

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA**

RAQUEL MEDEIROS DA SILVA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DE ÓLEOS
VEGETAIS E GORDURAS**

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAQUEL MEDEIROS DA SILVA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS E
GORDURAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientadores:

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges. D.Sc.

Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez. D.Sc.

Rio de Janeiro

2010

C2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

333.79 Silva, Raquel Medeiros.
S586 Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais e Gorduras/ Raquel Medeiros da Silva. -Rio de Janeiro:Instituto Militar de Engenharia, 2010.

189 f. il., graf., tab.

Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

1.Energia – Fontes Alternativas de Energia 2. Biocombustível 3. Óleo Vegetal como combustível. I Título. II. Instituto Militar de Engenharia
CDD 333.79

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAQUEL MEDEIROS DA SILVA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS E
GORDURAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientadores: Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges – D. Sc.

Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez - D. Sc.

Aprovada em 06 de Maio de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges – D. Sc. do IME - Presidente

Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez – D.Sc. do IME

Prof. Pedro Paulo Nunes – D. Ing. do IME

Prof. Fábio Bicalho Cano – D. C. do IME

Prof^a Lúcia Regina Raddi de Araújo – D. C. do IQ – UERJ

Prof^a Rosane Aguiar da Silva San Gil – D. C. do IQ - UFRJ

Rio de Janeiro

2010

Ao Senhor Deus
Ao Amado Pai Amaro.
À minha irmã Rute, sobrinhas Isabel e Roberta e
cunhado Beto.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia - IME, em especial à seção de Química pela oportunidade da realização e conclusão deste trabalho.

A Centrais Elétricas Brasileiras S.A. - Eletrobrás, pelo auxílio financeiro no decorrer do estudo.

Ao Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, que me orientou de forma objetiva, competente, e muito paciente durante o desenvolvimento da tese, sempre motivando o trabalho e me incentivando com palavras sábias.

À Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez, pela contribuição para a conclusão deste trabalho.

À Técnica em Química Alessandra, pelo muitas análises realizadas e pelo companheirismo.

A todos os amigos do IME, em especial Erica, Lídia, Bianca, Juliana, Evandro, Paulo, Silvana

À Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz, pelo apoio técnico na realização das análises da tese.

Ao meu amado pai Amaro Medeiros da Silva, pelo papel fundamental na minha formação e em todas as etapas da minha vida.

À minha irmã, sobrinhas e cunhado pelo carinho e apoio mesmo distantes do Rio de Janeiro.

A todos, Obrigada.

“Nada na vida deve ser receado. Tem apenas que
ser compreendido”
Marie Curie

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 A Composição e Estrutura dos Óleos e Gorduras.....	24
2.2 Óleo de Soja.....	28
2.3 Óleo de Palma.....	30
2.4 Sebo Bovino.....	32
2.5 Histórico Sobre o Uso de Óleos Vegetais como Combustíveis.....	33
2.6 Craqueamento Térmico de Óleos Vegetais e Gorduras Animais.....	38
2.7 Craqueamento Térmico de Sabões.....	45
2.8 Craqueamento Catalítico de Ácidos Graxos e Óleos Vegetais.....	52
2.8.1 Histórico do IME.....	52
2.8.2 Catalisadores Ácidos.....	62
2.8.3 Catalisadores Básicos.....	75
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
3.1 Reagentes.....	81
3.2 Catalisadores.....	81
3.2.1 Catalisadores Ácidos.....	83
3.2.2 Catalisadores Básicos.....	84
3.3 Reatores Experimentais.....	84
3.3.1 Reator de Vidro.....	84

3.3.2	Reator de Aço Inox.....	85
3.3.3	Unidade Piloto.....	85
3.4	Procedimento Experimental.....	86
3.4.1	Testes com o Reator de Vidro.....	86
3.4.2	Testes com o Reator de Aço Inox.....	87
3.4.3	Testes com o Reator Piloto.....	88
3.5	Métodos de Análise.....	88
3.5.1	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas.....	89
3.5.2	Ressonância Magnética Nuclear de 1 Hidrogênio e de 13 Carbono.....	89
3.5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	90
3.5.4	Análise Termogravimétrica.....	90
3.6	Caracterização de Catalisadores.....	90
3.6.1	Análise Textural.....	90
3.6.2	Difração de Raios X.....	90
3.6.3	Termodessorção a Temperatura Programada de NH ₃	91
3.6.4	Análise Termogravimétrica (ATG).....	91
3.6.5	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	92
3.6.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	92
3.6.7	Teste Motor.....	92
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
4.1	Caracterização dos Catalisadores.....	94
4.1.1	Catalisadores Ácidos.....	94
4.1.2	Catalisadores Básicos.....	104
4.2	Testes de Craqueamento.....	120
4.2.1	Craqueamento Térmico – Efeito da Temperatura Final de Reação.....	120
4.2.2	Efeito do Tipo de Catalisador.....	127
4.2.2.1	Catalisadores Ácidos.....	127
4.2.2.2	Catalisadores Básicos.....	129
4.2.3	Efeito do Tipo de Material Graxo.....	133

4.2.4	Efeito da Quantidade de Catalisador.....	136
4.2.5	Efeito da Reutilização do Catalisador.....	148
4.3	Craqueamento de Sabões.....	151
4.3.1	Craqueamento Catalítico de Sabões.....	162
4.4	Testes com Outros Reatores.....	166
4.5	Teste Motor.....	168
5.	CONCLUSÃO.....	174
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	176
7.	APÊNDICES.....	186

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Variações dos níveis de CO ₂ na atmosfera e o crescimento na temperatura global.....	21
FIG. 2.1	Representação de uma molécula de triglicerídeo.....	24
FIG. 2.2	Variação do percentual de sebo bovino utilizado na produção de biodiesel.....	33
FIG. 2.3	Composição dos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo da polpa da macaúba e do óleo da amêndoa da macaúba variando-se as temperaturas de reação 700 °C (A) e 800 °C (B).....	41
FIG. 2.4	Proposta de mecanismo de craqueamento do ácido oléico...	42
FIG. 2.5	Distribuição percentual total de gases, total de líquidos e conversão total em relação à temperatura.....	43
FIG. 2.6	Distribuição dos produtos do craqueamento do óleo de canola com a variação da temperatura de reação.....	44
FIG. 2.7	Distribuição percentual em álcool, cetona e acetona (ACA), dimetil éter (DME), aromáticos polinucleares (APN).....	45
FIG. 2.8	Esquema da reação de saponificação de óleo vegetal.....	46
FIG. 2.9	Gráficos da viscosidade cinemática a 40°C das misturas do óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e do óleo diesel com elevado teor de enxofre (B) em misturas com PD, SD e BD em diferentes proporções.....	50
FIG. 2.10	Gráficos da densidade dos combustíveis a 40°C das misturas do óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e do óleo diesel com elevado teor de enxofre (B) misturado com PD, SD e BD em diferentes proporções.....	50
FIG. 2.11	Primeiro reator para a degradação de óleos.....	53
FIG. 2.12	Reatores utilizados no IME: a) Processo contato-vapor; b) Processo contato-direto com refluxo; c) Processo contato-direto, com destilação.....	55
FIG. 2.13	Esquema do reator de fluxo contínuo.....	56
FIG. 2.14	Reator de fluxo contínuo com sistema coletor.....	59

