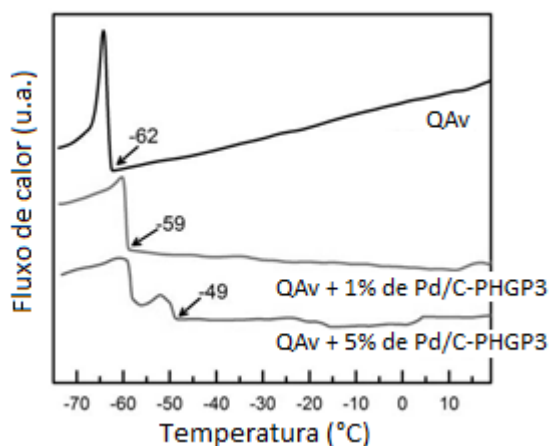
uma temperatura de congelamento menor, em torno de 7 °C, conforme observa-se na Figura 5.10A. Este fato pode ser explicado pela diferença no tamanho da cadeia, pois entende-se que o aumento da cadeia carbônica tende a elevar a temperatura de congelamento [37]. Por outro lado, a oleína de palma apresentou um comportamento inverso, cuja temperatura de cristalização foi de 3 °C, enquanto a oleína previamente hidrolisada apresentou temperatura de congelamento mais elevada, 35 °C. Neste caso, o tamanho médio da cadeia é próximo de 18 átomos de carbono, que já é maior que o do palmiste, em torno de 12. Para moléculas saturadas com 18 átomos de carbono têm-se temperaturas de solidificação maiores.

As curvas apresentadas na Figura 5.10 também mostram que os produtos do hidrotreatamento oriundos do palmiste hidrolisado (C) e palmiste (D) possuem picos mais pronunciados a temperaturas mais baixas que os de suas respectivas matérias-primas, assim como acontece com a oleína (D) e a oleína previamente hidrolisada (E). No processo de hidrodessoxigenação catalisada pelo Pd/C, além da desoxigenação, ocorre também à saturação das cadeias carbônicas, devido a presença do H<sub>2</sub> [17]. Assim, todos os produtos do processo de HDO utilizando o Pd/C são compostos saturados, e neste caso o ponto de congelamento será determinado principalmente pelo tamanho das cadeias carbônicas presentes em cada produto.

Na Figura 5.10, observa-se também pequenos picos em todos os produtos de HDO, cujas temperaturas de congelamento estão entre 11 e -4 °C, que devem estar relacionados a vestígios da gordura de palmiste não hidrolisada e não reagida, indicando a necessidade de purificação. Desprezando-se estas impurezas, pode-se constatar que os hidrocarbonetos têm temperatura de congelamento em torno de -11 °C, com exceção da amostra Pd/C-PGPH3, com conversão de 96 %, que apresentou temperatura de congelamento inferior a -35 °C. Estas temperaturas ainda são muito elevadas para o querosene de aviação,

requerendo uma etapa de isomerização para reduzir este parâmetro, mas são muito interessantes para o diesel “*drop in*” para uso em países de clima frio.

A Figura 5.11 mostra o comportamento das misturas de 1 e 5% do produto Pd/C-PGPH2 com o querosene de aviação comercial.

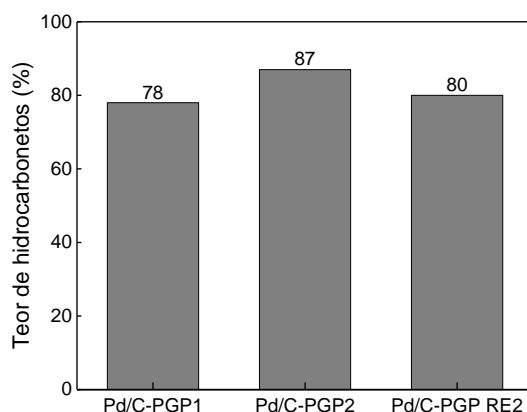


**Figura 5.11.** Curvas DSC do querosene de aviação comercial e de suas misturas de 1 e 5% com o produto Pd/C-PGPH2.

O querosene de aviação comercial (Petrobrás) apresentou uma  $T_{on\_set}$  do pico de cristalização de -62 °C, referente a sua temperatura de congelamento (Fig. 5.11). Já suas misturas de 1 e 5% (v/v) apresentaram temperaturas de congelamento de -59 °C e -49 °C, respectivamente. Estes valores mostram que misturas de até 5% de produtos obtidos a partir da desoxigenação dos materiais graxos da palma podem ser adicionadas ao querosene de aviação comercial sem perdas significativas nas propriedades a frio do combustível, uma vez que a temperatura de congelamento máxima permitida para o querosene de aviação A é de -47 °C segundo a metodologia descrita na ASTM D1655-15 [129]. Acredita-se que com a purificação, estas temperaturas ficarão ainda menores, o que é desejado.

### 5.3- Teste de desativação do catalisador Pd/C

O catalisador utilizado neste trabalho foi testado para avaliar a sua desativação após a primeira reação de HDO. O Pd/C usado foi tratado para remover o coque como descrito na seção 3.2.5.1, e foi testado novamente produzindo a amostra Pd/C- PGPRE2. Os rendimentos para este produto e para aqueles produtos que utilizam o Pd/C novo (Pd/C-PGP1 e Pd/C-PGP2) estão apresentados na Figura 5.12. Os resultados obtidos para o Pd/C-PGP RE2 foram similares aos demais, o que indica a eficiência do tratamento. Além disso, a mesma reação foi realizada com o catalisador Pd/C utilizado sem este pré-tratamento e o rendimento foi de apenas 52%. Este resultado confirmou que este catalisador foi desativado pela formação de coque durante a reação, e deve ser tratado termicamente antes da sua reutilização. Como se trata de um catalisador de elevado custo, esta etapa é relevante.



**Figura 5.12.** Teor de hidrocarbonetos obtidos pelo processo de HDO para a amostra Pd/C-PGP RE2 com Pd/C usado, e para as amostras Pd/C-PGP1 e Pd/C-PGP2 com Pd/C novo.

### 5.3- CONCLUSÕES

O processo de HDO catalisado com Pd/C se mostrou eficiente para sintetizar o diesel verde a partir da gordura do palmiste, da gordura do palmiste hidrolisada, da oleína de palma e da oleína de palma previamente hidrolisada com elevadas conversões. Além disso, as condições de síntese usadas neste estudo, 300 °C, 10 bar de H<sub>2</sub>, 5 h de reação e 5% de catalisador, foram mais brandas que as relatadas na literatura.

Os mecanismos de descarboxilação e/ou descarbonilação foram majoritários em relação ao mecanismo de desidratação para a desoxigenação para todas as matérias-primas utilizadas, pois houve predominância de hidrocarbonetos com número ímpar de carbonos.

Os hidrocarbonetos produzidos através do processo de hidrodessoxigenação apresentaram temperaturas de congelamento de aproximadamente -11 °C, bem inferiores aos das matérias-primas, o que amplia a utilização destes biohidrocarbonetos em misturas com o diesel e, possivelmente, o querosene de aviação. Os biohidrocarbonetos apresentaram viscosidade média de 2,2 mm<sup>2</sup>/s e poder calorífico médio de 44 MJ/kg.

O palmiste e a oleína de palma e mostraram adequados para a produção de combustíveis “drop-in” sem a necessidade do processo de hidrólise prévia, com conversão de 87% para o palmiste e 97% para oleína.

O processo utilizado neste trabalho produziu cerca de 74% de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação e 99% da composição de hidrocarbonetos na faixa de composição do diesel. Este fato torna estes produtos promissores para serem usados como biocombustíveis “drop-in”, mediante a etapa de destilação e/ou isomerização no caso do combustível de aviação. No entanto, misturas com até 5% (v/v) do produto desoxigenado no querosene comercial podem ser utilizadas sem grandes prejuízos às propriedades a frio do combustível final.

O catalisador Pd/C sofre desativação após o processo de hidrodessoxigenação, devido à formação de coque, porém um prévio tratamento térmico pode ativá-lo novamente deixando-o apto para novas reações de desoxigenação, com rendimento equivalente ao do catalisador novo.

Neste trabalho, foram utilizados tanto a gordura do palmiste e a oleína de palma quanto seus respectivos ácidos graxos, obtidos por hidrólise, tendo todos apresentado rendimentos elevados. Acredita-se que, óleos de elevada acidez, bem mais baratos, também possam ser utilizados nos processos de hidrodessoxigenação, sem prejuízos ao processo.

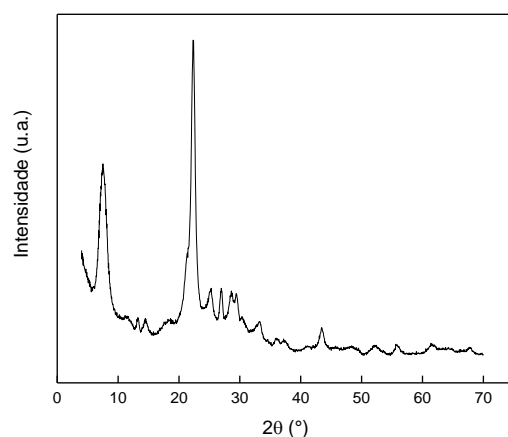


## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO- Desoxigenação e isomerização simultâneas do óleo de palmiste e da eoleína de palma para produção de diesel verde e bioquerosene usando o catalisador HBeta (zeólita beta)**

Este capítulo descreve a obtenção de biohidrocarbonetos na faixa de destilação da gasolina, diesel e do querosene de aviação a partir de diferentes matérias-primas (palmiste, óleo da amêndoa da palma, e oleína de palma) usado o catalisador zeólita beta, segundo às condições experimentais descritas no item 3.2.5.2 desta tese. Vale ressaltar que existem pouquíssimos trabalhos na literatura utilizando zeólita como catalisador sem a dopagem prévia com metais e os poucos trabalhos existentes não contemplam o uso dos óleos de palma e as condições relativamente brandas de síntese. Para que o catalisador apresentasse maior atividade, este foi tratado por 15h a 550 °C.

### **6.1- CARACTERIZAÇÃO DA HBETA**

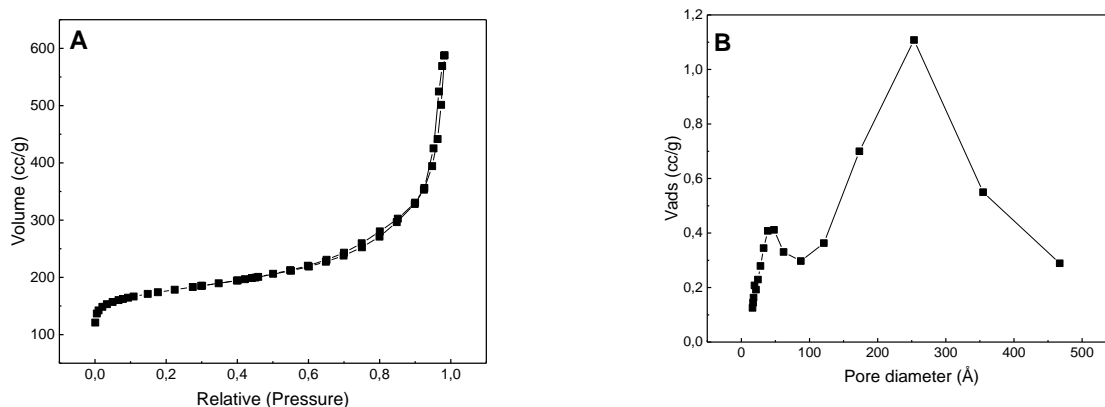
O catalisador zeólita beta foi caracterizado após tratamento térmico por difração de raios X, adsorção de gases e TPD. O difratograma do catalisador HBeta, após 15h de calcinação, está apresentado na Fig. 6.1.



**Figura 6.1.** Difratoograma de raios X para as amostras de zeólita beta após o tratamento térmico por 15h a 550°C em atmosfera oxidante.

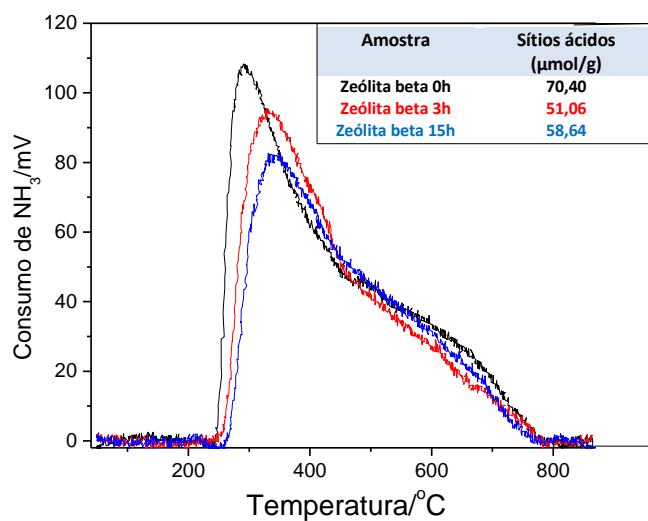
Observa-se no difratograma picos típicos da zeólita beta, nas regiões em torno de 7° e 23°, conforme descrito na literatura [99], com alta cristalinidade como esperado para estes materiais [98,99,130,131].

Após a calcinação por 15h a 550°C, o catalisador HBeta apresentou uma área específica de 657 m<sup>2</sup>/g, calculada segundo o método BET, indicando que o material não sofreu sinterização significativa após o tratamento térmico, uma vez que a área específica informada pelo fabricante antes da calcinação era de 680 m<sup>2</sup>/g . A grande adsorção de nitrogênio em baixas pressões, inferiores a  $p/p_0 = 0,2$ , sugere a presença de microporos, conforme apresentado na Fig. 6.2A, comportamento esperado para as zeólitas tipo beta [131,132]. Em regiões de altas pressões relativas, superiores a 0,9, observa-se a adsorção interparticular, conforme já estudado por Aguado *et al.* [131], além disso, observa-se uma fina histerese, indicando a presença de poucos mesoporos. Através da metodologia BJH, observa-se uma estreita região de mesoporos, centrada em 4 nm, e uma larga região de poros interpartículas, centrada em 25 nm, conforme pode ser observado na Figura 6.2B [130].



**Figura 6.2.** (A) Isotermas de adsorção e dessorção e (B) distribuição do tamanho médio de poros para o catalisador HBeta calcinado por 15h a 550 °C.

Análises de temperatura programada de dessorção, TPD, usando o gás amônia foram realizadas para a zeólita beta, na forma comercial, e após 3h e 15h de calcinação visando avaliar a força de seus sítios ácidos. As curvas de dessorção estão apresentadas na Figura 6.3.



**Figura 6.3.** Curvas TPD para a zeólita beta após 0, 3 e 15 horas de calcinação.

A zeólita beta, antes do tratamento térmico, apresentou maior número de sítios ácidos que as versões calcinadas. Porém, estes sítios são mais fracos que nos outros casos, pois a zeólita beta comercial possui o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) como íon de compensação e após o processo de calcinação acredita-se que haja a liberação de amônia, conforme a Eq. 16:



Assim, após o tratamento térmico, o cátion de compensação passaria a ser o  $\text{H}^+$ , que possui uma força ácida maior que o íon amônio [133]. Como a quantidade de sítios ácidos aumenta com o aumento do tempo de calcinação, passando de  $51,1 \mu\text{mol/g}$ , após 3h, para  $58,7 \mu\text{mol/g}$ , após 15h a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , é esperado que este catalisador seja mais ativo após longos períodos de calcinação. Este fato justifica a necessidade da calcinação por 15h, para garantir sua atividade nas reações de desoxigenação.

Vale ressaltar que reações preliminares foram feitas em nosso grupo de pesquisas usando-se tempos de 3h de tratamento térmico da zeólita beta, levando a baixos rendimentos das reações de desoxigenação, o que nos estimulou a buscar condições mais drásticas de tratamento deste catalisador. Os resultados apresentados na Figura 6.3 justificam esta menor eficiência.

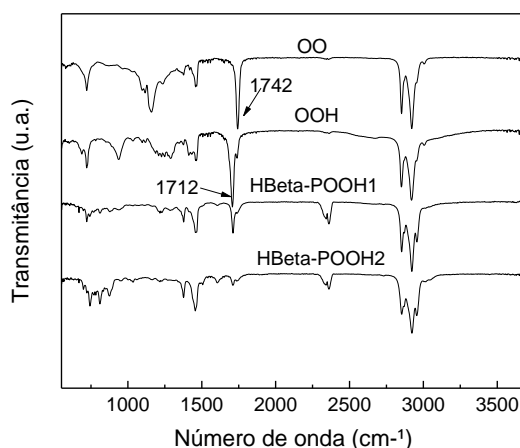
## 6.2- OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

As reações de desoxigenação foram feitas em reator Parr, em atmosfera de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , com pressões de 10 bar e apenas purga de  $\text{N}_2$ , temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , teor de catalisador de 15 % em relação a massa do material graxo, agitação e tempo reacional de 5 a 12h, conforme descrito no item 3.2.5.2.

Os produtos obtidos foram caracterizados por infravermelho, GC/MS, análise térmica e DSC, conforme os procedimentos experimentais descritos nos itens 3.2.7.1, 3.2.7.4 e 3.2.7.7.

### 6.2.1- Análise por Infravermelho (FTIR)

A Figura 6.4 mostra os espectros na região do infravermelho da oleína e dos produtos da oleína previamente hidrolisada e seus produtos de desoxigenação/isomerização HBeta-POOH1 e HBeta-POOH2, obtidos a partir da oleína de palma previamente hidrolisada. Observou-se a redução da intensidade das bandas em 1742 e/ou 1712  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do estiramento C=O de ésteres, predominantes nos triglicérides e nos ácidos carboxílicos, respectivamente.



**Figura 6.4.** Espectros de transmitância obtidos na região do infravermelho da oleína, oleína previamente hidrolisada e os produtos da desoxigenação/isomerização HBeta-POOH1 e HBeta-POOH2.