FIG. 2.15	Craqueamento de ácidos graxos com diferentes catalisadores.....	61
FIG. 2.16	Representação do sistema reacional.....	65
FIG. 2.17	Esquema reacional da reação de pirólise com transferência de γ - hidrogênio.....	67
FIG. 2.18	Estrutura de uma zeólita tipo ZSM-5.....	69
FIG. 2.19	Influência da variação da velocidade espacial e da temperatura sobre a seletividade a hidrocarbonetos totais nos testes utilizando-se a HZSM-5 e a sílica-alumina.....	70
FIG. 2.20	Representação esquemática do reator de craqueamento.....	77
FIG. 2.21	Conversão do ácido oléico dependente da variação de temperatura e do catalisador.....	79
FIG. 2.22	Teor de oxigênio nos produtos líquidos em função da temperatura e do catalisador.....	79
FIG. 3.1	Esquema reacional com o reator de vidro.....	84
FIG. 3.2	Reator de aço inox.....	85
FIG. 3.3	Unidade Piloto.....	86
FIG. 4.1	Espectro de infravermelho da sílica (SiO_2).....	95
FIG. 4.2	Espectro de infravermelho do ácido fosfórico sobre sílica ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$).....	95
FIG. 4.3	Espectro de infravermelho do ácido sulfúrico sobre sílica ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$).....	96
FIG. 4.4	Espectro de infravermelho de HZSM-5 (PP1381).....	97
FIG. 4.5	Espectro de infravermelho de HZSM-5 (PP1207).....	97
FIG. 4.6	Espectro de infravermelho da gama-alumina (γ -alumina).....	98
FIG. 4.7	Difratograma de Raios X da sílica.....	98
FIG. 4.8	Difratograma de Raios X da amostra de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ entre 13 e 72%p/p.....	99
FIG. 4.9	Difratograma de Raios X da gama-alumina.....	100

FIG. 4.10	Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1381).....	100
FIG. 4.11	Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1207).....	101
FIG. 4.12	Resultados das análises termogravimétricas de diferentes catalisadores.....	102
FIG. 4.13	Resultados das análises termogravimétricas das HZSM-5 (PP1381 e PP1207).....	103
FIG. 4.14	Espectros de infravermelho dos carbonatos de lítio, potássio, sódio, cálcio e bário.....	106
FIG. 4.15	Espectro de Infravermelho do carbonato de lítio e do carbonato de bário.....	107
FIG. 4.16	Comparação do espectro de infravermelho do óxido de cálcio (CaO) e do carbonato de cálcio (CaCO ₃).....	109
FIG. 4.17	Difratograma de Raios X do carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)....	111
FIG. 4.18	Difratograma de Raios X do carbonato de cálcio (CaCO ₃).....	112
FIG. 4.19	Difratograma de Raios X do carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)..	113
FIG. 4.20	Difratograma de Raios X do carbonato de lítio (Li ₂ CO ₃).....	114
FIG. 4.21	Difratograma de Raios X do carbonato de bário (BaCO ₃).....	114
FIG. 4.22	Resultados das análises termogravimétricas dos carbonatos de bário, lítio, potássio e sódio.....	116
FIG. 4.23	Resultado da análise termogravimétricas do carbonato de cálcio.....	117
FIG. 4.24	Influência da temperatura final de reação no rendimento percentual em produtos líquidos.....	121
FIG. 4.25	Influência da temperatura final de reação na acidez dos produtos líquidos.....	122
FIG. 4.26	Espectros de infravermelho do óleo de soja (A) e do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C (B).....	123
FIG. 4.27	Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de soja refinado.....	124

FIG. 4.28	Representação típica de uma molécula de ester de cadeia longa.....	125
FIG. 4.29	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja.....	126
FIG. 4.30	Relação entre o tipo de catalisador ácido e o índice de acidez dos produtos líquidos.....	127
FIG. 4.31	Índice de acidez dos produtos líquidos com os catalisadores básicos.....	130
FIG. 4.32	Espectros de infravermelho do óleo de soja (preto), do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C (vermelho) e do produto líquido do craqueamento do óleo de soja com carbonato de sódio (verde).....	132
FIG. 4.33	Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do óleo de soja com 20% de carbonato de sódio.....	137
FIG. 4.34	Espectros de infravermelho dos produtos líquidos do craqueamento térmico do sebo bovino com 5,10 e 20% de Na_2CO_3	140
FIG. 4.35	Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sebo com 20% de Na_2CO_3	141
FIG. 4.36	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sebo com 20% de Na_2CO_3	141
FIG. 4.37	Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do sebo bovino com 20% de carbonato de sódio.....	143
FIG. 4.38	Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do óleo de palma bruto com 20% de carbonato de sódio.....	145
FIG. 4.39	Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do ácido palmítico com 20% de carbonato de sódio.....	147
FIG.4.40	Índice e acidez do produto líquido em função do número de ciclos de (re) utilização de 20% de carbonato de sódio.....	149
FIG. 4.41	Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de sódio usado.....	150
FIG. 4.42	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial.....	152

FIG. 4.43	Representação gráfica da composição do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial.....	154
FIG. 4.44	Análise termogravimétrica do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial e de uma amostra de óleo diesel (S500).....	156
FIG. 4.45	Espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio.....	157
FIG. 4.46	Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio.....	158
FIG. 4.47	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio.....	159
FIG. 4.48	Espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão cálcico de óleo de soja.....	160
FIG. 4.49	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do sabão cálcico do óleo de soja.....	161
FIG. 4.50	Espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio.....	163
FIG. 4.51	Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio.....	164
FIG. 4.52	Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio.....	165
FIG. 4.53	Avaliação do consumo de diesel verde (DV11) e do óleo diesel comercial (ml/s).....	169
FIG. 4.54	Percentual de monóxido de carbono nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.....	170
FIG. 4.55	Percentual de dióxido de carbono nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.....	170
FIG. 4.56	Quantidade de NOx nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial (em ppm).....	171

FIG. 4.57	Percentual de hidrocarbonetos nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.....	171
FIG. 4.58	Opacidade do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.....	172

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Fórmulas químicas e nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns.....	25
TAB. 2.2	Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.	26
TAB. 2.3	Consumo mundial de óleos vegetais – em milhões t e %.....	27
TAB. 2.4	Balanço oferta e demanda no Brasil para o óleo de soja nos 5 últimos anos comerciais, em 1000 toneladas (fevereiro/janeiro).....	29
TAB. 2.5	Propriedades de alguns óleos vegetais “in natura” e do óleo diesel.....	34
TAB. 2.6	Problemas e soluções potenciais para o uso direto de óleos vegetais como combustível.....	36
TAB. 2.7	Propriedades físico-químicas dos bio-óleos obtidos por diferentes reatores de craqueamento.....	47
TAB. 2.8	Propriedades físico-químicas dos destilados.....	49
TAB. 2.9	Distribuição dos produtos da pirólise do estearato de sódio e do oleato de sódio.....	51
TAB. 2.10	Craqueamento catalítico do óleo de soja cru e pré-hidrogenado em presença de catalisador alumina η à 400°C	53
TAB. 2.11	Craqueamento termocatalítico de diferentes cargas (catalisadores: alumina η em forma de extrudados e magnésia em pó).....	54
TAB. 2.12	Resultados da pirólise do óleo de soja e pinhão manso no reator contínuo.....	57
TAB. 2.13	Resultados obtidos em reator de leito fixo e fluxo contínuo a 410°C.....	58
TAB. 2.14	Composição dos produtos do craqueamento do ácido caprílico com H_3PO_4/SiO_2 e SiO_2	59
TAB. 2.15	Propriedades físico-químicas do produto líquido do lodo, do substrato ácido e do óleo de canola.....	64
TAB. 2.16	Composição dos produtos de craqueamento do óleo derivado da madeira.....	68

TAB. 2.17	Pirólise de ácidos graxos e do óleo da semente de penaga em presença de carbonato de sódio.....	76
TAB. 4.1	Área específica dos catalisadores testados.....	101
TAB. 4.2	Resultado da perda de massa dos catalisadores.....	103
TAB. 4.3	Acidez areolar dos catalisadores [$\mu\text{mol}/\text{NH}_3$].....	104
TAB. 4.4	Frequência das bandas de referência dos metais alcalinos e terrosos.....	108
TAB. 4.5	Vibrações fundamentais do ânion carbonato observados nos espectros da calcita e aragonita.....	108
TAB. 4.6	Propriedades texturais dos carbonatos básicos.....	115
TAB. 4.7	Decomposição térmica de carbonatos básicos.....	118
TAB. 4.8	Composição (%) dos elementos na forma de óxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.....	119
TAB. 4.9	Vibrações características dos ácidos graxos (carboxílicos)...	124
TAB. 4.10	Deslocamento químico dos átomos de carbono de ácidos com longas cadeias, ésteres metílicos, ésteres de glicerol, nitrilas, amidas, álcoois e acetatos.....	125
TAB. 4.11	Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido....	128
TAB. 4.12	Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos.....	130
TAB. 4.13	Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do óleo de palma bruto com catalisadores ácidos e básicos.....	134
TAB. 4.14	Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do sebo bovino com catalisadores ácidos e básicos.....	135
TAB. 4.15	Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do óleo de soja com diferentes percentuais de carbonato de sódio (5,10 e 20%).....	136
TAB. 4.16	Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do óleo de soja com 20% de carbonato de sódio na faixa entre C13 e C17.....	138

TAB. 4.17	Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do sebo bovino com diferentes percentuais de carbonato de sódio (5,10 e 20%).....	139
TAB. 4.18	Deslocamentos químicos característicos do produto, RMN de ¹ H.....	142
TAB. 4.19	Deslocamentos químicos característicos do produto, RMN de ¹³ C.....	142
TAB. 4.20	Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido do craqueamento do sebo bovino.....	144
TAB. 4.21	Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do óleo de palma com 20% de carbonato de sódio, faixa entre C13 e C17.....	146
TAB. 4.22	Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do ácido palmítico com 20% de carbonato de sódio, faixa entre C13 e C17.....	148
TAB. 4.23	Rendimentos e índices de acidez dos testes de reutilização do carbonato de sódio.....	149
TAB. 4.24	Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico – índice de acidez do produto líquido e balanço de massa...	151
TAB. 4.25	Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial.....	153
TAB. 4.26	Propriedades físico-químicas do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial.....	155
TAB. 4.27	Propriedades dos produtos líquidos do craqueamento catalítico de sabão de sódio.....	162
TAB. 4.28	Avaliação do desempenho de diferentes reatores de craqueamento (10% de carbonato de sódio e sebo bovino)...	166
TAB. 4.29	Caracterização preliminar da amostra de diesel verde (DV) e comparação com as especificações do óleo diesel mineral...	168

RESUMO

O craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras animais para a produção de hidrocarbonetos foi objeto de vários estudos na última década. Este estudo avaliou diferentes catalisadores ácidos e básicos em reações de craqueamento, tendo como meta a obtenção de um produto líquido potencialmente aplicável como biocombustível.

Mais especificamente, estudou-se o comportamento de diferentes classes de catalisadores na reação de craqueamento do óleo de soja, do óleo de palma e do sebo bovino em reatores batelada. Foram avaliados catalisadores ácidos tradicionalmente utilizados nas reações de craqueamento (HZSM-5 e alumina), catalisadores ácidos suportados ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$) e catalisadores básicos (carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos). Paralelamente, foram realizados ainda testes de craqueamento de sabões de diferentes tipos.

De uma forma geral, os catalisadores levaram à obtenção de produtos de melhor qualidade que o produto obtido pelo craqueamento térmico. Além disso, também de uma forma geral, o uso dos catalisadores diminuiu a temperatura necessária para o craqueamento em 10 a 20 °C. No entanto, com relação ao índice de acidez do produto líquido, somente os catalisadores básicos produziram craqueados com valores aceitáveis para utilização como combustível.

Os seguintes parâmetros foram avaliados: temperatura de craqueamento, tipo de matéria prima, tipo e quantidade de catalisador e tipo de reator. Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador carbonato de sódio, que forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível. Em termos de matéria prima, os testes com o sebo bovino (gordura saturada) forneceram os produtos com maior percentual em hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel, entre 13 e 17 carbonos.

O carbonato de sódio foi (re)utilizado em quatro ciclos de reação de craqueamento, apresentando resultados basicamente idênticos para os testes. Estes resultados confirmam a ação catalítica do produto e sinalizam para uma redução dos custos do processo no item catalisador.