Como os hidrocarbonetos possuem apenas ligações do tipo C-C e C-H, as significativas diminuições nas intensidades das bandas referentes à carbonila indicam que houve a desoxigenação da matéria graxa. Pelos espectros de infravermelho, a amostra HBeta-POOH2 apresentou maior eficiência na desoxigenação com sinal menos intenso em 1710

cm<sup>-1</sup> que a amostra PHOO1. A banda em torno de 2300 cm<sup>-1</sup> está associada à adsorção do CO<sub>2</sub> presente no ambiente, como contaminação em HBeta-POOH1 e HBeta-POOH2.

A eficiência da desoxigenação dos materiais graxos foi avaliada através de uso de curvas analíticas, construídas especialmente para este trabalho, baseando em uma adaptação da norma europeia EN 14078, conforme descrito no item 3.2.7.1 da parte experimental. As equações das curvas analíticas obtidas por espectroscopia de infravermelho para cada matéria graxa, os respectivos coeficientes de correlação linear (R<sup>2</sup>), e os resultados referentes às amostras de validação são mostrados na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1.** Equações referentes às curvas analíticas obtidas por FTIR, coeficientes de correlação linear (R<sup>2</sup>) e resultados das amostras de validação usadas para dosagem do teor de hidrocarbonetos nos produtos de reação de desoxigenação

Matéria-Prima	Equação da curva <i>A</i> = absorbância; <i>HC</i> = percentual de hidrocarbonetos)	R <sup>2</sup>	Teor de Hidrocarbonetos nas Amostras de Validação		
			% Real	% Calculado por FTIR	Desvio (%)
HPF	$A = 0,703 - 0,007 HC$	0,998	94,6	95,6	1
PF	$A=0,408 - 0,004 HC$	0,994	84,8	89,8	6
OO	$A=0,335 - 0,334 HC$	0,995	84,8	87,6	3
C18:1	$A=0,512 - 0,005 HC$	0,998	84,4	87,7	4

Os desvios dos teores de hidrocarbonetos encontrados por FTIR em relação ao valor real de hidrocarbonetos (calculado a partir das massas medidas para cada componente da mistura), nas amostras de validação foram sempre inferiores a 6% em massa, mostrando que as respostas obtidas pela metodologia desenvolvida para este trabalho são satisfatórias para estimar o teor de hidrocarbonetos gerados nas reações de desoxigenação. Estes resultados são muito relevantes pois permitem fazer o monitoramento das reações de desoxigenação usando técnica rápida, simples, de baixo custo e portátil.

Os teores de hidrocarbonetos obtidos por análise de infravermelho, assim como as condições experimentais, para todos os produtos das reações com o catalisador HBeta estão apresentados na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2.** Teores de hidrocarbonetos, obtidos por IV, e percentuais de produtos líquidos e gasosos para as amostras obtidas usando o catalisador Hbeta, a uma pressão inicial de 10 bar

Amostra	Matéria-prima	Gás Usado	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% m/m Hidrocarbonetos (IV)
HBeta-PGPH1	Palmiste Hidrolisada	H <sub>2</sub>	5	350	26
HBeta-PGPH2	Palmiste Hidrolisada	H <sub>2</sub>	7	350	58
HBeta-PGP1	Palmiste	H <sub>2</sub>	5	350	80
HBeta-PGP2	Palmiste	H <sub>2</sub>	7	350	76
HBeta-PGP3	Palmiste	N <sub>2</sub>	5	350	82
HBeta-PGP4	Palmiste	Purga de N <sub>2</sub>	5	350	54
HBeta-POOH1	Oleína Hidrolisada	H <sub>2</sub>	5	350	80
HBeta-POOH2	Oleína Hidrolisada	H <sub>2</sub>	7	350	96
HBeta-POOH3	Oleína Hidrolisada	H <sub>2</sub>	8	350	80
HBeta-POOH4	Oleína Hidrolisada	H <sub>2</sub>	12	350	50
HBeta-POOH5	Oleína Hidrolisada	N <sub>2</sub>	7	350	99
HBeta-POO1	Oleína	H <sub>2</sub>	5	350	43

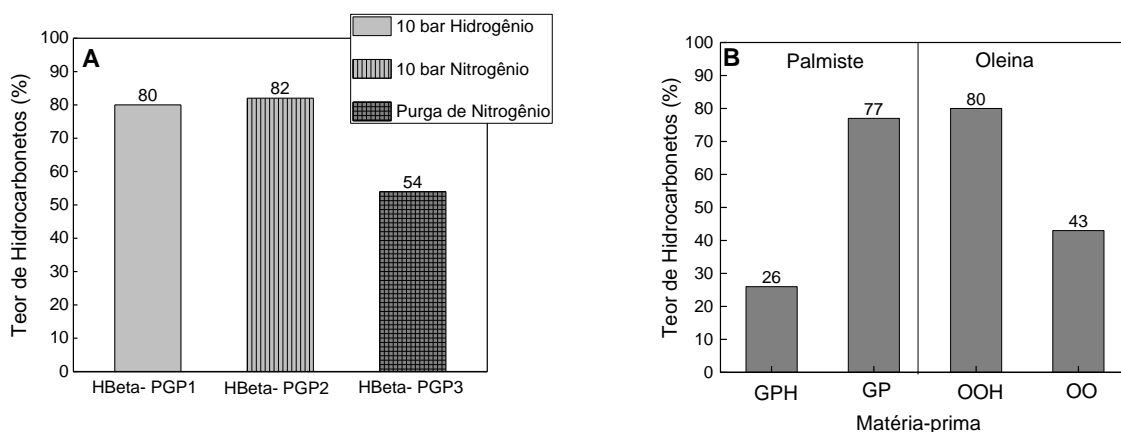
Observa-se que houve desoxigenação com elevado teor de biohidrocarbonetos para o palmiste e para a oleína hidrolisada, o que torna o catalisador Hbeta interessante para reações de desoxigenação de materiais graxos, mesmo a uma baixa pressão de 10 bar.

A literatura apresenta as zeólitas como suporte de catalisadores metálicos como Pt, Pd, Co, Ni, Mo ou combinação destes, sendo os metais responsáveis pela desoxigenação dos materiais graxos [17,18,26]. Liu *et al.* [68] obtiveram 80% de rendimento em hidrocarbonetos a partir do óleo de palma usando o catalisador Ni/SAPO11.

Neste trabalho o catalisador HBeta, após tratamento térmico adequado, apresentou atividade desoxigenante sem a presença de qualquer metal, o que implica em uma redução de custo do catalisador, sendo este aspecto de importância industrial. Twaiq *et al.* [96], usando o óleo de palma e o catalisador beta zeólita, tratado termicamente de forma similar a esta tese, obtiveram apenas 48% de conversão a hidrocarbonetos em um reator de fluxo contínuo. Segundo estes autores, a formação dos biohidrocarbonetos é atribuída a reações de craqueamento dos materiais graxos de origem.

O efeito do gás utilizado nas reações com o óleo de palmiste, em 5h de reação, 350 °C e 15% de catalisador foi analisado e é apresentado na Figura 6.5A.





**Figura 6.5.** (A) Teor de hidrocarbonetos das amostras advindas da gordura do palmiste, em 5h de reação, 350°C sob pressão de 10 bar (H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) e apenas purga de N<sub>2</sub> (pressão atmosférica); e (B) Percentual de hidrocarbonetos dos produtos produzidos com 15% de catalisador, 5h e 10 Bar de H<sub>2</sub> para diferentes matérias-primas.

Observa-se na Fig. 6.5A, que todos os produtos advindos do palmiste foram desoxigenados, com conversões a hidrocarbonetos entre 54 e 82% (m/m). Nota-se também que não houve diferença significativa nos rendimentos quando se usou pressão de 10 bar dos gases H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, com teores de hidrocarbonetos de 80 e 82% respectivamente, evidenciando que o uso do H<sub>2</sub> não influenciou positivamente na desoxigenação do palmiste, o que é extremamente positivo devido ao menor custo e não inflamabilidade do N<sub>2</sub>. No entanto, quando se utilizou apenas a purga de N<sub>2</sub> à pressão atmosférica, a conversão da gordura do palmiste em hidrocarbonetos diminuiu substancialmente, atingindo 54%, este fato evidencia a importância da pressão no processo para favorecer a conversão nas reações de desoxigenação, pois possibilita uma maior condensação dos reagentes na temperatura usada.

Na Figura 6.5B são apresentados os teores de hidrocarbonetos em reações realizadas utilizando 15% de catalisador por 5h e 10 bar de H<sub>2</sub>, para as diferentes matérias-primas. Ao se testar a necessidade de hidrólise da matéria-prima, observou-se que os produtos

oriundos da gordura de palmiste, *GP*, sem a hidrólise prévia apresentaram maiores teores de hidrocarbonetos (77%) que os produtos advindos da gordura de palmiste hidrolisada (26%), *GPH*.

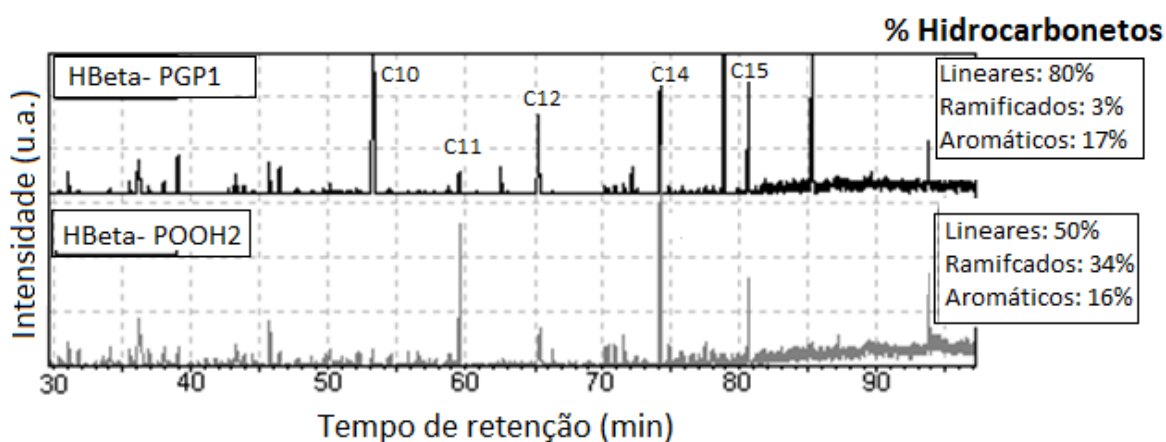
Comportamento oposto foi observado para gordura de palmiste, os produtos da oleína de palma previamente hidrolisada, *OOH*, apresentaram maiores teores de hidrocarbonetos que a oleína não hidrolisada, *OO*. Este fato pode estar relacionado à menor massa molar, menor viscosidade e conseqüentemente maior mobilidade dos ácidos graxos livres em reação aos triglicerídeos da oleína.

Os resultados obtidos também podem estar ligados aos diâmetros dos mesoporos da beta zeólita (4 e 25 nm). Lukic *et al.* [9] e Granados *et al.* [59] estimam que o tamanho da molécula de oleato de metila é de aproximadamente de 2,5 nm, assim, pode-se inferir que tamanho dos triglicerídeos seja de 2 a 3 vezes mais volumoso que este éster, ou seja, 5 a 7,5 nm de diâmetro. Neste contexto, moléculas muito grandes, como os triglicerídeos que compõem a oleína de palma, podem acessar apenas os poros de maiores diâmetros e os sítios externos, o que pode explicar a diminuição no rendimento da desoxigenação. Por outro lado, moléculas muito pequenas, como os ácidos graxos livres proveniente do palmiste, podem ficar retidos nos poros menores, sofrendo craqueamentos sucessivos ao invés da desoxigenação, o que reduziria a conversão em hidrocarbonetos. Outra explicação possível é que as moléculas menores poderiam não ser facilmente adsorvidas nos sítios catalíticos, o que também pode diminuir a eficiência da desoxigenação. Desta forma, os tamanhos intermediários são favorecidos neste processo, como se pode observar na Fig. 6.5B.

#### **6.2.5- Análise dos produtos por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de Massas – GC/MS**

Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia acoplada a espectroscopia de massas, GC/MS. Os produtos com os maiores teores de hidrocarbonetos, HBeta-PGP2,

advindo do palmiste (*GP*), e HBeta-POOH<sub>2</sub>, advindo da oleína hidrolisada (*OOH*), foram avaliados de forma semi-quantitativa, utilizando a porcentagem de área relativa de cada pico, e o perfil de hidrocarbonetos para cada matéria-prima, que estão apresentados na Figura 6.6.

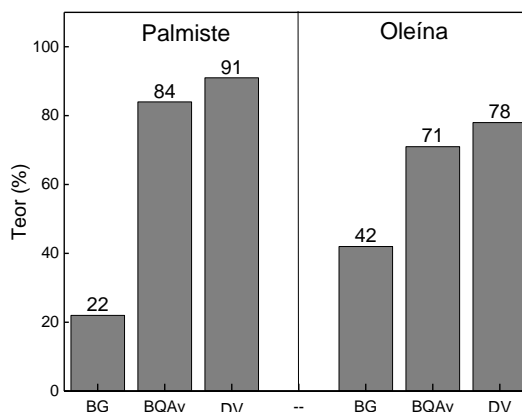


**Figura 6.6.** Cromatogramas total de íons para as amostras HBeta- PGP1 (80% hidrocarbóentos) e HBeta- POOH<sub>2</sub> (96% de hidrocarbonetos) com os respectivos teores aproximados de compostos lineares, ramificados, e aromáticos, obtidos por GCMS, para a gordura de palmiste, GP, e oleína de palma hidrolisada, OOH.

A Figura 6.6 mostra que houve predominância de hidrocarbonetos lineares para o produto obtido a partir do palmiste, cerca de 80%, bem como uma presença significativa de compostos aromáticos, aproximadamente 17%, e apenas de 3% de hidrocarbonetos ramificados. Por outro lado, quando se utilizou a oleína de palma hidrolisada, observou-se um aumento significativo de compostos ramificados, chegando a cerca de 34% para o produto oriundo da oleína de palma hidrolisada, o que é positivo pois os compostos ramificados contribuem para melhorar as propriedades a frio para uso como combustíveis [37]. O maior teor de hidrocarbonetos ramificados está diretamente ligado ao número de instaurações, sendo estes sítios importantes em reações de isomerização [134,135]. Este fato é mais relevante ainda por se conseguir, em um único estágio a desoxigenação e a isomerização dos materiais graxos.

A quantidade de compostos aromáticos foi similar, em torno de 16%, para as duas matérias-primas. Estes compostos podem contribuir negativamente por apresentar piores características de combustão, favorecendo a formação de fuligem e a radiação da chama [40]. No que tange a especificação dos querosenes alternativos, a ASTM 7566 limita o percentual de aromáticos totais máximo de 0,5 %m/m [76], bem mais baixo que o permitido para o querosene de aviação fóssil, que é de 26,5 %m/m [129]. Já os hidrocarbonetos parafínicos, lineares ou ramificados, são os mais desejáveis em termos de qualidade de combustão e propriedades a frio [126]. Estudos de fracionamento via destilação e/ou de hidrogenação podem permitir o ajuste deste parâmetro.

Com base na composição dos produtos obtidos através do processo de desoxigenação, usando o catalisador HBeta, é possível se obter hidrocarbonetos na faixa da biogasolina, 5 a 10 átomos de carbono, do bioquerosene de aviação, 9 a 15 átomos de carbono, e do diesel verde, de 10 a 25 átomos de carbono [40]. As proporções teóricas destes biocombustíveis para os produtos de desoxigenação que tiveram melhores conversões estão apresentadas na Figura 6.7, os cálculos foram feitos usando os dados obtidos pela análise por GC/MS.



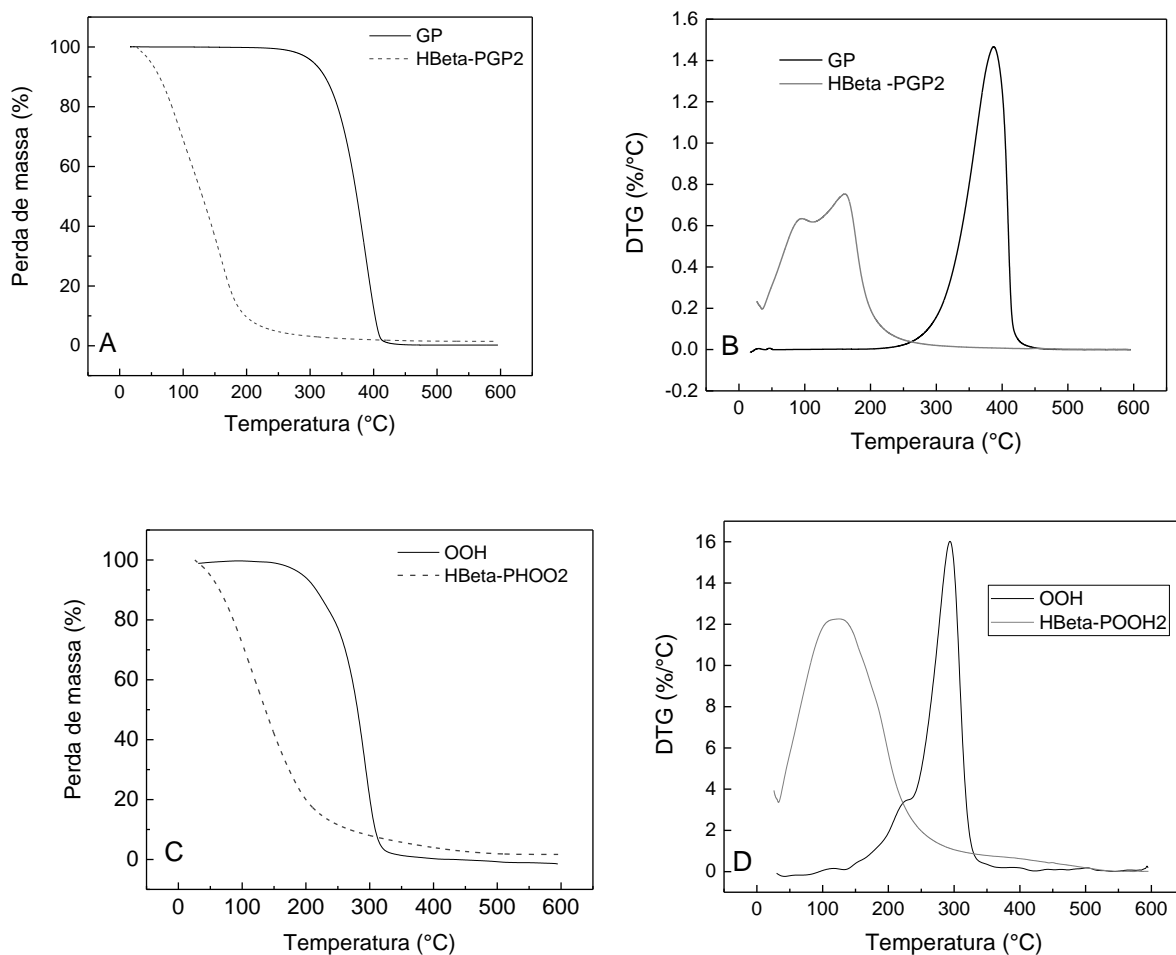
**Figura 6.7.** Percentual de biocombustíveis passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de desoxigenação usando o catalisador HBeta, sendo o BG a biogasolina, BQAv o bioquerosene de aviação e DV o diesel verde.