Finalmente foi realizado um teste motor preliminar utilizando o produto da reação do craqueamento do sebo bovino com o carbonato de sódio, misturado na proporção de 11% (v/v) com óleo diesel comercial. Os resultados foram bastante positivos, com a mistura mostrando comportamento similar ao óleo diesel comercial e confirmando a potencialidade do uso do craqueado de materiais graxos em motores diesel.

ABSTRACT

The thermo catalytic cracking of vegetable oils and animal fats for the production of hydrocarbons has been the subject of several studies over the last decade. This study evaluated different acid and basic catalysts in cracking reactions, with the goal of obtaining a liquid product potentially applicable as a biofuel.

More specifically, the behavior of different classes of catalysts for the cracking of soybean oil, palm oil and beef tallow was studied in batch reactors. The following catalysts were evaluated: traditional cracking catalysts (HZSM-5 and alumina), supported acid catalysts ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$) and basic catalysts (carbonates of alkali metals and alkaline earth metals). In parallel, the thermo cracking of different soaps was tested.

In general, the catalysts led to products of better quality than the product obtained by thermal cracking. In addition, the use of catalysts decreased the temperature required for cracking at 10-20 ° C. However, with respect to acid value, only the basic catalyst produce liquid products with acceptable values for use as fuel.

The following parameters were evaluated: cracking temperature, raw material, type and amount of catalyst and reactor type. The best results were obtained with sodium carbonate, which gave products of low acidity and with good characteristics for use as fuel. In terms of raw materials, the tests with beef tallow (saturated fat) yielded the products with the highest percentage in the C_{13} – C_{17} range (diesel range).

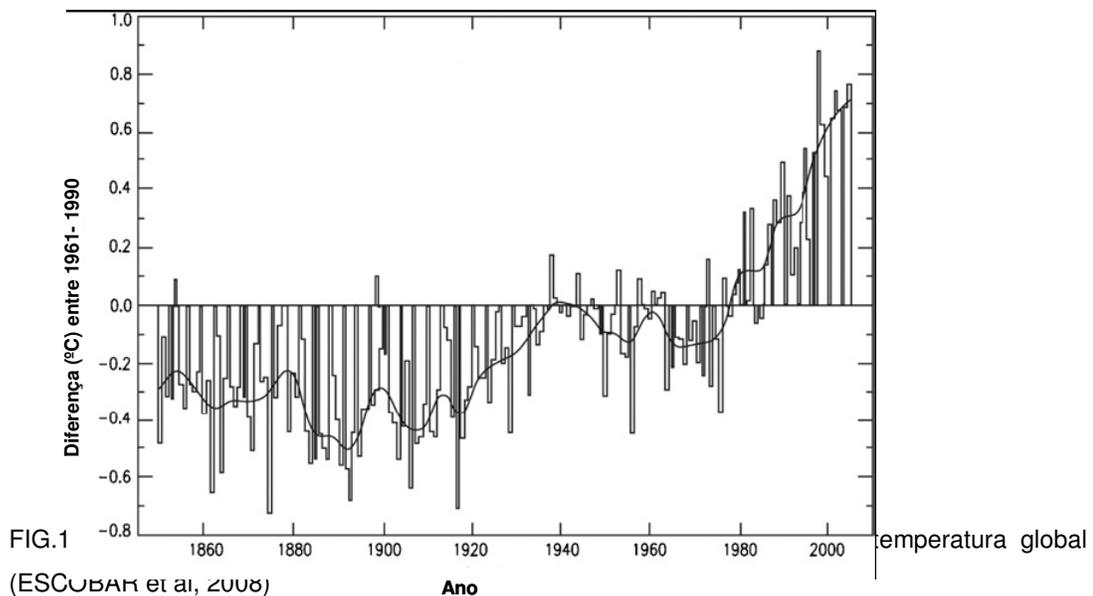
The sodium carbonate was (re)used in four cycles of reaction, showing essentially identical results for the tests. These results confirm the catalytic action of the material and point to a cost reduction in the process.

Finally, a motor test was performed using the primary reaction product of the beef tallow cracking with sodium carbonate mixed in the proportion of 11% (v/v) with commercial diesel oil. The results were very positive, with the mixture showing a similar behavior compared to commercial diesel oil and confirming the potential use of oil and fats cracked products in diesel engines.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, em paralelo com a crescente pressão pela preservação do meio ambiente, tem motivado diferentes pesquisas visando a produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis, ambientalmente mais aceitáveis (ABREU et al, 2004).

As alterações no clima ocorrem como resultado da variabilidade intrínseca dos sistemas climáticos e da ação de fatores externos naturais ou ocasionados pela ação do homem. As emissões de gases do efeito estufa tendem a elevar a temperatura do planeta excessivamente. O aumento da temperatura chegou a 0,6%, com previsões variando entre 2 e 4°C até o final deste século. O Relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) reconhece que o aquecimento global é o resultado líquido das atividades humanas. Um dos gases do efeito estufa mais importante é o CO₂. No século passado, a concentração atmosférica de CO₂ alcançou seus níveis mais elevados, como indicado na FIG. 1.1 que demonstra as variações dos níveis de CO₂ na atmosfera e o aumento na temperatura global.



Desde o período pré-industrial, a concentração atmosférica de gases do efeito estufa tem aumentado, como consequência, das atividades desenvolvidas pelo homem. Este aumento é principalmente causado pelo uso insustentável dos combustíveis fósseis e as mudanças no uso da terra. A variação esperada em relação ao clima inclui alterações na intensidade e na distribuição das chuvas, a elevação do nível dos oceanos e um crescente aumento na frequência e intensidade de fenômenos climáticos extremos (ESCOBAR et al, 2008). Existem muitos esforços ao redor do mundo para proteger o ambiente da deterioração, incluindo pesquisas inovadoras focadas nas fontes

renováveis de energia. (BAJPAI et al, 2009)

Na verdade, muitos estudos sobre fontes alternativas de energia são antigos, mas só foram retomados mais recentemente após décadas de petróleo barato. É o caso particular dos estudos sobre o uso de óleos vegetais em motores, que começaram há mais de cem anos atrás com Rudolf Diesel testando um óleo vegetal como combustível em seu motor. Com o advento da indústria do petróleo e a disponibilização de frações refinadas para uso combustível o óleo vegetal foi praticamente abandonado e o motor diesel passou a evoluir baseado na fração que passou a ser denominada diesel.

Mais tarde, durante o período da Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram usados novamente como combustível em situações de emergência. Depois, somente com as crises do petróleo na década de 70 e, de forma mais definitiva, nos anos 90 é que estas pesquisas passaram a ser efetivamente encaradas como fundamentais para ajudar a solucionar o dilema entre o aumento do uso de energia e a preservação do meio ambiente.

Combustíveis alternativos podem ser obtidos da biomassa por métodos físicos, químicos e biológicos. Um dos processos mais utilizados consiste na obtenção do etanol pela fermentação do milho ou da cana de açúcar, com tecnologias já bem estabelecidas. Além do uso de biomassa, a geração de energia de forma renovável inclui ainda uma ampla gama de tecnologias, incluindo a energia eólica, energia solar, energia geotérmica, energia das marés (MAHER & BRESSLER, 2007).

Uma parcela significativa de pesquisa em energia renovável é dedicada ao aproveitamento energético da biomassa. Depois de decorridos muitos anos desde o início da implementação do Programa Nacional de Álcool, existe uma nova demanda que envolve a utilização de óleos vegetais e de seus derivados nos setores de transporte e na geração de energia. No entanto, as tecnologias envolvendo o uso de bio-óleos ainda necessitam de muito desenvolvimento.

O termo biocombustível ou combustível biorenovável é usado para se referir a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que são predominantemente produzidos a partir da biomassa. Biocombustíveis líquidos são divididos nas seguintes categorias: (a) bioálcoois, (b) óleos vegetais e biodiesel e (c) biopetróleo e óleos sintéticos. Os biocombustíveis são importantes porque eles substituem os combustíveis de petróleo e espera-se o aumento da demanda por biocombustíveis no futuro, tanto puros como misturados a combustíveis fósseis. Os biocombustíveis destacam-se por apresentarem muitas vantagens, incluindo a sustentabilidade, a redução na emissão dos gases do efeito estufa, desenvolvimento na estrutura social regional e por aumentar o suprimento na agricultura (DEMIRBAS, 2009).

Embora os óleos vegetais sejam uma alternativa de combustível promissora é necessário que sofram tratamentos térmicos e/ou químicos antes de serem utilizados nos motores. Estes processos proporcionam melhorias em suas propriedades de queima e redução nas emissões.

Existem vários métodos para a conversão de óleos vegetais em bio-óleos, dos quais o mais comum é o processo de transesterificação, no qual um álcool reage com o óleo para formar ésteres (biodiesel) e glicerol. Outro método para a conversão de óleos vegetais para um produto combustível ocorre por reações de craqueamento termo-catalítico. (LI et al, 2009)

O craqueamento consiste na decomposição térmica ou catalítica dos óleos obtendo-se misturas de hidrocarbonetos nas diferentes faixas de combustíveis. A grande potencialidade em oleaginosas do Brasil motiva os estudos de craqueamento termo-catalítico dos mais diversos óleos. Este trabalho tem por objetivo realizar o craqueamento de diversos óleos vegetais visando obter hidrocarbonetos, especialmente na faixa do diesel. Foram avaliados catalisadores comerciais, modificados e preparados em laboratório. Deve-se ressaltar que desde a década de 80, a seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia, conveniado com outros laboratórios nacionais e estrangeiros, vem desenvolvendo estudos que viabilizam o uso de óleos vegetais como combustível, com especial ênfase na avaliação de catalisadores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras apresentam como componentes básicos substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. A classe principal dos triglicerídeos é formada por moléculas derivadas da glicerina com diferentes tipos de ácidos graxos conforme representado na FIG.2.1. Os glicerídeos são definidos como produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácidos graxos (MORETTO, 1998).

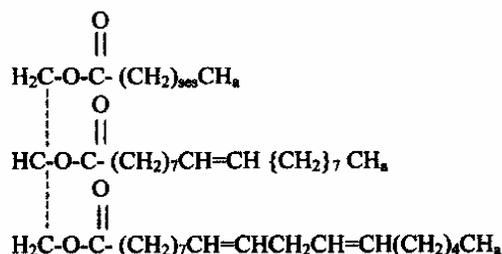


FIG.2.1 Representação de uma Molécula de Triglicerídeo (BARNWAL E SHARMA, 2005).

O limite inferior para o ponto de fusão das gorduras é de 20°C e o produto é considerado óleo quando seu ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. O termo gordura, contudo, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância (MORETTO, 1998).

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila. Estes ácidos diferem basicamente entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das ligações insaturadas. Estas diferenças na estrutura química influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras. Estes ácidos são divididos em saturados, insaturados e incomuns. Estes últimos apresentam um número ímpar de átomos de carbono, como o caso do ácido margárico e outros de estruturas mais complexas. Aparecem em diminutas proporções e, portanto, são dificilmente detectados (HARTMAN, 1982). A TAB.2.1 apresenta as fórmulas químicas e nomenclaturas dos ácidos graxos mais comuns (BARNWAL E SHARMA, 2005).

TAB. 2.1 Fórmulas químicas e nomenclatura dos ácidos graxos mais comuns (BARNWAL E SHARMA , 2005)

Nome do ácido graxo	Nomenclatura dos ácidos graxos	Nº de átomos de Carbono/Nº de ligações dupla	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂

Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachidico	Eicosenóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocerico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	Cis-9-Octadecanóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9,cis-12- Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenico	Cis-9,cis-12,cis-15- Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Eurístico	Cis-13-Docosanóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

De acordo com a sua oleaginosa de origem ou até mesmo com o seu local de cultivo, cada tipo de óleo possui propriedades físico-químicas específicas. A composição química em ácidos graxos de diferentes tipos de óleos vegetais e de gorduras animais está apresentada TAB. 2.2

TAB. 2.2 Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras (BALAT E BALAT, 2008).

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Estearico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Outros Ácidos
Sebo	29,0	24,5	-	44,5	-	-
Coco	5,0	3,0	-	6,0	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-

Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	3,0
Amêndoa	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	0,3
Semente de Papoula	12,6	4,0	0,1	22,3	60,2	0,8
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	9,1
Cártamo	7,3	1,9	0,1	13,5	77,0	0,2
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	0,1

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma (dendê). Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO et al, 2000).

Apesar de existir uma vasta diversidade de oleaginosas cultivadas e nativas sendo explorada para fins comerciais, a produção mundial está concentrada nos óleos de palma e de soja.

O Brasil se destaca pela sua capacidade produtiva decorrente dos investimentos no setor agroindustrial e pela sua extensão territorial, o óleo de soja é o óleo vegetal mais produzido. A TAB. 2.3 apresenta o consumo mundial de óleos vegetais para fins alimentícios e industriais, no período de 2004 a 2007 (em milhão t e %)

TAB. 2.3 Consumo Mundial de Óleos Vegetais - em milhão t e % (OILSEEDS 2007)

Ano	Consumo Total (a)	Alimentos (b)	Industrial (c)	(b/a)	(c/a)
2003/04	100,4	86,7	13,7	86,3	13,7

2004/05	107,9	91,4	16,5	84,7	15,3
2005/06	115,3	95,8	19,5	83,1	16,9
2006/07	121,5	99,3	22,2	81,7	18,3
2007/08	126,7	102,5	24,1	80,9	19,1

Cabe destacar que a demanda pelo óleo de soja é impulsionada principalmente pelo farelo. No passado, a taxa de crescimento na demanda por farelo de soja foi aproximadamente a mesma que a taxa de crescimento por óleo vegetal, de modo que, o óleo de soja tem se mantido, praticamente, constante neste mercado de óleos. Os níveis de produção dos outros óleos permaneceram também constantes, com exceção do óleo de palma cuja produção cresceu de forma considerável na última década.