A Figura 6.7 mostra que os produtos passíveis de serem obtidos a partir da desoxigenação das matérias graxas estudadas possui um grande potencial para a produção de biocombustíveis. É importante notar que esta classificação se restringe apenas ao tamanho das cadeias carbônicas, desconsiderando as propriedades físico-químicas de cada combustível. Apesar da oleína de palma conter cadeias de ácidos graxos maiores que o palmiste, a formação dos compostos leves, como biogasolina e bioquerosene, podem ser explicada pelo alto teor de insaturados, Tabela 5.1, que são sítios de reativos capazes de produzir cadeias menores, através de reações de craqueamento [136]. Estes dados indicaram claramente que a isomerização e craqueamento ocorreram conjuntamente com a desoxigenação.

### 6.2.7-Análise Térmica

Dados da termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial foram usados para determinar a estabilidade térmica e as propriedades a frio dos biohidrocarbonetos sintetizados.

As curvas TG e suas derivadas (DTG) para os produtos obtidos usando o catalisador HBeta, que apresentaram maiores teores de hidrocarbonetos, são apresentados na Figura 6.8.

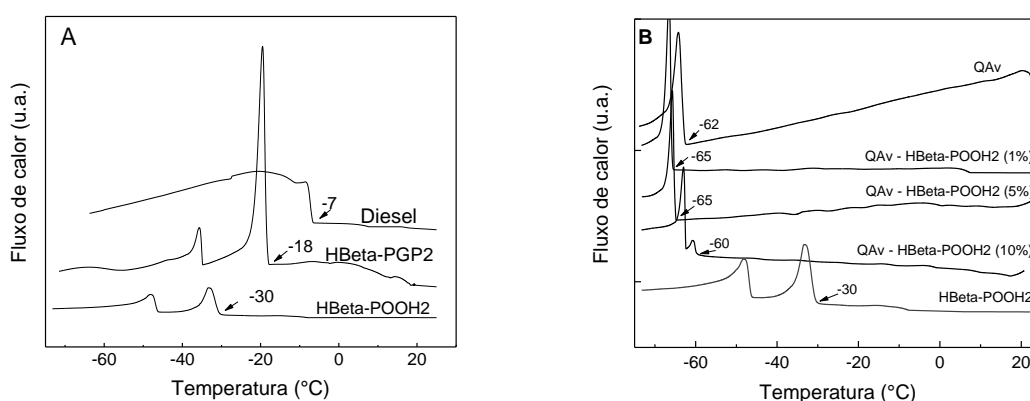


**Figura 6.8.** Curvas TGA e DTG para (A) e (B) palmistene e seu melhor produto; (C) e (D) oleína hidrolisada e seu melhor produto.

As curvas TG e DTG apresentadas na Figura 6.8 mostram que todos os produtos obtidos com o catalisador HBeta tiveram temperaturas máximas de evaporação inferiores às das matérias-primas de origem, o que era esperado por não haver fortes interações intermoleculares devido à ausência dos grupos oxigenados, presentes nos triglicerídeos e nos ácidos graxos livres. Os biohidrocarbonetos evaporaram em temperaturas inferiores a 200 °C, refletindo uma volatilidade adequada para ambos os casos.

Na Figura 6.8 (B) e (D), observa-se que o palmiste apresentou maior temperatura de degradação/evaporação (390 °C) se comparado com a oleína de palma hidrolisada (300 °C). Isto se justifica pelo fato do palmiste ser formado por cadeias carbônicas maiores (triglicerídeos), se comparadas às cadeias menores hidrolisadas da oleína. Os resultados mostram que os produtos formados apresentaram faixa de volatilidade similar, apesar de serem produzidos de precursores diferentes, confirmando a adequação para formulação de biocombustíveis.

As curvas DSC dos produtos que apresentaram maior eficiência na desoxigenação a partir da gordura de palmiste (HBeta-PGP2) e da oleína hidrolisada (HBeta-POOH2) como matérias-primas estão apresentadas na Figura 6.9A.



**Figura 6.9.** Curvas DSC (A) dos produtos oriundos do palmiste, e da oleína hidrolisada; e (B) do querosene de aviação, do produto HBeta-POOH2 e suas misturas em proporções de 1 a 10 % de HBeta-POOH2 com o querosene fóssil.

Observa-se na Figura 6.9A que os produtos oriundos da gordura de palmiste (HBeta-PGP2) e da oleína de palma previamente hidrolisada (HBeta-POOH2) tiveram baixas temperaturas de cristalização, com  $T_{\text{onset}}$  de -18 e -30 °C, respectivamente. A menor temperatura de congelamento do produto HBeta-POOH2 se deve a maior concentração de compostos

ramificados, cerca de 34 %m/m, que o produto HBeta-PGP2, com aproximadamente 3% m/m, além de cadeias menores. O aumento do teor de compostos ramificados dificulta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente, diminui a temperatura de congelamento [37]. O mesmo raciocínio pode ser levado em conta para os biocombustíveis derivados do palmiste (onde predomina C12 e C16) e derivados da oleína (com a predominância de C18) [78,79]. Observa-se também, na Figura 6.9A, que o diesel possui propriedades a frio piores que os produtos HBeta-PGP2 e HBeta-POOH2, o que os tornam especialmente interessantes para serem usados como diesel verde em regiões mais frias.

Apesar de estes produtos apresentarem temperaturas de congelamento baixas, o uso dos mesmos como combustível para aviação requer temperaturas de congelamento ainda menores, máxima de -40 °C, para os biocombustíveis de rota HEFA e Fischer-Tropsch [34]. Uma destilação poderá ser suficiente para ajustar este parâmetro e deverá ser investigada posteriormente. No entanto, estes produtos sem purificação em misturas, de até 10% m/m, com o querosene fóssil atendem o limite estabelecido pela resolução ASTM 7566 [34], que estipula o limite máximo da temperatura de congelamento de -47°C, conforme pode ser observado na Figura 6.9B. Neste caso, eles poderiam ser considerados uma espécie de diesel verde, também possível de ser misturado ao querosene como já considerado pela Boeing, maior produtora mundial de aviões [33,137,138].

### **6.3- CONCLUSÕES**

O catalisador HBeta, proveniente do tratamento térmico da beta zeólita, sem a presença de metais nobres, foi eficiente na desoxigenação da gordura de palmiste e do óleo de palma, com teores de hidrocarbonetos de até 80%, partindo do palmiste e 96% partindo da oleína de palma hidrolisada, a baixas pressões de hidrogênio (10 bar). Ao se usar nitrogênio, estes rendimentos passam para 82% e 99%, respectivamente, o que é extremamente relevante. A



eficiência da beta zeólita no processo está associada ao seu pré-tratamento de 15h o que aumenta a sua força ácida. O estudo mostrou que há uma maior seletividade na desoxigenação para moléculas não muito grandes e nem muito pequenas, o que está relacionado com a estrutura da beta zeólita.

Observou-se a ocorrência de produtos ramificados e aromáticos em consequência da isomerização simultânea à desoxigenação dos materiais graxos, com ganhos significativos nas propriedades a frio.

Os produtos obtidos via a desoxigenação catalisada pela HBeta tiveram temperaturas de congelamento baixas (-18 e -30 °C), resultados que favorecem o uso destes produtos como biocombustíveis aeronáuticos “*drop-in*”. Porém, o uso destes produtos como bioquerosene requer uma etapa adicional de destilação para separação da fração que atenda as especificações exigidas para este combustível. Entretanto, estes produtos na forma bruta podem ser usados em blendas com o querosene fóssil sem perdas significativas nas propriedades a frio.

O fato da beta zeólita não ter sido recoberta com metais e, mesmo assim apresentar bom desempenho para desoxigenação e isomerização em condições relativamente brandas, incluindo a atmosfera de nitrogênio ao invés do hidrogênio, sinalizam a viabilidade de uso industrial, com ganhos econômicos para este processo. O processo aqui apresentado é altamente interessante devido às condições amenas usadas e a eficiência elevada, sinalizando menores custos.

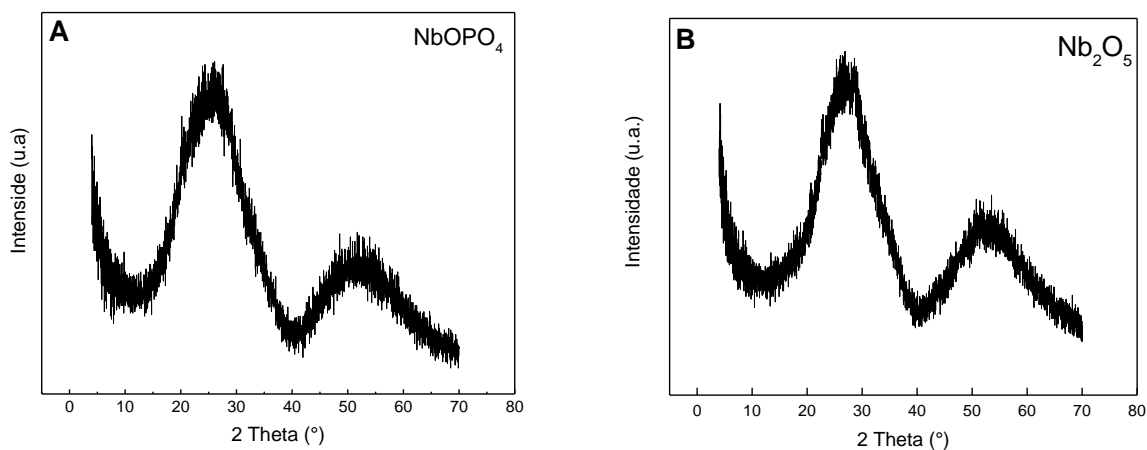
## **7 RESULTADOS E DISCUSSÃO - Produção de diesel verde e bioquerosene para aviação utilizando catalisadores de nióbio**

O nióbio é um metal raro no mundo, porém abundante no Brasil. Este metal é considerado fundamental para a indústria de alta tecnologia e sua demanda tem aumentado consideravelmente, entretanto o uso de compostos contendo este metal como catalisadores de desoxigenação ainda é pouco reportado na literatura. Neste capítulo foram estudados os catalisadores de nióbio cedidos pela empresa CBMM, ou seja, estudaram-se o óxido de nióbio e o fosfato de nióbio, após tratamentos térmicos específicos. Os procedimentos experimentais referentes a este capítulo estão apresentados no item 3.2.6.

### **7.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

Os catalisadores de nióbio testados (óxido e fosfato) foram analisados por difração de raios X, adsorção de gases e TPD de amônia.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{NbOPO}_4$ , tratado a 200 °C por 2h, e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , após o tratamento térmico a 550 °C por 5h, foram obtidos e são apresentados na Figura 7.1.



**Figura 7.1.** Difratogramas de raios X para os catalisadores (A)  $\text{NbOPO}_4$  e (B)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , após os respectivos tratamentos térmicos.

Os difratogramas dos catalisadores  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apresentados na Figura 7.1, mostram apenas duas bandas nas faixas de 10 - 40° e 40- 65 °, indicando a natureza amorfa destes materiais. Estes resultados estão compatíveis com os apresentados na literatura [80,102]. Essa natureza amorfa revelada pela difração de raios X pode estar ligada ao pequeno tamanho de partículas destes materiais, diminuindo consideravelmente a cristalinidade dos mesmos [80,102].

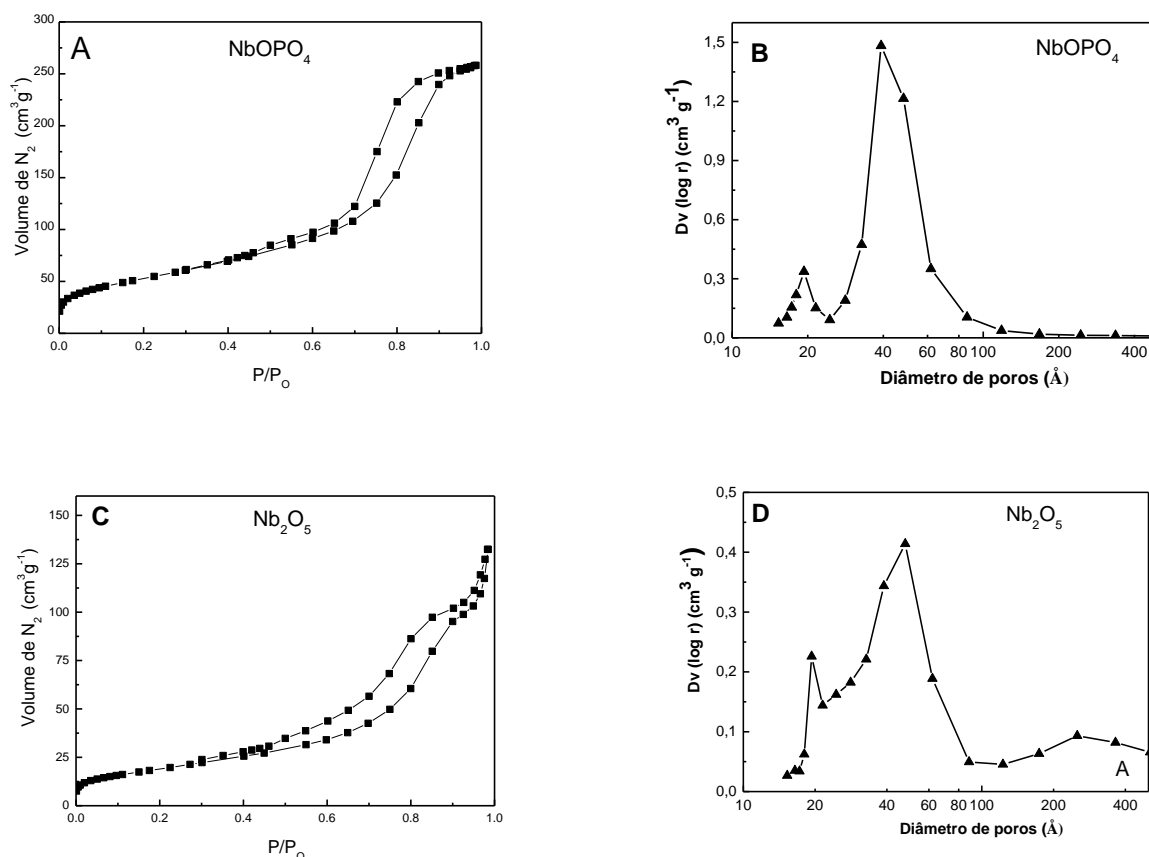
As análises de adsorção de gases são importantes para aferir as propriedades texturais dos catalisadores, tais como área superficial e porosidade. As áreas específicas dos materiais  $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ,  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sendo os dois primeiros da forma comercial, sem tratamento térmico, e os dois últimos após os respectivos tratamentos térmicos, estão apresentadas na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1.** Áreas específicas dos materiais  $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , antes do tratamento térmico, e dos catalisadores  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , após os respectivos tratamentos térmicos

<b>Material</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
$\text{NbOPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0	225
$\text{NbOPO}_4$	200	191
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	0	220
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	550	68

Observa-se que os materiais a base de nióbio tiveram suas áreas específicas diminuídas com os tratamentos térmicos. O catalisador  $\text{NbOPO}_4$  apresentou uma redução pouco significativa da área específica, em torno de 15%, em relação ao fosfato de nióbio hidratado. Vale ressaltar que a área específica encontrada para o  $\text{NbOPO}_4$  é relativamente grande, o que o torna promissor para aplicações em catálise heterogênea. Por outro lado, observa-se que o tratamento térmico diminuiu consideravelmente a área específica do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cerca de 69%, em relação ao produto comercial hidratado. Esta perda está associada elevada temperatura de calcinação (550 °C) que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  foi submetido, que pode ter levado a sinterização do material [139].

As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  para os catalisadores de nióbio, tratados termicamente, são apresentadas na Figura 7.2.