2.2 ÓLEO DE SOJA

A soja (*Glicine max L.*) é uma das mais importantes oleaginosas no mundo, cujos teores de óleo e proteína nos grãos podem ultrapassar 20% e 40%, respectivamente (MIRANDA et al, 2003). A soja é uma leguminosa de ciclo anual (90 a 160 dias) originária do extremo Oriente. Na China, a espécie é cultivada há milhares de anos. Originariamente, a soja é uma planta subtropical, mas, com o melhoramento genético, pode ser cultivada hoje até a latitude de 52º N. Na década de 20 do século

passado, agricultores americanos iniciaram o cultivo da soja em larga escala para uso como insumo para ração animal. O óleo de soja e seu farelo são os principais produtos da indústria da soja, sendo cultivada em larga escala nos Estados Unidos da América, Argentina, China e Brasil.

No Brasil, o grão foi introduzido no estado do Rio Grande do Sul por volta de 1960 e até meados de 1970, cerca de 80% da produção nacional de soja estava concentrada na Região Sul. Atualmente, seu cultivo avançou por todo Cerrado e chegou até a Região Norte do país (CAVALETT, 2008). O óleo é extraído com hexano a partir dos grãos macerados, que contêm normalmente de 15 a 18% de óleo. O óleo bruto extraído pode ainda ser refinado, em particular para remover a quantidade relativamente grande de gomas presentes (lecitina ou fosfolipídios). Sendo um bom surfactante, a lecitina de soja encontra boa aplicação na indústria de pigmentos, além de ser usada como agente no controle de floculação.

Além disso, no país, o farelo de soja é o principal produto exportado, enquanto que a produção do óleo de soja é destinada principalmente ao mercado interno. O excedente produzido possibilita a inserção do óleo de soja como matéria-prima para diversos fins, com destaque para a produção de biodiesel. O balanço de oferta e demanda no Brasil para do óleo de soja nos cinco últimos anos está representado na TAB.2.4

TAB. 2.4 Balanço Oferta e Demanda no Brasil para o óleo de soja nos 5 últimos anos comerciais, em 1000 toneladas (fevereiro/janeiro)

Óleo	2008/09 (p)	2007/08	2006/0 7	2005/06	2004/05
Estoque Inicial	291	311	272	275	202
Produção	6.200	6.047	5.512	5.709	5.549
Importação	50	101	26	3	14
Consumo Interno	4.100	3.647	3.238	3.120	3.050
Exportação	2.200	2.521	2.261	2.595	2.442
Estoque Final	241	291	311	272	275

Fonte / Elaboração: Abiove

(p) Previsão - 16 de outubro de 2008

(*) O valor refere-se somente aos estoques em poder das Indústrias de Óleos Vegetais

Portanto, o grande crescimento da produção de soja no Brasil, nas últimas décadas, proporcionou a expansão da fronteira agrícola para o cerrado brasileiro, levando o progresso e o desenvolvimento para a região Centro-Oeste. O Brasil é o país que possui as melhores condições de atender o crescimento da demanda mundial de soja, porém, o seu futuro dependerá da sua competitividade no mercado global, sendo o empenho do produtor e a abertura e integração de vias de escoamento da produção os pontos fundamentais do processo. Plano Nacional de Energia -2030 – EPE 2007

Os mercados internacionais de soja têm se expandido rapidamente, devido ao aumento da demanda por parte dos países asiáticos, e do bom nível de capitalização dos sojicultores, além do fato de ocorrer quebra de safra em alguns países como os estados Unidos da América.

2.3 ÓLEO DE PALMA

A palma (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira de origem africana, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. O fruto da palma produz dois tipos de óleo: óleo de palma (palm oil, em inglês), extraído da parte externa do fruto, o mesocarpo; e óleo de palmiste (palm kernel oil, em inglês), extraído da semente, um óleo mais leve similar aos óleos de coco e de babaçu. O uso do óleo de palma data do tempo dos egípcios. A palma consta dos relatos dos primeiros navegadores do século XV, como parte integrante da paisagem e da cultura popular da África.

A palma foi introduzida no continente americano pelo comércio de escravos, tendo chegado ao Brasil no século XVII, na Bahia. Sendo uma planta perene e de grande porte, a palma, quando adulta, oferece perfeito recobrimento do solo. Assim, a exploração comercial da palma pode ser considerada aceitável em termos de estabilidade ecológica e de baixos impactos negativos ao ambiente. A produção da planta inicia 3 anos após o plantio e sua produção é distribuída ao longo do ano, por mais de 25 anos consecutivos, sendo considerada como excelente atividade para a geração de empregos permanentes de boa qualidade ([PLANETAORGANICO](#), 2009).

O óleo de palma é obtido através de várias etapas de processo. O primeiro passo do processamento produz o óleo bruto, extraído do mesocarpo do fruto. Numa segunda fase, o óleo bruto pode ser refinado ou também fracionado usando um processo de cristalização e separação simples onde são obtidas uma fração sólida (estearina) e uma fração líquida (oleína). Este óleo apresenta coloração vermelho-alaranjada característica da presença de altos teores de carotenóides e de vitamina E. Durante o seu refino, os carotenóides são termicamente destruídos e o óleo é branqueado para produzir a cor desejada do óleo refinado, branqueado e desodorizado (NG, 2003).

Durante o processo de extração industrial de óleo vegetal de palma dos cachos de frutos frescos são obtidos os seguintes rendimentos: óleo de palma bruto (20%), óleo de palmiste (1,5%), torta de palmiste (3,5%), cachos vazios (22%), fibras (12%),

cascas (5%), efluentes líquidos (50%) (BIODIESELBR, 2009).