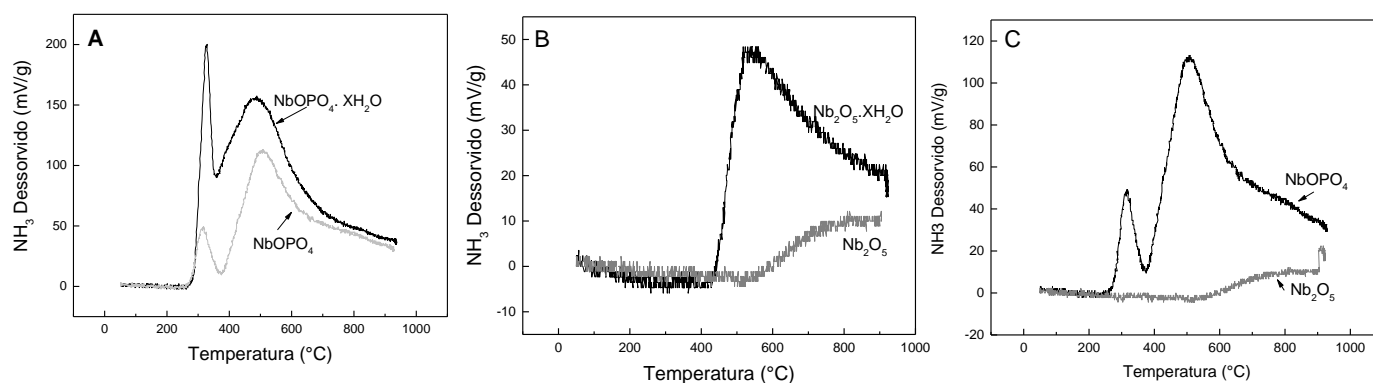
**Figura 7.2.** (A) e (C) Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>; e (B) e (D) distribuição do tamanho de poro para os catalisadores NbOPO<sub>4</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

As isotemas apresentadas na Figura 7.2A podem ser classificadas como do tipo IV com histerese do tipo H1, típicas de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC. O método BJH foi utilizado para aferir a distribuição do tamanho de poros para o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, conforme a Figura 7.2B. A distribuição do tamanho de poros para o catalisador NbOPO<sub>4</sub> ratifica sua mesoporosidade com diâmetros de poros majoritariamente entre 40 e 60 Å, que está de acordo com a literatura [102].

Já as isotemas da Figura 7.2C, referente ao catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, podem ser classificadas como tipo do II, pois apesar da presença de uma histerese, a isoterma não satura, mesmo em altas pressões [117]. A histerese encontrada pode ser possivelmente relacionada com os poros interpartículas. A distribuição do tamanho de poros para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

Figura 7.2D, mostra uma irregularidade nos diâmetros de poros, o que é compatível com a existência de poros interpartículas [140].

Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) foram obtidas para avaliar a acidez dos materiais  $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ,  $\text{NbOPO}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  antes e após os tratamentos térmicos.



**Figura 7.3.** Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada para (A)  $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  e  $\text{NbOPO}_4$ , (B)  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e (C)  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após os respectivos tratamentos térmicos.

Nas curvas TPD associadas ao catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , Fig.7.3A, foram observados duas regiões, sendo a primeira centrada em 300 °C e a segunda em 500 °C, valores próximos aos encontrados na literatura [80,102], não havendo deslocamento significativo destes picos após a calcinação. Porém, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos, que pode estar associada à diminuição da quantidade de sítios ácidos após o tratamento térmico. As curvas TPD apresentadas na Fig.7.3B, mostram que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , antes da calcinação, apresentou maior acidez que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , depois o tratamento térmico. Este comportamento deve estar ligado à drástica diminuição da quantidade de sítios ácidos do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após o tratamento a 550°C, associada a perda de grupos OH, deixando este catalisador com caráter neutro [30].

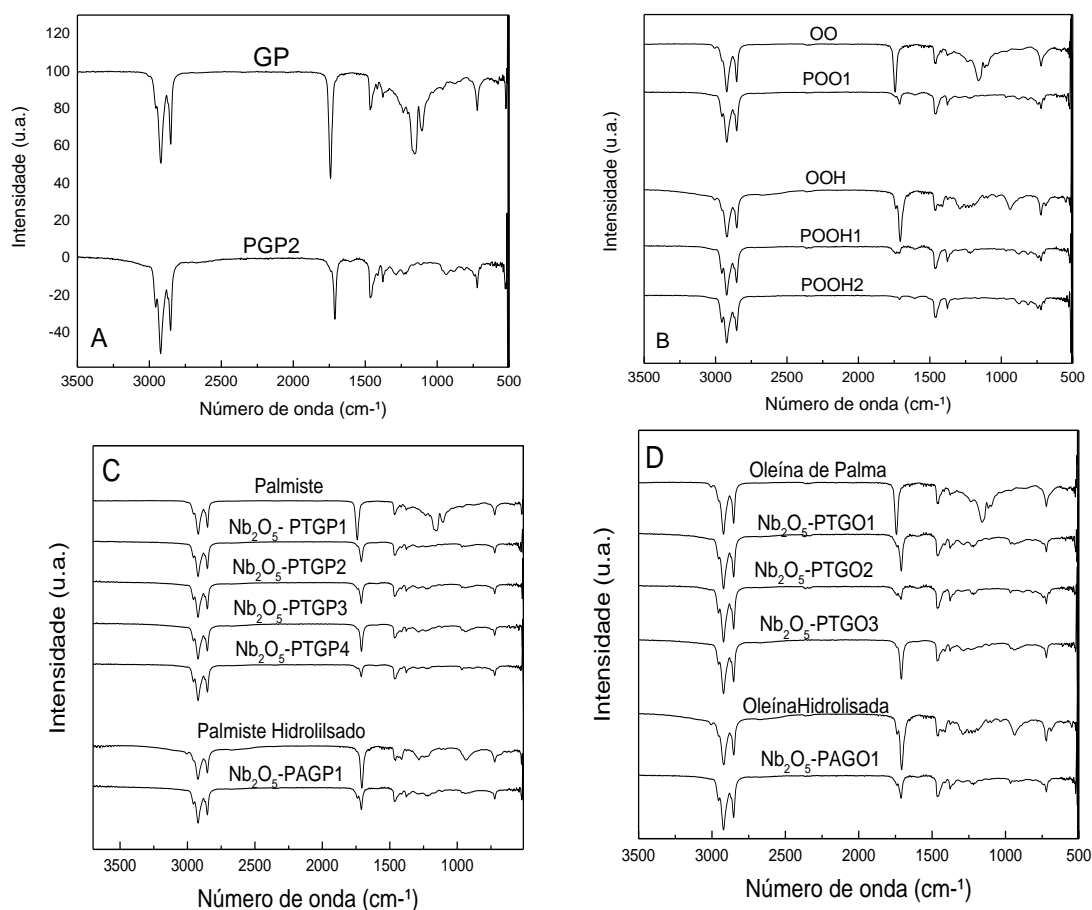
A Figura 7.3C mostra, de forma inequívoca, que o fosfato de nióbio apresenta maior acidez que o óxido de nióbio, sendo que o óxido de nióbio se mostrou praticamente neutro após o tratamento térmico.

## **7.2- REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO- CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

Foram feitas as reações de desoxigenação com ambos os catalisadores em reator Parr, considerando-se diferentes condições experimentais como descrito nos itens 3.2.6.1 e 3.2.6.2. desta tese.

### **7.2.1- Análise por espectroscopia na região do Infravermelho**

As Figuras 7.4A e 7.4B mostram os espectros IV dos produtos obtidos a partir da reação usando o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , enquanto nas Figuras 7.4C e 7.4D estão apresentados os espectros IV dos produtos em que foram utilizados o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como catalisador. Observou-se a redução da intensidade relativa das banda em  $1742$  e/ou  $1712 \text{ cm}^{-1}$ , característicos do estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de ésteres, predominantes nos triglicerídeos, e de ácidos carboxílicos, respectivamente. Como os hidrocarbonetos possuem apenas ligações do tipo  $\text{C}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{H}$ , as significativas diminuições nas intensidades dos picos referentes à carbonila indicam a ocorrência da desoxigenação dos materiais graxos.



**Figura 7.4.** Espectros obtidos na região do infravermelho para os produtos obtidos para as diferentes matérias-primas usando o (A) e (B)  $\text{NbOPO}_4$  e (C) e (D)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Os teores de hidrocarbonetos obtidos através da espectroscopia de infravermelho para todos os produtos em que foram utilizados os catalisadores  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  estão apresentados na Tabela 7.4 e 7.5, respectivamente.



**Tabela 7.2.** Teores de hidrocarbonetos obtidos por IR para as amostras produzidas usando o catalisador NbOPO<sub>4</sub>

Amostra	Teor de catalisador (%)	Tempo (h)	Gás	Teor de hidrocarbonetos (%)	Produtos Líquidos (%)	Produtos gasosos (%)
NbOPO <sub>4</sub> -PGP1	15	1,5	N <sub>2</sub>	2	92	8
NbOPO <sub>4</sub> -PGP2	15	5	N <sub>2</sub>	83	72	28
NbOPO <sub>4</sub> -PGP3	15	6	N <sub>2</sub>	74	86	14
NbOPO <sub>4</sub> -PGPH1	15	5	N <sub>2</sub>	86	70	30
PGP <sub>0</sub>	0	3	N <sub>2</sub>	10	88	12
NbOPO <sub>4</sub> -POO1	15	1,5	N <sub>2</sub>	80	90	10
NbOPO <sub>4</sub> -POO2	5	3	N <sub>2</sub>	63	88	12
NbOPO <sub>4</sub> -POO3	15	3	N <sub>2</sub>	92	72	28
NbOPO <sub>4</sub> -POO4	15	5	N <sub>2</sub>	82	83	17
NbOPO <sub>4</sub> -POO5	25	3	N <sub>2</sub>	95	70	30
POO <sub>0</sub>	-	3	N <sub>2</sub>	34	90	10
NbOPO <sub>4</sub> -POOH1	15	5	N <sub>2</sub>	93	84	16
NbOPO <sub>4</sub> -POOH2	15	5	H <sub>2</sub>	99	82	18
NbOPO <sub>4</sub> -POORG1	15	5	N <sub>2</sub>	92	81	19

**Tabela 7.3.** Teores de hidrocarbonetos obtidos por IR para as amostras produzidas usando o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Amostra	Teor de catalisador (%)	Tempo (h)	Gás	Teor de hidrocarbonetos (%)	Produtos Líquidos (%)	Produtos gasosos (%)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP1	15	5	H <sub>2</sub>	75	60	40
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP2	5	5	N <sub>2</sub>	68	81	19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP3	15	5	N <sub>2</sub>	89	82	18
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP4	5	7	N <sub>2</sub>	74	84	16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP5	5	3	N <sub>2</sub>	30	87	13
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PGP6	15	5	N <sub>2</sub>	89	81	19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - PHPF1	5	5	N <sub>2</sub>	65	86	14
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POO1	5	3	N <sub>2</sub>	54	88	12
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -POO2	5	5	N <sub>2</sub>	89	80	20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POO3	5	12	N <sub>2</sub>	92	80	20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POOH1	15	3	H <sub>2</sub>	51	95	5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - POOH2	5	5	N <sub>2</sub>	72	92	8

Os teores de hidrocarbonetos obtidos nas reações de desoxigenação sem a presença dos catalisadores de nióbio foram baixos, diferentemente das reações catalisadas, mostrando a importância destes catalisadores nas reações de desoxigenação.

Observa-se que todas as reações produziram altos percentuais de produtos líquidos, entre 60 e 92%, o que os torna muito interessantes para uso como biocombustíveis “*drop-in*”. Vale lembrar que o rendimento em produtos líquidos nunca será 100%, pois sempre haverá formação de gases como propano (no caso de se usar triglicerídeos como matéria-prima) e

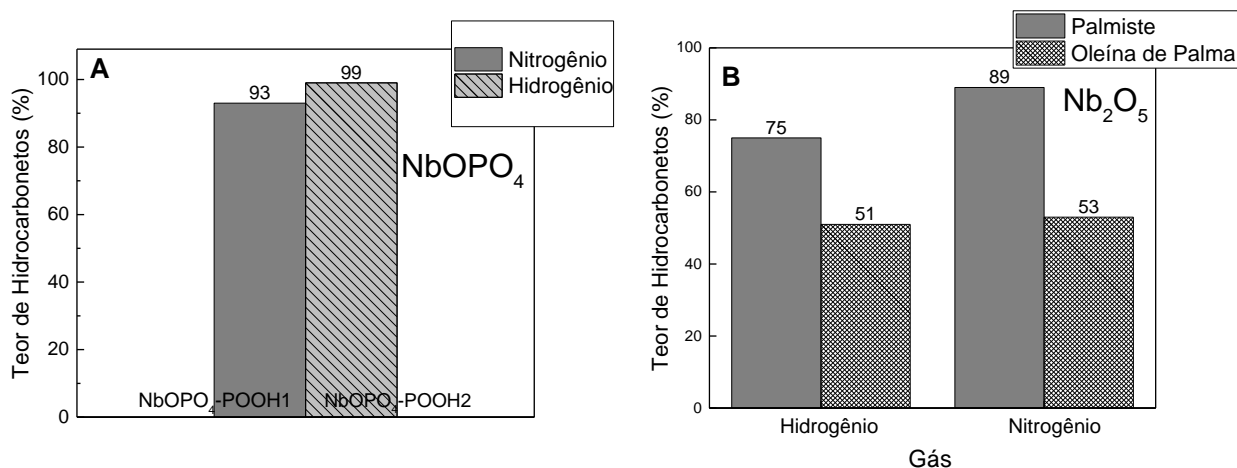
monóxido e dióxido de carbono, além de água (para triglicerídeos e ácidos graxos livres). Esta perda de um mol de propano e 3 mol de CO<sub>2</sub> para um mol de triglicerídeo representa cerca de 20% de perdas. Portanto, o rendimento teórico de 80% em líquidos, representa uma conversão excelente. No caso do óleo hidrolisado este percentual é diferente, tem-se apenas a liberação de CO<sub>2</sub>.

Os melhores resultados usando o catalisador NbOPO<sub>4</sub> foram obtidos para a oleína de palma (NbOPO<sub>4</sub>-POO5) em que houve uma eficiência de desoxigenação de 95% e a recuperação de 70% de produtos líquidos, este teor mais baixo de líquidos pode ser devido ao craqueamento com geração de leves não condensáveis. Para a oleína hidrolisada a eficiência de desoxigenação foi de 93% quando se usou nitrogênio (NbOPO<sub>4</sub>-PHOO1) e de 99% para o hidrogênio (NbOPO<sub>4</sub>-PHOO2) produzindo, 84% e 82% de produtos líquidos, respectivamente. Os resultados estão consistentes, pois quando se usa triglicerídeo como material de partida, o rendimento de produtos líquidos é menor (80%), se comparado aos ácidos graxos livres devido à formação do gás propano. Quanto maior a desoxigenação, menor o rendimento esperado de produtos líquidos para um mesmo material de partida.

Reguera *et al.*[80] obtiveram conversões em hidrocarbonetos de 82%, com o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, e apenas 32%, para o N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usando o ácido oleico (composto modelo) como matéria-prima em um reator de fluxo contínuo. Estes resultados são muito inferiores aos obtidos neste trabalho em que foram obtidos aproximadamente 99 e 92% de hidrocarbonetos para o NbOPO<sub>4</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente.

O efeito do gás utilizado nas reações de desoxigenação com o oleína de palma, em 5 h de reação, 350 °C, 15% de catalisador e 10 bar de N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, foi analisado os resultados estão apresentados na Figura 7.5A, para o catalisador NbOPO<sub>4</sub> e Figura 7.5B, para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Quando se usou o oxido, ao trabalhar-se com os triglicerídeos de cadeia menor

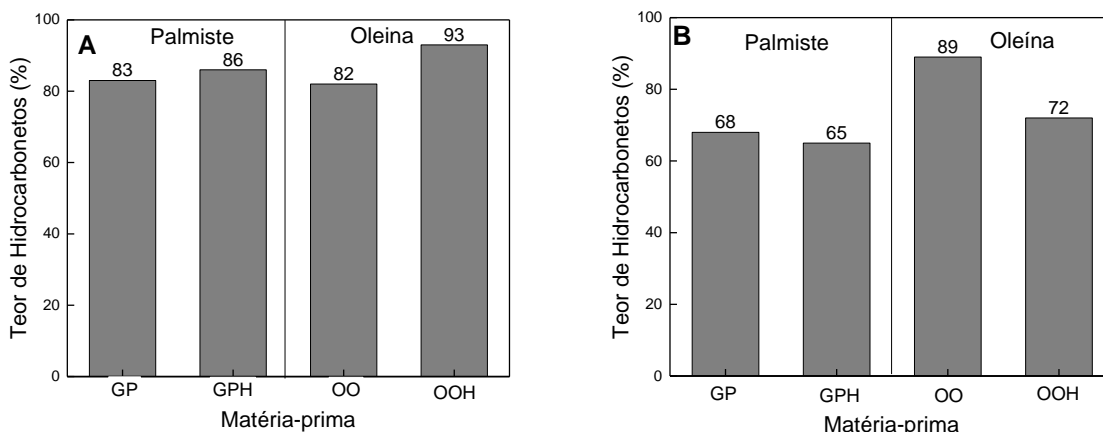
(palmiste) e de cadeia maior (oleína de palma), observou-se que o palmiste apresentou melhores resultados para ambas as atmosferas.



**Figura 7.5.** (A) Teor de hidrocarbonetos das amostras advindas da (A) oleína de palma previamente hidrolisada usando o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, (B) do palmiste e da oleína de palma sob o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; com 15% de catalisador, 5h e 10 bar de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

Observa-se na Fig. 7.5A, que todos os produtos advindos da oleína de palma previamente hidrolisada (*OOH*) foram desoxigenados ao utilizar o catalisador NbOPO<sub>4</sub> com conversões a hidrocarbonetos de 93% e 99 % (m/m) quando se usou os gases N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, respectivamente. O uso do gás N<sub>2</sub> (NbOPO<sub>4</sub>-POOH1) ao invés do H<sub>2</sub> (NbOPO<sub>4</sub>POOH2), tipicamente utilizado em reações de desoxigenação [17,18,23,25,26,78,90,93], não alterou significativamente o rendimento da desoxigenação (apenas 6%), o que torna este catalisador particularmente interessante, pois o N<sub>2</sub> é um gás mais barato, seguro e não inflamável. Um comportamento semelhante foi observado para os produtos obtidos usando o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fig. 7.5B, mas neste caso as matérias primas não foram hidrolisadas.