Tradicionalmente, o óleo de palma tem sido um insumo importante para as indústrias de alimentos e de oleoquímica. Na Malásia, maior produtor mundial, este é muito utilizado também na produção de biodiesel para o uso em frotas de ônibus e carros. Já no mercado brasileiro, devido à pequena produção interna, o consumo está concentrado na indústria alimentícia. Devido ao alto teor de ácidos graxos saturados, este óleo pode ser usado sem hidrogenação como o componente de gordura sólida em muitas formulações (CORLEY, 2009). Apesar do dendê, espécie africana (*Elaeis guineensis*) ou seu híbrido com espécie amazônica (*E. guineensis* x *E. oleífera*), ser bastante apropriado à região norte, devido às características climáticas por ela apresentadas e possuir alto potencial de rendimento de óleo; a área cultivada no Brasil, bolsões nos estados do Pará, Amazonas e Bahia, somam apenas cerca de 80 mil hectares cultivados no Brasil. Uma ação sugerida foi a criação recente do *PROPALM – Programa de Incentivo à Produção de Palmeiras Oleíferas para a Produção de Óleos e Produtos da Agroenergia em Áreas Seleccionadas do Brasil*, incluindo um “Programa específico para o Plantio e Produção de Óleo de Dendê em regiões seleccionadas da Amazônia e Bahia”; e, um “Programa de Extrativismo Sustentável e Domesticação de Palmeiras Oleíferas Nativas com potencial para plantios comerciais em regiões distintas do Brasil.”

Além disso, em 2009, a Empresa Vale do Rio Doce, deu seu primeiro passo em busca do óleo de palma como matéria-prima para o biodiesel. Uma parceria da usina com a Biopalma da Amazônia espera obter a matriz energética a partir de 2014. O investimento total previsto para obtenção estimada de 500 mil toneladas, por ano, do combustível é de US\$ 500 milhões, destes US\$ 305 milhões serão injetados pela Vale. O objetivo é abastecer as 216 locomotivas do Sistema Norte. A colheita dos primeiros frutos e a produção de óleo deve começar em 2011. (GONZALEZ et al,2008)

Além do uso de óleos vegetais para a produção de biodiesel, tecnologias recentes demonstram também a possibilidade de utilização de gorduras animais, principalmente o sebo bovino. O sebo é um subproduto da indústria de processamento de carnes com diversas aplicações na indústria química, mas que tem despertado interesse como matéria prima na produção de biocombustíveis em

função do seu custo e disponibilidade.

2.4 SEBO BOVINO

O sebo bovino é a gordura obtida no processamento de carnes de origem bovina. O material se apresenta pastoso à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico. O sebo pode ser extraído de qualquer parte do animal. A qualidade do produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade nas etapas de processo e transporte (CAMPESTRE, 2009).

Dados do IBGE mostram que o Brasil é o país com maior rebanho bovino comercial do mundo e é o segundo maior produtor de carne bovina, tendo abatido no primeiro trimestre de 2009 aproximadamente entre 2 e 2,5 milhões cabeças de gado (IBGE, 2009). O processamento da carne bovina segue as seguintes etapas: após o abate, a carcaça do animal é levada ao frigorífico onde ocorre a separação das carnes para comercialização e das outras partes sem utilização direta (aparas, vísceras, ossos e resíduos). Estas são levadas para a trituração, onde o produto já triturado é carregado num digestor sob a temperatura de 120 °C. Na etapa posterior, a fase líquida e a fase sólida são separadas; o produto líquido então é conduzido a um clarificador onde se obtém o sebo bovino. Já o produto sólido é levado a um moinho para a fabricação de rações animais (EMBRAPA, 2009).

Devido ao alto custo dos óleos vegetais, o sebo bovino vem sendo utilizado para produção de biodiesel no Brasil. Em janeiro de 2009, a porcentagem relativa ao uso do sebo bovino na produção de biodiesel atingiu um pico de 25%. Mesmo com esta participação significativa, a gordura animal ainda é pouco associada à produção de biodiesel. A empresa Biocapital, por exemplo, não costuma divulgar que sua usina localizada em Charqueada (SP) é a maior do país a utilizar 100% de sebo bovino como matéria-prima. A FIG. 2.2 apresenta a variação do percentual de sebo bovino utilizado na produção de biodiesel entre Out. 2008 e Jun. 2009 (GOMES et al, 2009).



FIG. 2.2 Variação do percentual de sebo bovino utilizado na produção de biodiesel (GOMES et al, 2009).

Pode-se observar que o sebo bovino vem assumindo gradualmente um papel de grande relevância como material alternativo aos óleos vegetais tradicionalmente utilizados como matéria-prima para produção do biodiesel no Brasil. Em junho de 2009 contribuiu cerca de 15% como matéria prima para produção do biodiesel.

2.5 HISTÓRICO SOBRE O USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEIS

Há mais de cem anos, Rudolf Diesel testou o óleo de amendoim como combustível para seu motor. Com o advento do petróleo barato, frações apropriadas do óleo cru foram refinadas para servirem como combustível e o óleo diesel e os motores diesel evoluíram juntos. Nos anos 30 e nos anos 40, em situações de emergência, os óleos vegetais foram usados como combustível em substituição ao diesel. Atualmente, por causa dos aumentos de preço do petróleo, dos recursos limitados do óleo fóssil e das questões ambientais há um interesse renovado no uso dos óleos vegetais e gorduras animais como matérias-primas para a produção de biocombustíveis, como o biodiesel. Cabe lembrar que o uso continuado e crescente do petróleo intensificará a poluição do ar local e ampliará problemas do aquecimento global causados pelo dióxido de carbono (MA E HANNA, 1999).

Os combustíveis alternativos devem ser facilmente disponíveis, favoráveis ao meio ambiente, tecnológica e economicamente competitivos. Entre as alternativas combustíveis estão os triglicerídeos (óleos vegetais / gorduras animais) e seus derivados. Os óleos vegetais são renováveis e amplamente disponíveis a partir de diversas fontes no mundo inteiro. Os óleos têm índices de enxofre próximos de zero e causam menos danos ao meio ambiente do que o diesel (menor ação do efeito de estufa) (BARNWAL E SHARMA, 2005). A TAB. 2.5 apresenta as propriedades de alguns óleos vegetais *in natura* comparadas com as propriedades do óleo diesel.

TAB. 2.5 Propriedades de alguns óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel (COSTA NETO, 2000)

Características	Tipo de Óleo					Óleo Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	942 1	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd	38	38-40	36- 39	38	40
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0 – 4,3
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM))	1,0	0,5	1,0	nd	2,0	2,0
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% do resíduo seco (%)	nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

Apesar de várias propriedades físico-químicas dos óleos vegetais serem semelhantes as do óleo diesel, há muitos problemas associados com a sua utilização direta no motor diesel (especialmente no motor de injeção direta), incluindo:

1. Formação de depósitos nos injetores a tal ponto que a atomização do combustível não ocorre corretamente com a obstrução dos orifícios,
2. Depósitos de carbono,
3. Adesão de óleo no anel,
4. Engrossamento ou coagulação do óleo de lubrificação em consequência da contaminação pelos óleos vegetais,
5. Problemas de lubrificação (MEHER, 2006).