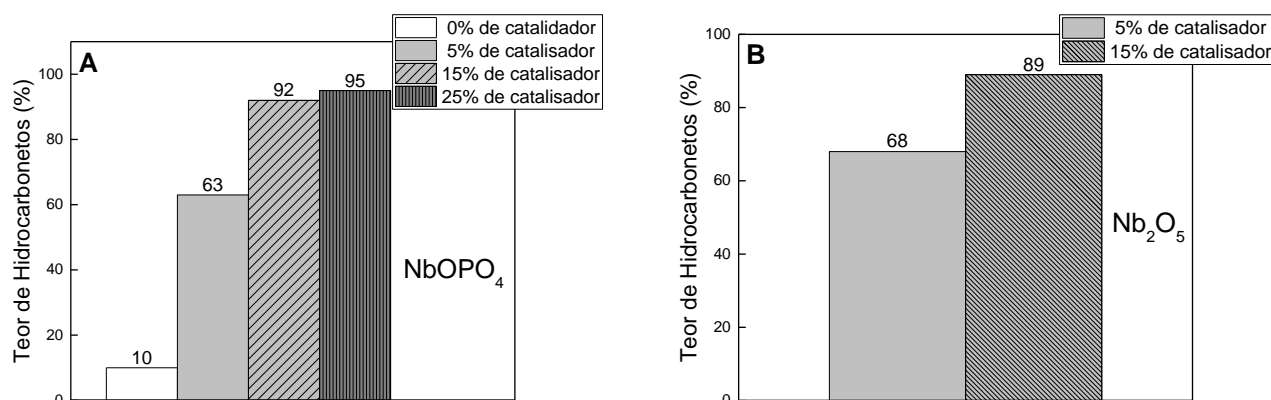
O efeito dos catalisadores de nióbio para cada matéria-prima também foi testado em relação à desoxigenação dos materiais graxos e estão apresentados na Figura 7.6.



**Figura 7.6.** Influencia da matéria-prima nas reações de desoxigenação dos diferentes materiais graxos, usando pressão de 10 bar de N<sub>2</sub>, durante 5h para (A) NbOPO<sub>4</sub> e (B) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Figura 7.6 apresenta os teores de hidrocarbonetos em reações realizada com 15% de catalisador, 5h de reação, 350 °C e 10 bar de N<sub>2</sub> para diferentes matérias-primas usando os catalisadores (A) NbOPO<sub>4</sub> e (B) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observou-se que o rendimento dos produtos oriundos da gordura de palmiste previamente hidrolisada, GPH, não apresentou diferença significativa (apenas 3%) em comparação ao respectivo triglicerídeo. Por outro lado, a oleína de palma previamente hidrolisada apresentou rendimento ligeiramente melhor para desoxigenação que o análogo não hidrolisado, produzindo cerca de 11% a mais de hidrocarbonetos que o produto obtido a partir da oleína de palma não hidrolisada.

A influência da quantidade de catalisador usado nas reações de desoxigenação da oleína de palma, a 350 °C, 10 bar de N<sub>2</sub>, 3 h, usando 0, 5, 15 e 25% de catalisador foi avaliada e os resultados estão apresentados na Fig. 7.7.



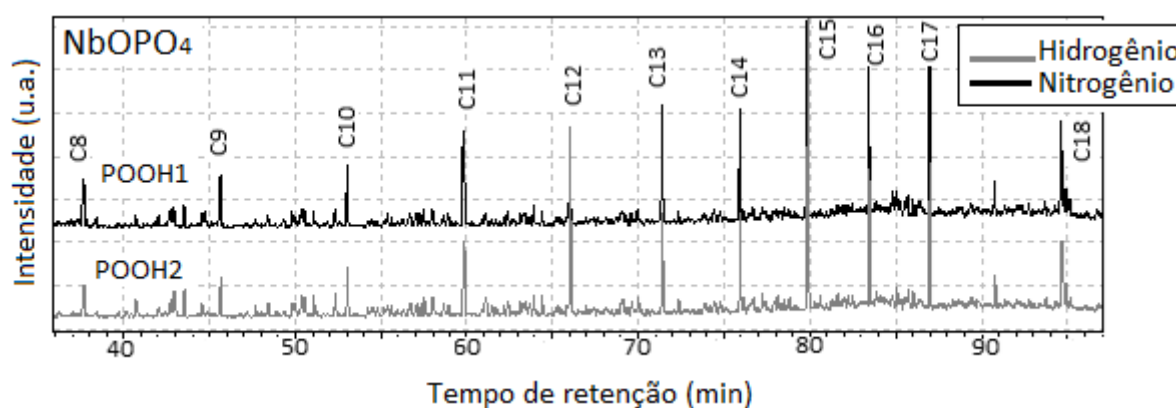
**Figura 7.7.** Influência da quantidade de catalisador no rendimento em hidrocarbonetos para reação (A) com a oleína de palma a 350 °C, 10 bar de N<sub>2</sub>, 3 h, usando 0, 5, 15 e 25% do catalisador NbOPO<sub>4</sub>; (B) com o palmiste em 5 horas de reação, 10 bar de N<sub>2</sub>, usando 5 e 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Observa-se na Figura 7.7A, que a presença do catalisador NbOPO<sub>4</sub> é fundamental para a desoxigenação da oleína de palma nas condições apresentadas. Além disso, a quantidade do catalisador NbOPO<sub>4</sub> influencia significativamente na eficiência da desoxigenação dos materiais graxos, sendo necessária uma quantidade igual ou superior a 15% para rendimentos acima de 90%. O mesmo efeito foi observado para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em que, após 5 horas de reação, sob pressão de 10 bar de N<sub>2</sub>, utilizando o palmiste como matéria-prima, observou-se um decréscimo de 24% no teor de desoxigenados no produto ao diminuir a quantidade de catalisador de 15% para 5%.

## 7.2.4- Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Massas - CGMS

Para identificar e avaliar de forma semi-quantitativa os compostos formados nas reações de desoxigenação, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Os cromatogramas dos produtos que apresentaram maiores rendimentos de hidrocarbonetos usando  $N_2$  (NbOPO<sub>4</sub>-POOH1) e  $H_2$  (NbOPO<sub>4</sub>-POOH2) para o catalisador NbOPO<sub>4</sub> estão apresentados na Figura 7.8.

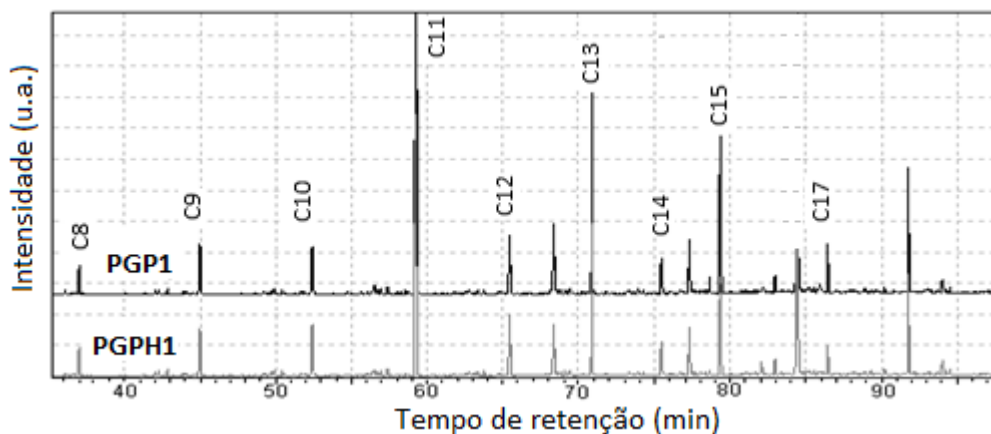


**Figura 7.8.** Cromatogramas dos produtos da oleína de palma previamente hidrolisada, NbOPO<sub>4</sub>-POOH1 e NbOPO<sub>4</sub>-POOH2, em que foram utilizados os gases  $N_2$  e  $H_2$ , respectivamente, reações a 350°C, 5h e pressão de 10 bar.

A Fig. 7.8 mostra que os cromatogramas obtidos para os produtos da reação, como o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, em que foram usados os gases  $H_2$  ou  $N_2$  são praticamente idênticos, indicando que o gás utilizado não influenciou significativamente na seletividade dos produtos obtidos. Este resultado confirma a importância do NbOPO<sub>4</sub> como catalisador, pois o gás  $N_2$  é uma excelente alternativa ao  $H_2$  em reações de desoxigenação tornando o processo mais simples e de menor custo.

Além disso, observou-se que o palmiste e o palmiste previamente hidrolisado possuem o mesmo perfil de produtos, ao usar o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, conforme pode ser observado na

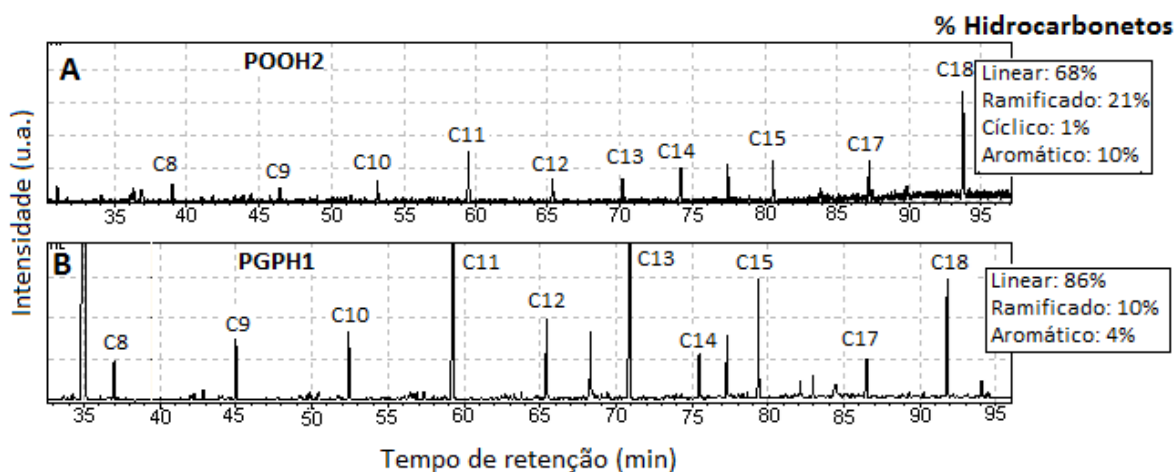
Figura 7.9. O mesmo comportamento foi observado para a oleína de palma e a oleína de palma previamente hidrolisada. Este fato é justificável, pois acredita-se que a hidrólise dos triglicerídeos é uma das etapas do processo de desoxigenação quando se utiliza o triglicerídeo como matéria-prima [18]. Estes resultados mostram então que a pré-hidrólise não influencia na composição dos produtos das reações catalisadas com fosfato de nióbio.



**Figura 7.9.** Cromatogramas dos produtos NbOPO<sub>4</sub>-PGP2 e NbOPO<sub>4</sub>-PGPH1, obtidos a partir do palmiste e do palmiste hidrolisado respectivamente, após 5 h de reação, 10 bar de N<sub>2</sub>, e 350°C.

Os teores de hidrocarbonetos lineares, L, ramificados, R, cíclicos, insaturados, I, e aromáticos, A, para os principais produtos obtidos a partir da oleína e palmiste hidrolisados são apresentados na Figura 7.10. Esta parte do estudo visa avaliar o efeito do tamanho da cadeia e do grau de insaturação na composição dos produtos em reações catalisadas com o fosfato de nióbio.





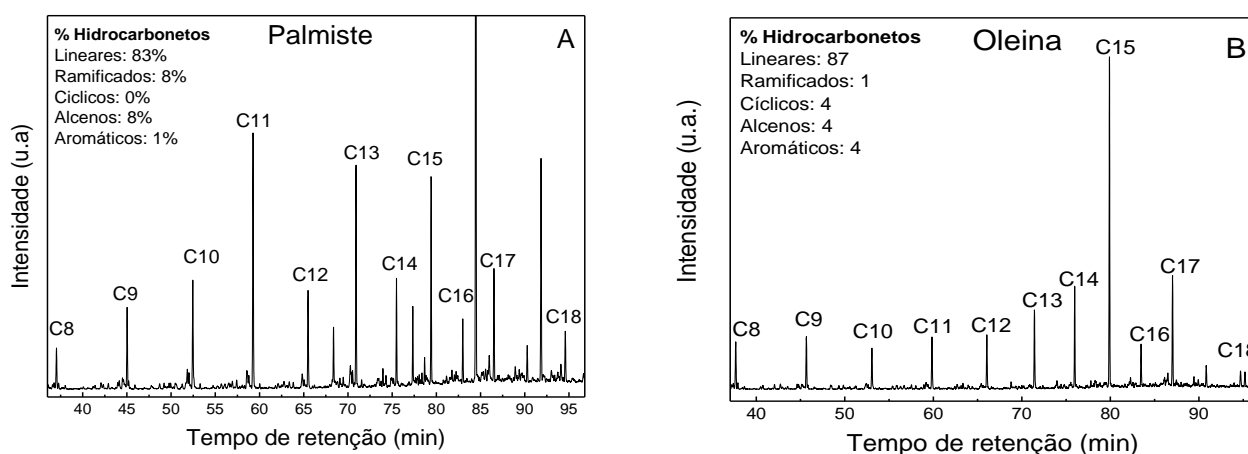
**Figura 7.10.** Teores aproximados de compostos lineares, ramificados, e aromáticos, obtidos por GCMS, para amostras obtidas a partir: (A) da oleína previamente hidrolisada ( $\text{NbOPO}_4\text{POOH}_2$ ) e (B) do palmiste previamente hidrolisado ( $\text{NbOPO}_4\text{-PGPH}_1$ ).

A Figura 7.10 mostra que houve predominância de hidrocarbonetos lineares no produto obtido a partir do palmiste, cerca de 86%, ao utilizar o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ . Observou-se também uma presença pouco expressiva de compostos aromáticos, aproximadamente 4%, e em torno de 10% de hidrocarbonetos ramificados. Ao utilizar a oleína de palma hidrolisada, observou-se um aumento nos teores dos compostos ramificados e aromáticos, chegando a 21% e 10%, respectivamente. Este aumento pode estar relacionado ao grande número de insaturações presentes em seus ácidos graxos constituintes, cerca de 56% (Tab. 5.1), uma vez que duplas ligações são sítios importantes para as reações de isomerização e craqueamento [135]. Este comportamento é relevante, pois a presença de compostos ramificados contribui para melhorar as propriedades a frio para uso como combustíveis [40]. Os teores de compostos aromáticos formados foram inferiores aos obtidos com o catalisador HBeta (16%), porém ainda são superiores aos estipulados pela ASTM (0,5 %m/m) [23], o que pode ser um problema caso este produto seja usado como bioquerosene para aviação. No entanto, os resultados encontrados mostraram valores bem inferiores ao teor máximo permitido para compostos aromáticos no querosene de aviação fóssil, que é de até 26,5 %

m/m [129]. Um refino pode ser uma forma de se ajustar estes teores às especificações, adequando os biocombustíveis ao uso.

Os hidrocarbonetos parafínicos, lineares e ramificados, são os mais desejáveis em termos de qualidade de combustão [126]. Os resultados experimentais mostraram que o uso do  $\text{NbOPO}_4$  permite a formação simultânea de hidrocarbonetos lineares, ramificados e aromáticos.

A Figura 7.11 mostra a o perfil de hidrocarbonetos obtidos ao usar o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , utilizando-se o palmiste e a oleína.

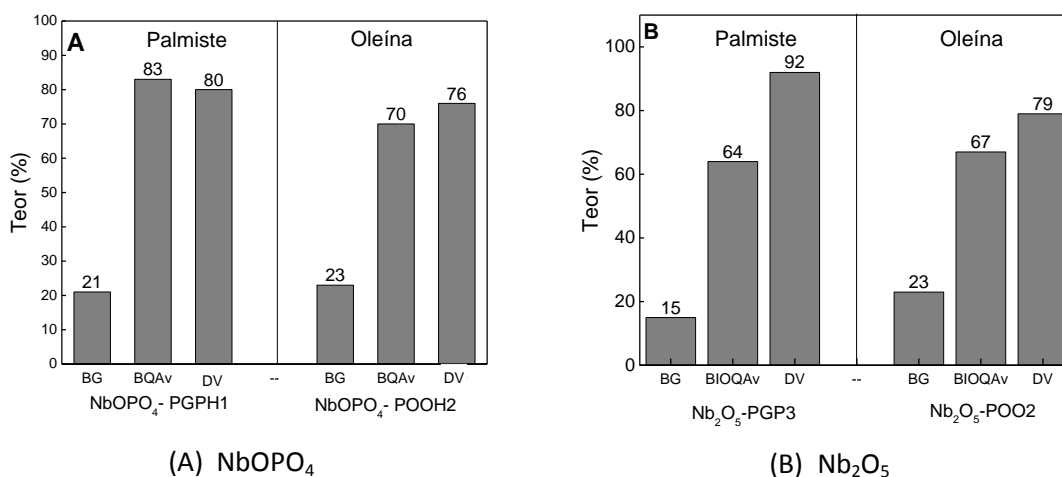


**Figura 7.11.** Cromatogramas dos produtos obtidos a partir do palmiste e da oleína de palma usando o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 7.11 mostra que houve predominância de hidrocarbonetos lineares tanto para o produto obtido a partir oleína, cerca de 87%, quanto para o produto obtido a partir do palmiste (83%). No produto obtido a partir do palmiste, nota-se uma predominância das n-parafinas C11, C13 e C15, devido às reações de descarboxilação e/ou decarbonilação dos ácidos graxos de 12, 14 e 16 átomos de carbono, respectivamente (Eq. 4 e 6). É importante observar que a gordura do palmiste é rica nestes ácidos graxos saturados, conforme pode

ser observado na Tabela 5.1. As parafinas com números pares de carbono devem ter sido formadas por reação de desidratação (Eq. 7). Além dos hidrocarbonetos parafínicos, observou-se também a presença de alcenos, provenientes, possivelmente, da descarbonilação térmica dos ácidos graxos, conforme equação 5. No caso da oleína houve predominância do C15, provavelmente devido á degradação ácido oleico, que predomina na matéria-prima.

A partir da destilação dos produtos obtidos através do processo de desoxigenação usando os catalisadores  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é possível se obter biogasolina, 5 a 10 átomos de carbono, bioquerosene de aviação, 9 a 15 átomos de carbono, e diesel verde, de 10 a 25 átomos de carbono [40]. As proporções teóricas destes biocombustíveis obtidas a partir dos resultados da análise cromatográfica e da segregação dos constituintes por tamanho das cadeias nas diferentes faixas de combustíveis foram calculadas para os produtos de maiores conversões (Fig. 7.12).

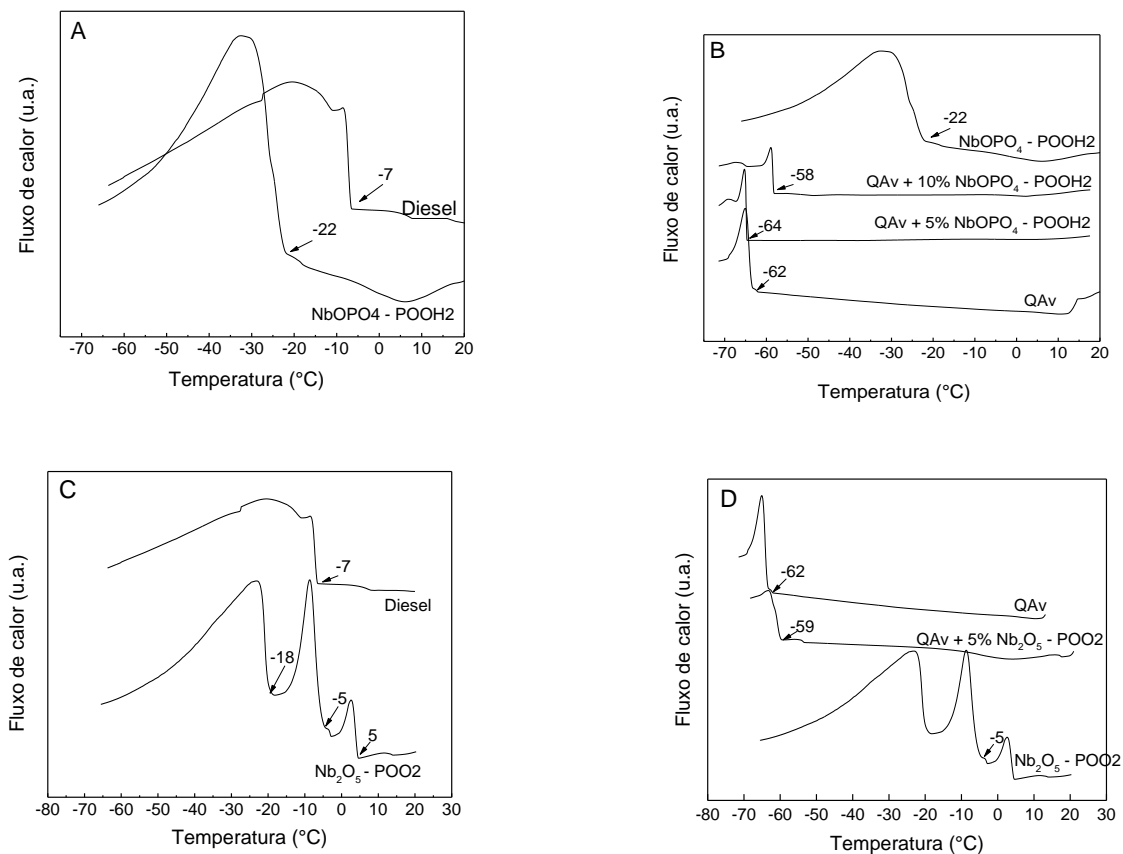


**Figura 7.12.** Percentual teórico de biogasolina, BG, de bioquerosene, BQAv, e de diesel verde, GD, passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de desoxigenação para os catalisadores (A)  $\text{NbOPO}_4$  e (B)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Como pode ser observado na Figura 7.12, os biocombustíveis passíveis de serem obtidos a partir da desoxigenação das matérias graxas estudadas usando os catalisadores  $\text{NbOPO}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  possuem um grande potencial para a produção de bioquerosene, BQav, e diesel verde, DV. Vale ressaltar que esta classificação se restringe apenas ao tamanho das cadeias carbônicas, desconsiderando as propriedades físico-químicas de cada combustível, que devem ser analisadas posteriormente.

#### **7.2.7- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As curvas DSC foram utilizadas para determinar as temperaturas de fusão/cristalização dos hidrocarbonetos sintetizados [141]. As curvas DSC para os produtos mais desoxigenados para cada classe de matéria-prima estão apresentadas na Figura 7.13. Também são apresentadas, para efeito comparativo, as curvas de diesel e do querosene de aviação fóssil, avaliou-se também blendas com os biohidrocarbonetos.



**Figura 7.13.** Curvas DSC (A) para o produto da oleína hidrolisada  $\text{NbOPO}_4\text{-POOH}_2$  e para o diesel fóssil, (B) para o querosene fóssil, e suas misturas com 5 % e 10% do produto  $\text{POOH}_2$ ; (C) para o produto da oleína hidrolisada  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-POO}_2$  e para o diesel fóssil, e (D) para o querosene fóssil, e sua mistura com 5 % com o produto  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-POO}_2$ .

A Figura 7.13A mostra que a temperatura de congelamento do produto  $\text{NbOPO}_4\text{-POOH}_2$ , obtido a partir da oleína de palma previamente hidrolisada usando o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , possui baixa temperatura de cristalização, com  $T_{\text{on set}}$  de  $-22\text{ °C}$ , que é consideravelmente menor que a do diesel, com  $T_{\text{on set}}$  de  $-7\text{ °C}$ . Este fato é particularmente interessante, pois este produto, com 99% de hidrocarbonetos, pode ser utilizado como um diesel verde especial em regiões mais frias do planeta. Estes produtos alternativos podem ser utilizados em misturas de até 10% m/m, com o querosene fóssil sem perda significativa em suas respectivas propriedades a frio, ainda atendendo a especificação [34], como pode ser observado na Figura 7.13B.

Já na Figura 7.13C observa-se que a curva DSC referente ao produto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  - POO2 apresenta 3 picos, produzido a partir da oleína de palma usando o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com  $T_{\text{on set}}$  de  $5^\circ\text{C}$ ,  $-5^\circ\text{C}$  e  $-18^\circ\text{C}$ . Como o produto não teve conversão total, acredita-se que o pico com  $T_{\text{on set}}$  de  $5^\circ\text{C}$  corresponde aos ácidos graxos não reagidos (8%), em torno de  $7^\circ\text{C}$  [21], o segundo pico, deve estar relacionado aos hidrocarbonetos lineares que correspondem a cerca de 88% dos hidrocarbonetos formados, com temperatura de congelamento parecida à do diesel, rico em compostos parafínicos lineares [40]. Já o último pico deve estar relacionado à temperatura de congelamento dos compostos cíclicos, ramificados e insaturados (cerca de 9% dos hidrocarbonetos formados). Para uma conversão completa da oleína de palma, os hidrocarbonetos formados podem ser utilizados como diesel verde com propriedades a frio muito próximas do diesel fóssil. Para este produto. Misturas de até 5% podem ser utilizadas sem perda nas propriedades a frio do combustível, como pode ser observado na Figura 7.13D.

Vale ressaltar que a empresa Boeing, maior produtora mundial de aviões, tem defendido o uso de 1% de diesel verde em blendas com o querosene fóssil por permitir uma economia de 2,2 milhões de litros de combustível fóssil/ano [33]. Os resultados deste trabalho corroboram com esta projeção.

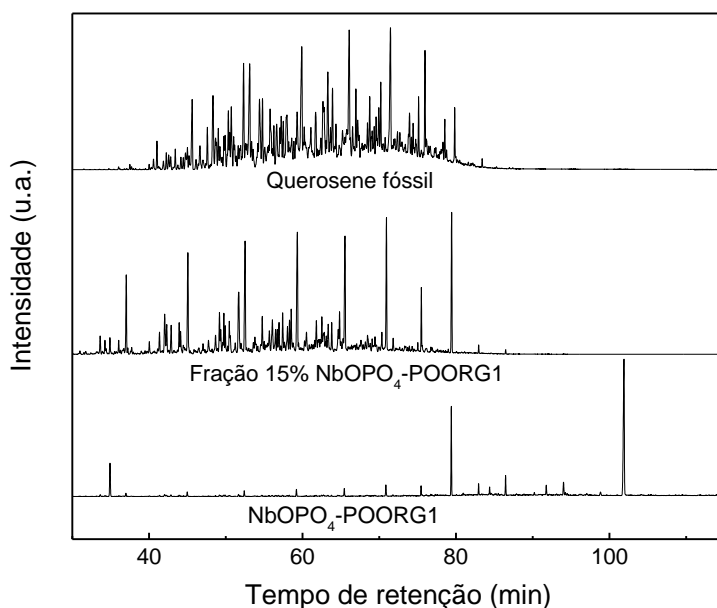
#### **7.2.8- Análise do produto destilado $\text{NbOPO}_4$ -POORG1 produzido com o catalisador $\text{NbOPO}_4$**

O melhor produto obtido com fosfato de nióbio foi sintetizado em maior escala e destilado, conforme a ASTM D86. Observa-se na Figura 7.14 que após a destilação a amostra possui um aspecto límpido e levemente amarelado, adequado para uso como bioquerosene para aviação. O produto bruto da reação apresentou coloração escura, provavelmente devido à coqueificação parcial do mesmo.



**Figura 7.14.** Produto  $\text{NbOPO}_4\text{-POORG1}$ , antes da destilação e o destilado de até 15% do produto  $\text{NbOPO}_4\text{-POORG1}$ .

Os cromatogramas da amostra  $\text{NbOPO}_4\text{-POORG1}$  destilada (percentual de 15% do destilado) e o querosene de aviação fóssil são apresentados na Figura 7.15.



**Figura 7.15.** Cromatogramas comparativos do produto  $\text{NbOPO}_4\text{-POORG1}$ , sua fração de destilação de 15% e o querosene de aviação fóssil.

Conforme pode se observar na Figura 7.15, a fração destilada em até 15% do produto  $\text{NbOPO}_4\text{-POORG1}$  apresentou um perfil parecido ao do querosene de origem fóssil, diferente do cromatograma do produto inicial não destilado. A maior intensidade dos picos

do destilado em relação ao produto inicial se deve a maior concentração de compostos leves do primeiro em relação ao produto bruto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 (Figura 7.15). Os perfis de hidrocarbonetos para o querosene fóssil e para o destilado do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 são apresentados na Tabela 7.3.

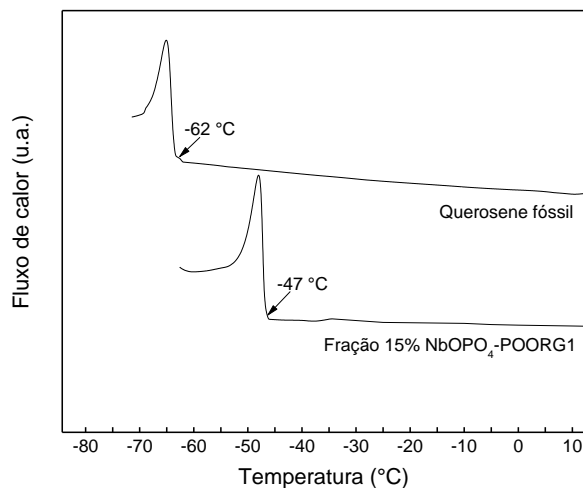
**Tabela 7.4.** Perfis de hidrocarbonetos no querosene fóssil e da fração destilada em até 15% do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1

Composto	Fração 15% NbOPO <sub>4</sub> - POORG1 (%)	Querosene fóssil (%)
Parafinas Lineares	30	14
Parafinas ramificadas	21	23
Insaturados	10	2
Cicloparafinas	-	20
Aromáticos	28	7
Não identificados	11	34
Total	100	100

Observa-se na Tabela 7.3, que há um grande percentual de compostos não identificados no querosene de aviação, o que dificulta uma comparação mais clara entre o produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 destilado e o combustível fóssil, porém observa-se uma certa semelhança entre os perfis de hidrocarbonetos do destilado e do querosene fóssil. Este fato permite a possibilidade dos produtos advindos da desoxigenação dos matérias graxo, usando o catalisador NbOPO<sub>4</sub>, após uma prévia destilação, ser usado como um bioquerosene.

Para ratificar estes resultados cromatográficos, as propriedades a frio da fração do destilado do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 e do querosene fóssil foram medidas por DSC e estão apresentadas na Figura 7.16.





**Figura 7.16.** Curvas DSC do querosene fóssil e da fração de 15% do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1.

Conforme pode ser observado na Figura 7.16, a fração destilada de até 15% do NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 possui propriedades adequadas para ser utilizada como bioquerosene de aviação, com o ponto de congelamento próximo a -47 °C. Lembrando que a legislação exige um ponto de congelamento máximo de -40 °C para combustíveis de aviação alternativos [34].

O calor de combustão da fração foi de 44 MJ/kg, compatível para este combustível [40].

## CONCLUSÕES

A desoxigenação dos materiais graxos de palma catalisados pelo NbOPO<sub>4</sub> se mostrou eficiente para sintetizar biohidrocarbonetos com conversões de até 99%, utilizando, 350 °C, 10 bar de H<sub>2</sub>, 5 h de reação e 15% de catalisador, condições consideradas brandas. Houve também isomerização simultânea parcial mais significativa para cadeias insaturadas, com extensão de aproximadamente 22% de compostos ramificados e cíclicos. Ao utilizar o

catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sob as mesmas condições, obteve-se uma conversão a hidrocarbonetos de aproximadamente 80%, majoritariamente lineares.

Não foi observada diferença significativa no rendimento da desoxigenação e na composição dos biohidrocarbonetos formados quando se utilizou o gás  $\text{N}_2$  ao invés do  $\text{H}_2$  para os dois catalisadores de nióbio, o que contribui para viabilizar o processo, uma vez que o nitrogênio é mais barato e não inflamável.

Os hidrocarbonetos produzidos, sem purificação posterior, utilizando o  $\text{NbOPO}_4$  apresentaram temperaturas de congelamento de aproximadamente  $-22\text{ }^\circ\text{C}$ , bem inferiores ao do diesel ( $-7\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que possibilita o uso deste material como um diesel especial, passível de ser utilizado em regiões mais frias do planeta. Além disso, este produto pode ser adicionado ao querosene fóssil em proporções de até 10 % sem prejuízo significativo nas propriedades a frio do combustível. Por outro lado, os produtos produzidos a partir do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram temperatura de congelamento de  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , excluindo o pico (DSC) relacionado aos ácidos graxos, que é compatível com o perfil de hidrocarbonetos lineares formados e equivalente à temperatura de congelamento do diesel ( $-7\text{ }^\circ\text{C}$ ).

O palmiste e a oleína podem ser utilizados para a produção de biohidrocarbonetos sem a necessidade do processo de hidrólise prévia quando se usa os catalisadores de nióbio, o que diminui significativamente o custo do processo além de evitar a geração de resíduos aquosos que seriam produzidos na hidrólise dos óleos.

O processo utilizando  $\text{NbOPO}_4$  é capaz de produzir até 21 % de fração típica de biogasolina, 83% de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (bioquerosene) e 80% da composição de hidrocarbonetos na faixa de composição do diesel (*green diesel*) quando se utilizou o palmiste como matéria-prima. Quando se utilizou a oleína de palma foi produzido até 23% de biogasolina, até 70 % de bioquerosene de aviação e 76% de diesel verde. Ao utilizar o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , é possível obter cerca de 15% de biogasolina, 64% de bioquerosene e 92%

de diesel verde na desoxigenação do palmiste. Ao se utilizar a oleína de palma sob o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , pode-se produzir aproximadamente 23% de biogasolina, 67% de bioquerosene e 79% de diesel verde. Este fato torna estes biohidrocarbonetos promissores para serem usados como biocombustíveis “*drop-in*”.

Após o refino do produto da desoxigenação catalisado por  $\text{NbOPO}_4$ , foi possível produzir bioquerosene para aviação com propriedades a frio adequadas.

Estes resultados foram muito promissores e de grande relevância devido ao menor custo do processo e elevada eficiência, gerando produtos de qualidade adequada.

## 8 CONCLUSÕES

Nesta tese, três tipos de amostras de CaO foram investigadas como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Todos os tipos de CaO testados neste trabalho apresentaram conversões superiores a 93% m/m em até 4 horas de reação na proporção de 3% m/m em relação ao óleo de soja, sob refluxo e com agitação de 600 rpm, o que são resultados bastante satisfatórios. As análises de absorção atômica realizadas nos produtos de transesterificação indicaram a lixiviação de Ca para o meio reacional, porém, o Ca lixiviado não apresentou atividade catalítica. Desta forma, pode-se afirmar que o CaO atua, principalmente, como catalisador heterogêneo. Além disso, o catalisador CaO-egg, obtido do processamento da casca de ovo, se mostrou mais promissor que o CaO-comercial e que o CaO-carb, obtido pelo processo carbotérmico, por ter sido produzido a partir de um resíduo animal, que é gerado em grandes volumes e não tem uma aplicação bem estabelecida. Além disso, é produzido por um processamento simples e barato, além de apresentar menor lixiviação.

A maior contribuição desta tese foi produzir combustíveis “*drop in*” utilizando os catalisadores: Pd/C, HBeta (a partir do tratamento da zeólita beta comercial, sem a adição de metais), fosfato de nióbio e o óxido de nióbio, com eficiências máximas de desoxigenação de 99%, 96%, 99% e 92%, respectivamente. Além disso, a matéria-prima para alguns catalisadores influenciaram na eficiência de desoxigenação dos processos, como foi o caso do Pd/C e do HBeta.

É importante ressaltar também que os diferentes catalisadores testados produziram diferentes perfis de biohidrocarbonetos, dando origem a diferentes teores de hidrocarbonetos nas frações de biogolina, diesel verde e bioquerosene. As temperaturas de congelamento dos biohidrocarbonetos foram distintas para os diferentes catalisadores estudados, o que está ligado aos perfis de biohidrocarbonetos formados. Apesar de os

produtos brutos formados não possuem uma temperatura de congelamento baixa o suficiente para serem usados como bioquerosene de aviação, misturas com até 5% dos produtos (brutos), obtidos pelos diferentes catalisadores, e 95% de querosene fóssil podem ser usadas como combustível de aviação sem prejuízos das propriedades a frio, cuja temperatura de congelamento máxima exigida pela ASTM 1655 é de -47 °C.

O uso do nitrogênio ao invés do hidrogênio em muitas rotas, investigadas nesta tese, foi muito relevante, pois reduz custos operacionais e investimentos, tornando mais viável a desoxigenação dos materiais graxos em escala industrial.

A Tabela 8.1 mostra resumidamente as principais características de síntese e dos produtos formados com maiores teores de biohidrocarbonetos para cada catalisador estudado.

**Tabela 8.1.** Tabela Condições de síntese e características dos produtos mais desoxigenados para cada catalisador

	Pd/C	HBeta	NbOPO <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Condições de síntese dos melhores produtos	300°C, 10 bar H <sub>2</sub> , 5h	350 °C, 10 bar H <sub>2</sub> , 7h	350 °C, 10 bar	350 °C, 10 bar
Gases usados na síntese	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>
Conversão máxima (%)	99	96	99	92
Melhor matéria-prima	Oleína hidrolisada	Oleína hidrolisada	Equivalentes	Equivalentes
Perfil de Hidrocarbonetos (%)				
Lineares	100	50	68	87
Ramificados	-	34	21	1

Cíclicos	-	-	1	4
Alcenos	-	-	-	4
Aromáticos	-	16	4	4
Teor de biocombustíveis teóricos (%)				
Biogasolina	-	42	23	23
Bioqerosene	51	71	70	67
Diesel verde	100	78	76	79
Temperatura de congelamento (°C)	-11	-30	-22	-5
Temperaturas de congelamento da mistura 5% do principal produto com o querosene fóssil (°C)	-49	-65	-64	-59

O bioquerosene produzido a partir da destilação do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 apresentou temperaturas de congelamento e calor de combustão adequados segundo as normas exigidas para os bioquerosenes alternativos, ASTM 7566. Além disso, a fração de 15% do destilado do produto NbOPO<sub>4</sub>-POORG1 apresentou um perfil cromatográfico muito parecido com o perfil do querosene fóssil.

Concluimos nesta tese que todos os catalisadores testados foram capazes de desoxigenar o palmiste e a oleína de palma, sem a necessidade do processo de hidrólise prévia, o que diminui significativamente o custo do processo além de evitar a geração de resíduos aquosos que seriam produzidos na hidrólise dos materiais graxos.

Acredita-se também que óleos e gorduras de elevada acidez possam ser utilizados no processo de desoxigenação, uma vez que foram usados neste trabalho tanto os triglicerídeos quanto os respectivos ácidos graxos provenientes de sua hidrólise prévia. Este fato é interessante, pois pode viabilizar o processo em grande escala, diminuindo consideravelmente o preço da matéria-prima.

Apesar de este trabalho ter apresentado resultados importantes e inéditos, ainda há aspectos a serem investigados, principalmente no que diz respeito à produção de combustíveis “*drop in*”, como:

1. Produzir biohidrocarbonetos em maiores quantidades, para melhor caracterização dos produtos formados;
2. Realizar a hidrogenação dos produtos ricos em compostos insaturados, para melhorar a estabilidade oxidativa dos produtos e diminuir os teores de compostos aromáticos;
3. Testar a introdução de metais em catalisadores zeolíticos para avaliar a eficiência em relação ao catalisador não dopado;
4. Otimizar o processo de destilação para priorizar a produção de bioquerosene, que é o biocombustível mais nobre;
5. Estudar o re-uso de todos os catalisadores;
6. Trabalhar em reatores contínuos, levantando parâmetros operacionais e otimizando as reações;

7. Estudar condições mais drásticas que permitam o craqueamento de óleos de cadeias mais longas visando a produção do bioquerosene de aviação.



## REFERÊNCIAS

- [1] Aransiola EF, Ojumu T V., Oyekola OO, Madzimbamuto TF, Ikhu-Omoregbe DIO. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* 2014;61:276–97. doi:10.1016/j.biombioe.2013.11.014.
- [2] Endalew AK, Kiros Y, Zanzi R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:3787–809. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.011.
- [3] Wei Z, Xu C, Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour Technol* 2009;100:2883–5. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.039.
- [4] Dang TH, Chen BH, Lee DJ. Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol. *Bioresour Technol* 2013;145:175–81. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.024.
- [5] Buasri A, Chaiyut N, Loryuenyong V, Worawanitchaphong P, Trongyong S. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Sci World J* 2013;2013. doi:10.1155/2013/460923.
- [6] Snåre M, Kubičková I, Mäki-Arvela P, Eränen K, Murzin DY. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:5708–15. doi:10.1021/ie060334i.
- [7] Kouzu M, Hidaka JS. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* 2012;93:1–12. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.015.
- [8] Dang TH, Chen BH, Lee DJ. Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol. *Bioresour Technol* 2013;145:175–81. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.024.
- [9] Lukić I, Krstić J, Glišić S, Jovanović D, Skala D. Biodiesel synthesis using  $K_2CO_3/Al-O-Si$  aerogel catalysts. *J Serbian Chem Soc* 2010;75:789–801. doi:10.2298/JSC090707047L.
- [10] Peterson GR, Scarrah WP. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J Am Oil Chem Soc* 1984;61:1593–7. doi:10.1007/BF02541639.
- [11] Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 2008;87:2798–806. doi:10.1016/j.fuel.2007.10.019.
- [12] Fraile JM, García N, Mayoral J a., Pires E, Roldán L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of

- transesterification reactions. *Appl Catal A Gen* 2009;364:87–94. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.031.
- [13] Nakatani N, Takamori H, Takeda K, Sakugawa H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresour Technol* 2009;100:1510–3. doi:10.1016/j.biortech.2008.09.007.
- [14] Kouzu M, Tsunomori M, Yamanaka S, Hidaka J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv Powder Technol* 2010;21:488–94. doi:10.1016/j.appt.2010.04.007.
- [15] Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour Technol* 1999;70:249–53. doi:10.1016/S0960-8524(99)00042-5.
- [16] ANP. Boletim mensal do Biodiesel - Outubro de 2015. 2015.
- [17] Choudhary T V., Phillips CB. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A Gen* 2011;397:1–12. doi:10.1016/j.apcata.2011.02.025.
- [18] Mohammad M, Kandaramath Hari T, Yaakob Z, Chandra Sharma Y, Sopian K. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;22:121–32. doi:10.1016/j.rser.2013.01.026.
- [19] Graham P, Reedman L, Rodriguez L, Raison J, Braid A, Haritos V, et al. Sustainable Aviation Fuels Road Map: Data assumptions and modelling 2011:104.
- [20] Bi P, Wang J, Zhang Y, Jiang P, Wu X, Liu J, et al. From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass. *Bioresour Technol* 2015;183:10–7. doi:10.1016/j.biortech.2015.02.023.
- [21] de Sousa FP, Cardoso CC, Pasa VMD. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Process Technol* 2016;143:35–42. doi:10.1016/j.fuproc.2015.10.024.
- [22] Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:364–73. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.004.
- [23] Wang WC, Thapaliya N, Campos A, Stikeleather LF, Roberts WL. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. *Fuel* 2012;95:622–9. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.041.
- [24] Unicamp, Fapesp, Embraer, Boeing. Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação 2013;1:60.
- [25] Šimáček P, Kubička D, Šebor G, Pospíšil M. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel* 2010;89:611–5. doi:10.1016/j.fuel.2009.09.017.

- [26] Krár, M ; Kovács, S; Boda, L; Leveles, L;Thernesz, A; Wáhlne IH, Hancsók J. Fuel purpose hydrotreating of vegetable oil on NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalyst 2009;37:107–11.
- [27] Liu Q, Bie Y, Qiu S, Zhang Q, Sainio J, Wang T, et al. Hydrogenolysis of methyl heptanoate over Co based catalysts: Mediation of support property on activity and product distribution. *Appl Catal B Environ* 2014;147:236–45. doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.045.
- [28] Harnos S, Onyestyák G, Kalló D. Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts. *React Kinet Mech Catal* 2012;106:99–111. doi:10.1007/s11144-012-0424-6.
- [29] Zuo H, Liu Q, Wang T, Ma L, Zhang Q, Zhang Q. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over supported ni catalysts for diesel-like fuel production. *Energy and Fuels*, vol. 26, 2012, p. 3747–55. doi:10.1021/ef300063b.
- [30] Uberl UFDE, Faculdade N, Qu DEE, Gradua MCDE, Qu EME, Alves L, et al. Caracterização do Fosfato de Nióbio para fins catalíticos Caracterização do Fosfato de Nióbio para fins catalíticos. 2012.
- [31] Miguel J. Dabdoub; João L. Bronzel. Biodiesel: Visão Crítica do Status atual e Perspectivas na Academia e na Industria. *Quim Nova* 2009;32:776–92.
- [32] Biodieselbr. Projeto Propalma da Embrapa investe em palmáceas para biodiesel 2012. <http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/propalma-embrapa-investe-palmaceas-biodiesel-100512.htm> (accessed October 13, 2015).
- [33] Boing. Green diesel. Boing Web Site 2014. [http://www.boeing.com/aboutus/environment/environment\\_report\\_14/sb\\_4\\_2\\_1\\_green\\_diesel.html](http://www.boeing.com/aboutus/environment/environment_report_14/sb_4_2_1_green_diesel.html) (accessed November 20, 2015).
- [34] ASTM. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons D7566. 2015. doi:10.1520/D7566-15.
- [35] Silva LN. Síntese e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [36] Vonortas A, Papayannakos N. Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2014;3:3–23.
- [37] Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:143–69. doi:10.1016/j.rser.2011.07.143.
- [38] Knothe G, Gerpen JH Van, Krahl J. *The Biodiesel Handbook*. vol. 2. 2005. doi:10.1201/9781439822357.

- [39] Sousa, F. P.; Larissa Noemí Silva; Pasa VMD. Combustíveis do Futuro. Biocombustíveis no Bras. Fundam. e Perspect., Rio de Janeiro: Synergia Editora; 2014, p. 233–56.
- [40] Brasil, Nilo Indio do; Araújo, Maria Adelina Santos; Sousa ECM de. Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: Grupo Editorial Nacional; 2011.
- [41] Parente JE. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fortaleza: Tecbio; 2003.
- [42] BiodieselBR. Os Transportes no Brasil. <http://www.biodieselbr.com/destaques/analise2/transportes-No-Brasil.htm> n.d.
- [43] Exame. Importação de diesel pode dobrar até 2014: 2012 2012. <http://exame.abril.com.br/mundo/noticias/importacao-de-diesel-pode-dobrar-ate-2014-diz-petrobras> (accessed October 13, 2015).
- [44] Globo.com. Sem novas refinarias, importação de combustível pode dobrar até 2025. <http://g1.globo.com/economia/noticia/2015/03/sem-Novas-Refinarias-Importacao-de-Combustivel-Pode-Dobrar-Ate-2025.html> 2015.
- [45] Ramos LP, Kucek KT, Domingos AK, Wilhelm HM. Biodiesel. Rev Biotecnol Cienc E Desenvolv 2003;31:28–37. doi:10.1016/S0960-8524(03)00150-0.
- [46] Secretaria Executiva; Ministério da Ciência e Tecnologia. Consolidação das recomendações da 4ª Conferência Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Sustentável. Brasília: 2010.
- [47] Cláudio P, Lucinda R De. Economia de baixo carbono: avaliação de impactos de restrições e perspectivas tecnológicas 2012:102.
- [48] Horta Nogueira LA, Moreira JR, Schuchardt U, Goldemberg J. The rationality of biofuels. Energy Policy 2013;61:595–8. doi:10.1016/j.enpol.2013.05.112.
- [49] ANP. Lei Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014. 2014.
- [50] Energy-Information-Administration. International Energy Statistics. <Http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=5&pid=63&aid=2&cid=ww,&syid=2007&eyid=2012&unit=TBPD> 2012.
- [51] Silva LN, Fortes ICP, de Sousa FP, Pasa VMD. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. Fuel 2016;164:329–38. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.081.
- [52] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu a. F. Possible methods for biodiesel production. Renew Sustain Energy Rev 2007;11:1300–11. doi:10.1016/j.rser.2005.08.006.
- [53] Schuchardt U, Sercheli R, Matheus R. Transesterification of Vegetable Oils : a

Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. *J Braz Chem Soc*, 1998;9:199–210. doi:10.1590/S0103-50531998000300002.

- [54] Maziero JVG, Corrêa IM, Bernardi JA, Storino M. Desempenho de um motor diesel com óleo bruto de girassol. *Rev Bras Agrociência* 2007;13:249–55. doi:10.1590/S1413-70542008000300033.
- [55] Moreno EL, Rajagopal K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Quim Nova* 2009;32:538–42. doi:10.1590/S0100-40422009000200044.
- [56] Nowak I, Ziolk M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* 1999;99:3603–24. doi:10.1021/cr9800208.
- [57] Krár M, Kasza T, C Tóth H. Investigation of the heterogeneous catalytic transformation of vegetable oil/gas oil blends. *Hungarian J Ind Chem* 2008;36:71–6.
- [58] Kaur M, Ali A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. *Renew Energy* 2014;63:272–9. doi:10.1016/j.renene.2013.09.024.
- [59] Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Moreno-Tost R, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl Catal B Environ* 2007;73:317–26. doi:10.1016/j.apcatb.2006.12.017.
- [60] Serp P, Philippot K, Somorjai GA, Chaudret B. *Nanomaterials in Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2013.
- [61] Araújo JVDS, Ferreira R V., Yoshida MI, Pasa VMD. Zinc nanowires synthesized on a large scale by a simple carbothermal process. *Solid State Sci* 2009;11:1673–9. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.034.
- [62] Maciel AV. A Novel Synthesis of Nanostructured ZnO via Thermal Oxidation of Zn Nanowires Obtained by a Green Route. *Mater Sci Appl* 2010;01:279–84. doi:10.4236/msa.2010.15041.
- [63] Osinga T, Olalde G, Steinfeld A. Solar Carbothermal Reduction of ZnO: Shrinking Packed-Bed Reactor Modeling and Experimental Validation. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:7981–8. doi:10.1021/ie049619q.
- [64] Chen H-K. Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide. *Scand J Metall* 2001;30:292–6. doi:10.1034/j.1600-0692.2001.300503.x.
- [65] Cgee. *Biocombustíveis Aeronáuticos: Progressos e Desafios* 2010:43.
- [66] Fréty R, Da Graça C. Da Rocha M, Brandão ST, Pontes L a M, Padilha JF, Borges LEP, et al. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: Alternative processes to transesterification. *J Braz Chem Soc*

2011;22:1206–20. doi:10.1590/S0103-50532011000700003.

- [67] Polck DG. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [68] Liu Q, Zuo H, Wang T, Ma L, Zhang Q. One-step hydrodeoxygenation of palm oil to isomerized hydrocarbon fuels over Ni supported on nano-sized SAPO-11 catalysts. *Appl Catal A Gen* 2013;468:68–74. doi:10.1016/j.apcata.2013.08.009.
- [69] Duan J, Han J, Sun H, Chen P, Lou H, Zheng X. Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts. *Catal Commun* 2012;17:76–80. doi:10.1016/j.catcom.2011.10.009.
- [70] Sotelo-boyás R, Trejo-zárraga F, Hernández-loyo FDJ. Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels. *Hydrog* 338 Pages, Chapters Publ Oct 10, 2012 under CC BY 30 Licens 2012:338. doi:10.5772/48710.
- [71] Andrade RDA, Faria EA, Silva AM, Araujo WC, Jaime GC, Costa K. Heat of combustion of biofuels mixed with fossil diesel oil. *J Therm Anal Calorim* 2011;106:469–74.
- [72] ANP. Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Brasil: 2014.
- [73] Amyris. Amyris Renewable Jet Fuel Receives Regulatory Approval in Brazil. <https://amyris.com/amyris-Renewable-Jet-Fuel-Receives-Regulatory-Approval-in-Brazil/> 2014.
- [74] Collins SK, Collins KS. Annual Report 2010. vol. 33. Berlin: 2010.
- [75] Ambiente Energia. Plataforma para bioquerosene. <https://www.ambienteenergia.com.br/index.php/2012/06/plataforma-Para-bioquerosene/19894> 2012.
- [76] ANP. Resolução ANP N° 63, de 5.12.2014 - DOU 8.12.2014. 2014.
- [77] ANP. Resolução ANP N° 37, de 1°.12.2009-DOU 2.12.2009. 2009.
- [78] Cristina C, Guilherme V, Vinicius E, Castro R De, Márcia V, Pasa D. Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols. *Fuel* 2014;135:406–12.
- [79] Cristina C, Bejan C, Celante VG, Castro R De. Effect of Different Alcohols and Palm and Palm Kernel ( Palmist ) Oils on Biofuel Properties for Special Uses. *Energy and Fuels* 2014:5128–35. doi:dx.doi.org/10.1021/ef500776u.
- [80] Reguera FM, Araujo LRR De, Picardo MC, Bello FDO, Scofield CF, Pastura NMR, et al. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. *Mater Res* 2004;7:343–8. doi:10.1590/S1516-14392004000200021.
- [81] Sankaranarayanan TM, Banu M, Pandurangan a., Sivasanker S. Hydroprocessing of sunflower oil-gas oil blends over sulfided Ni-Mo-Al-zeolite

- beta composites. *Bioresour Technol* 2011;102:10717–23. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.127.
- [82] Matsushashi H, Shibata H, Nakamura H, Arata K. Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia. *Appl Catal A Gen* 1999;187:99–106. doi:10.1016/S0926-860X(99)00194-5.
- [83] Lima PM. Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina. Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [84] Ha L, Mao J, Zhou J, Zhang ZC, Zhang S. Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites: Effects of calcination temperature and additives. *Appl Catal A Gen* 2009;356:52–6. doi:10.1016/j.apcata.2008.12.018.
- [85] Ramos MJ, de Lucas A, Jiménez V, Sánchez P, Valverde JL. Hydroisomerization of different refinery naphtha streams by using a beta zeolite catalyst. *Fuel Process Technol* 2008;89:721–7. doi:10.1016/j.fuproc.2008.01.008.
- [86] Roberto Carlos Pontes Bittencourt. Efeito da Acidez na Estrutura da Zeólita na Hidroisomerização do n-Heptano e do n-Decano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [87] Frank Bauer, Ficht K, Bertmer M, Einicke W-D, Gläser, Kuchling TR. Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts. *Catal Sci Technol* 2014.
- [88] Furimsky E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal Today* 1999;52:381–495. doi:10.1016/S0920-5861(99)00096-6.
- [89] Wang Y, Fang Y, He T, Hu H, Wu J. Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite. *Catal Commun* 2011;12:1201–5. doi:10.1016/j.catcom.2011.04.010.
- [90] Ma L, Jia I, Guo X, Xiang L. Catalytic activity of Ag/SBA-15 for low temperature gas phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Chinese J Catal* 2014;35:108–19. doi:10.1016/S1872.
- [91] Šimáček P, Kubička D, Šebor G, Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel* 2009;88:456–60. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.022.
- [92] Mäki-Arvela P, Kubickova I, Snåre M, Eränen K, Murzin DY. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives. *Energy and Fuels* 2007;21:30–41. doi:10.1021/ef060455v.
- [93] Lestari S, Mäki-Arvela P, Simakova I, Beltramini J, Lu GQM, Murzin DY. Catalytic deoxygenation of stearic acid and palmitic acid in semibatch mode. *Catal Letters* 2009;130:48–51. doi:10.1007/s10562-009-9889-y.

- [94] Luz AB Da. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Brasília: CETEM- Centro de Tecnologia Mineral; 1995.
- [95] Vassilis J. Inglezakis AAZ. Handbook of Natural Zeolites. Bentham Science Publishers; 2012.
- [96] Twaiq FA, Zabidi NAM, Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts. *Ind Eng Chem Resour* 1999;38:3230–7. doi:10.1016/S0140-6701(00)94220-6.
- [97] Baerlocher C, McCusker L, Olson D. Atlas of zeolite framework types. vol. 12. 2007. doi:10.1016/B978-044453064-6/50287-5.
- [98] Yilmaz B, Müller U, Feyen M, Maurer S, Zhang H, Meng X, et al. A new catalyst platform: zeolite Beta from template-free synthesis. *Catal Sci Technol* 2013;3:2580. doi:10.1039/c3cy00073g.
- [99] Tamer NH. Synthesis and characterization of zeolite Beta. Middle East Technical University, 2006.
- [100] Ramos MJ, Gómez JP, Dorado F, Sánchez P, Valverde JL. Hydroisomerization of a refinery naphtha stream over platinum zeolite-based catalysts. *Chem Eng J* 2007;126:13–21. doi:10.1016/j.cej.2006.08.026.
- [101] E. Maxell I. Zeolite Catalysis in Hydroprocessing Technology. *Catal Today* 1987;1:385–413.
- [102] Zhang Y, Wang J, Ren J, Liu X, Li X, Xia Y, et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catal Sci Technol* 2012:2485–91. doi:10.1039/c2cy20204b.
- [103] Krár M, Kasza T, Kovács S, Kalló D, Hancsók J. Bio gas oils with improved low temperature properties. *Fuel Process Technol* 2011;92:886–92. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.007.
- [104] Mikulec J, Cvengroš J, Joríková L, Banič M, Kleinová A. Second generation diesel fuel from renewable sources. *J Clean Prod* 2010;18:917–26. doi:10.1016/j.jclepro.2010.01.018.
- [105] Kubička D, Bejblová M, Vlk J. Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts. *Top Catal* 2010;53:168–78. doi:10.1007/s11244-009-9421-z.
- [106] Guzman A, Torres JE, Prada LP, Nuñez ML. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catal Today* 2010;156:38–43. doi:10.1016/j.cattod.2009.11.015.
- [107] Agropalma. Agropalma n.d.:<http://www.agropalma.com.br/>.
- [108] Pereira E, Locais AP, Locais AP, Local D, Familiar A, Barquero V.



Desenvolvimento local e óleo de palma na Amazonia: Interfaces entre o global e o local, Belém/ PA: 2013, p. 235–57.

- [109] Scotconsultoria. Palma oleaginosa já é realidade no Amapá e pode crescer muito nos próximos anos. <https://www.scotconsultoria.com.br/imprimir/noticias/22193> 2012.
- [110] Embrapa. A cultura do dendê 1980.
- [111] Plantio de dendê. J Ambient Bras 2010.
- [112] Agronovas. Plantio de dendê. <Http://www.agronovas.com.br/plantio-de-Dende/> 2015.
- [113] Brasil A. Governo lança Programa Nacional de Óleo de Palma. <http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2010-05-06/governo-Lanca-Programa-Nacional-de-Oleo-de-Palma> 2010.
- [114] Knothe G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy. J Am Oil Chem Soc 2000;77:489–93. doi:10.1007/s11746-000-0078-5.
- [115] Christie WW. Gas chromatography and liquids: a practical guide, Matreya; 1989.
- [116] Ramos MJ, Gómez JP, Dorado F, Sánchez P, Valverde JL. Hydroisomerization of a refinery naphtha stream over platinum zeolite-based catalysts. Chem Eng J 2007;126:13–21. doi:10.1016/j.cej.2006.08.026.
- [117] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW, Llewellyn P, Maurin G, Rouquerol J, et al. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2014. doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7.
- [118] Djéga-Mariadassou G, Boudart M. Classical kinetics of catalytic reactions. J Catal 2003;216:89–97. doi:10.1016/S0021-9517(02)00099-4.
- [119] William M. Irvine. Eley–Rideal Mechanism. Encycl. Astrobiol., Springer; 2011, p. 485–485.
- [120] Zhang Y, He X, Ouyang J, Yang H. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property. Sci Rep 2013;3:2948. doi:10.1038/srep02948.
- [121] F. Samavat, P.T. Ahmad, F. Mahmoodi, M.F. Samavat MHT. The effect of annealing on the size and morphology of palladium nanoparticles. Am J Condens Mat Phys 2012:73–6.
- [122] Castro CS, Ferreti C, Di Cosimo JI, Assaf JM. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. Fuel 2013;103:632–8. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.072.

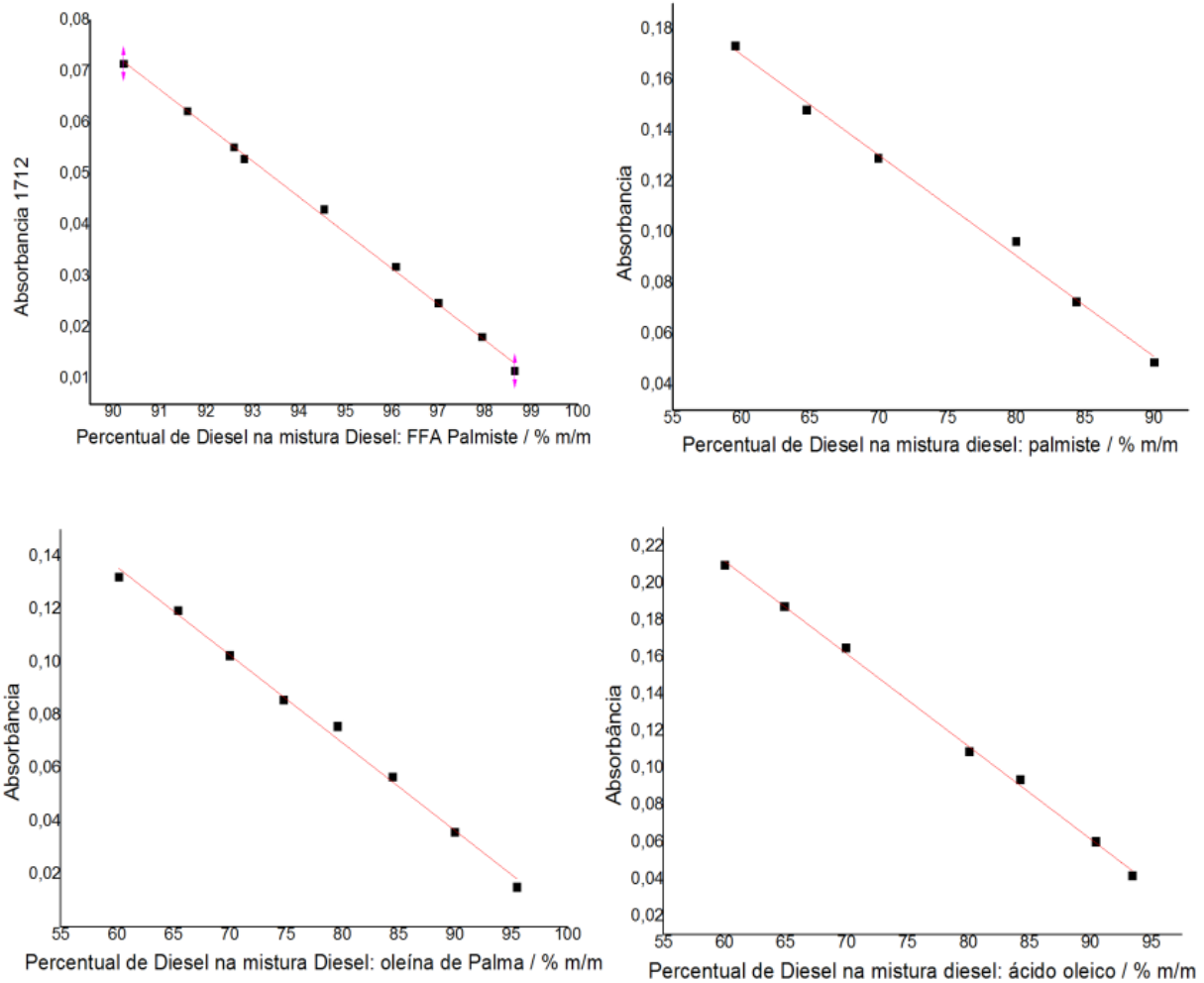
- [123] Snare M, Kubickova I, Maki-Arvela P, Eranen K, Murzin DY. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:5708–15. doi:10.1021/ie060334i.
- [124] Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle DJ. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos; 2006.
- [125] Guillén MD, Ruiz A. High resolution <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. *Trends Food Sci Technol* 2001;12:328–38. doi:10.1016/S0924-2244(01)00101-7.
- [126] Farah MA. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro: 2013.
- [127] Knothe G. “Designer” biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy and Fuels* 2008;22:1358–64. doi:10.1021/ef700639e.
- [128] Sousa FP, Luciano M a., Pasa VMD. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). *Fuel Process Technol* 2013;109:133–40. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.049.
- [129] Astm. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels (D1655-15c) 2015:1–16. doi:10.1520/D1655-12.2.
- [130] Groen JC, Pérez-Ramírez J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Appl Catal A Gen* 2004;268:121–5. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.031.
- [131] Aguado J, Serrano DP, Rodríguez JM. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;115:504–13. doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.026.
- [132] Groen JC, Abelló S, Villaescusa L a., Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;114:93–102. doi:10.1016/j.micromeso.2007.12.025.
- [133] Shriver D, Atkins P. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press; 1999.
- [134] Reaume SJ, Ellis N. Optimizing Reaction Conditions for the Isomerization of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters to Their Branch Chain Products. *J Am Oil Chem Soc* 2011;88:661–71. doi:10.1007/s11746-010-1718-3.
- [135] Reaume SJ, Ellis N. Synergistic effects of skeletal isomerization on oleic and palmitic acid mixtures for the reduction in cloud point of their methyl esters. *Energy and Fuels* 2012;26:4514–20. doi:10.1021/ef3006564.
- [136] Michael T. Klein, Gang Hou, Ralph Bertolacini, Linda J. Broadbelt AK. *Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions*. CRS Press Taylor e Francis Grup; 2006.

- [137] PRNewswire. Boeing Conducts World's First Flight with "Green Diesel" as Aviation Biofuel. PRNewswire Web Site 2014. <http://www.prnewswire.com/news-releases/boeing-conducts-worlds-first-flight-with-green-diesel-as-aviation-biofuel-300004140.html>.
- [138] Ayre J. Boeing Completes 1st Flight In World Powered With "Green Diesel." CleanTechnica Web Site 2014. <http://cleantechnica.com/2014/12/11/boeing-successfully-completes-first-flight-world-powered-green-diesel/>.
- [139] Obradovic N, Stevanovic S, Zeljkovic V, Ristic MM. Influence of ZnO specific surface area on its sintering kinetics. *Powder Metall Met Ceram* 2009;48:182–5.
- [140] Liu X, Shen Z-Q, Xiong H-H, Chen Y, Wang X-N, Li H-Q, et al. Hierarchical porous materials based on nanoscale metal-organic frameworks dominated with permanent interparticle porosity. *Microporous Mesoporous Mater* 2015;204:25–33. doi:10.1016/j.micromeso.2014.11.005.
- [141] Aboul-Gheit AK, Abd-el-Moghny T, Al-Eseimi MM. Characterization of oils by differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta* 1997;306:127–30. doi:10.1016/S0040-6031(97)00312-2.

## **APÊNDICE 1 - CURVAS DE INFRAVERMELHO PARA A QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DESOXIGENAÇÃO**

Os espectros de IV, apresentados na nesta tese, mostram a diminuição do pico em  $1742/1712\text{ cm}^{-1}$ , característicos do estiramento C=O de ésteres e ácidos carboxílicos, respectivamente. Lembrando que óleos e gorduras, assim como os ácidos graxos, apresentam ligações do tipo C=O e que hidrocarbonetos, produto esperado do processo de hidrodessoxigenação, possuem apenas ligações do tipo C-C e C-H. Assim, o desaparecimento dos picos nas regiões de  $1712$  e  $1742\text{ cm}^{-1}$  sugere que o processo de HDO foi bem sucedido.

Visando gerar curvas analíticas semi-quantitativas dos bio-hidrocarbonetos obtidos com o hidrotreatamento, foram feitos estudos utilizando a técnica de infravermelho médio, conforme apresentado na seção 3.2.7.1 desta tese. As curvas construídas para quantificar os produtos de desoxigenação obtidos estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1:** Curvas analíticas de absorbância versus percentual de hidrocarbonetos nas misturas binárias diesel: material graxo.

Devido a grande dificuldade de homogeneização das misturas da oleína da palma hidrolisada e do Diesel S10, a curva analítica Absorbância em função do Percentual de Diesel na mistura diesel: oleína de palma hidrolisada não pode ser construída. As equações e os valores de  $R^2$  das curvas analíticas estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Equação e fator R<sup>2</sup> das curvas analíticas de infravermelho.

<b>Curvas</b>	<b>Equação*</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Absorbância em função do teor de diesel na mistura Diesel/ Palmiste hidrolisado	$A=0,703-0,007D$	0,998
Absorbância em função do teor de diesel na mistura Diesel/ Palmiste	$A=0,40769-0,00396D$	0,994
Absorbância em função do teor de diesel na mistura Diesel/ Oleina de Palma hidrolisada	-	-
Absorbância em função do teor de diesel na mistura Diesel/ Oleina de Palma	$A=0,33475-0,00332D$	0,995
Absorbância em função do teor de diesel na mistura Diesel/ Ácido Oleico	$A=0,51215-0,00501D$	0,998

\*A= absorbância; D= percentual de diesel na mistura.

Todas as curvas obtidas neste estudo apresentaram linearidade satisfatória para estimar o percentual de conversão, com R<sup>2</sup> superiores a 0,99. Para testar a eficiência das

curvas obtidas, foram preparadas misturas binárias de dodecano: matéria-prima utilizada na curva a ser testada, com teores graxos de concentrações conhecidas. O dodecano foi escolhido por ser ligeiramente diferente da matriz da curva e muito parecido com os produtos esperados nas reações de desoxigenação. O dodecano foi utilizado para validação da metodologia proposta para simplificação dos trabalhos de quantificação para monitoramento das reações.

Os erros percentuais que as curvas apresentaram para as amostras testes são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Erros percentuais obtidos através da análise de misturas testes contendo dodecano, C12, e a matéria graxa em que foram construídas as curvas analíticas

<b>Mistura</b>	<b>Percentual de dodecano usado na mistura / %</b>	<b>Percentual de dodecano obtido a partir da curva analítica / %</b>	<b>Desvio / %</b>
Dodecano / Palmiste hidrolisado	94,6	95,6	1
Dodecano / Palmiste	84,8	89,8	6
Dodecano / Oleína de Palma	84,8	87,6	4
Dodecano / ácido oleico	84,4	87,7	4

A partir da análise da Tabela 2, nota-se que a curva “Absorbância versus teor de diesel na mistura diesel/ palmiste” apresentou o maior erro percentual, cerca de 6%, que pode ser explicado pela difícil homogeneização do palmiste tanto no diesel quanto no dodecano.