Estes problemas associados à aplicação direta do óleo vegetal estão ligados a sua baixa volatilidade e o seu caráter poliinsaturado. Os problemas e as potenciais soluções para o uso direto de óleos vegetais como combustível foram resumidos por AGARWAL (2007) conforme apresentado na TAB. 2.6

TAB. 2.6 Problemas e soluções potenciais para o uso direto de óleos vegetais como combustível (AGARWAL, 2007)

Problema	Causa do Problema	Solução Potencial
Curto prazo		
1. Partida a frio	Elevada viscosidade, baixo cetano, e baixo ponto de fulgor para os óleos vegetais.	Pre-aquecer o combustível antes da injeção. Alterar quimicamente o combustível.
Entupimento e formação de gomas nos filtros, linhas e injetores	Gomas naturais (fosfatídeos) no óleo vegetal e as cinzas.	Refinar parcialmente o óleo para remover as gomas e o uso de filtros de quatro microns
Batendo máquina	Cetano muito baixo de alguns óleos vegetais. Tempo de injeção impróprio.	Ajustar o tempo de injeção. Realizar o pré-aquecimento do óleo antes da injeção. Alterar quimicamente o combustível
Longo prazo		
Formação de Coque nos injetores e deposição de carbono nos pistões e no cabeçote no motor	Elevada viscosidade dos óleos vegetais, combustão incompleta do combustível. Baixa combustão de cargas parciais	Aquecer o combustível antes da injeção. Mudar o motor para diesel operando com cargas parciais. Alterar o quimicamente o combustível.
Desgaste excessivo do motor	Elevada viscosidade dos óleos vegetais, combustão incompleta do combustível. Baixa combustão de cargas parciais. Possibilidade de ácidos graxos livres no óleo vegetal. Diluição do óleo lubrificante no óleo vegetal no motor.	Aquecer o combustível antes da injeção. Mudar motor para diesel operando com cargas parciais. Alterar o combustível quimicamente. Aumentar as mudanças de óleo lubrificante. Usar aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação
Falha do óleo lubrificante no motor devido a polimerização.	Acúmulo de óleo vegetal poliinsaturado na caixa de óleo onde ocorre polimerização.	Aquecer o combustível antes da injeção. Mudar o motor para diesel operando com cargas parciais. Alterar o combustível quimicamente. Aumentar as mudanças de óleo lubrificante. Usar aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação

Atualmente, existe um bioconversor de biocombustível para utilização de óleo vegetal 'in natura' nos motores do ciclo diesel. Este é formado por circuitos eletrô-mecânicos, que ao ser instalado nos motores do ciclo diesel, permite o uso de óleo vegetal 'in natura' livre de impurezas, como combustível, fazendo com que o óleo vegetal fique mais fino, devido provavelmente a diminuição da viscosidade, melhorando a queima e o funcionamento do motor na medida que o óleo esquentando (PI0500431-4)

Normalmente, quatro métodos são usados para modificar as propriedades dos óleos e gorduras de forma a minimizar os problemas associados a seu uso direto em motores diesel: (1) diluição em diesel ou solventes, (2) micro-emulsificação, (3) transesterificação, e (4) pirólise (craqueamento). A técnica mais comum é a transesterificação, usada na produção de biodiesel (MAHER E BRESSLER, 2007).

A diluição do óleo vegetal com óleo diesel ou com querosene é a solução mais simples para minimizar os problemas associados ao uso direto. É uma solução muito usada hoje nas áreas agrícolas produtoras de óleos vegetais no Brasil. Os agricultores alimentam seus tratores, caminhões e colheitadeiras com misturas que contêm normalmente de 40 a 60% de óleo vegetal. A técnica de diluição não elimina os problemas relacionados ao uso direto do óleo vegetal, apenas minimiza seus efeitos, prolongando a vida útil do motor.

De maneira similar, a micro emulsão dos óleos vegetais tem por objetivo a redução da viscosidade do óleo e o aumento de sua volatilidade. Existem estudos no Brasil para produzir emulsões combustíveis a base de óleos vegetais e etanol. Testes de resistência em laboratório indicaram que a técnica pode levar ao funcionamento irregular do injetor, à formação de depósitos de carbono e à combustão incompleta (SHARMA et al, 2008).

A reação de transesterificação consiste na transformação de óleos e gorduras em ésteres, através da reação dos triglicerídeos com álcoois metílico ou etílico em presença de um catalisador básico ou ácido. O biocombustível obtido a partir do processo possui propriedades muito semelhantes às propriedades do diesel de petróleo e é denominado biodiesel, sendo utilizado mundialmente como substituto do diesel.

Já o processo de craqueamento de óleos e gorduras ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou não de catalisador. Neste processo, a quebra das

moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ et al, 2007) Desta forma, as transformações termocatalíticas usando uma parte dos recursos tecnológicos existentes nas refinarias de petróleo aparecem como uma alternativa, merecendo atenção especial. Este processo é particularmente interessante e promissor para implantação em regiões isoladas, de difícil acesso, onde, por exemplo, o custo de transporte do diesel e dos insumos requeridos para a produção de biodiesel seria proibitivo.

2.6 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS

No processo de craqueamento térmico ou catalítico de óleos e gorduras, os triglicerídeos são inicialmente decompostos em derivados do glicerol e ácidos graxos. Por sua vez, estes são transformados em hidrocarbonetos e a partir deste ponto o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é similar ao craqueamento de frações de petróleo (SANTOS E SOUZA, 1998).

O estudo do craqueamento térmico dos triglicerídeos pode ser dividido em duas abordagens: uma primeira classe de estudos foca a quebra de moléculas modelos, enquanto a outra se desenvolve a partir do craqueamento dos óleos e gorduras propriamente ditos. Tais reações fornecem tipicamente misturas complexas de produtos que incluem hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e acroleína.

HIGMAN et al (1973) estudaram a degradação térmica de moléculas modelos como tripalmitina, triestearina e do óleo de soja, sendo os testes conduzidos a 400°C, sob atmosfera de nitrogênio. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/Massas). No caso da triestearina, os cromatogramas indicaram a formação de uma mistura de alcanos e alcenos especialmente C₁₇, C₁₆ e C₁₅ nas proporções de 36, 19 e 10%,

respectivamente. Os resultados com a tripalmitina forneceram séries de alcanos e alcenos na faixa de C_7 a C_{21} , sendo que os hidrocarbonetos C_{16} correspondiam a 26% da mistura. Os produtos do craqueamento do óleo de soja foram semelhantes ao da tripalmitina, entretanto com a predominância de alcenos e alcanos C_{14} , com 17 % do total. De modo geral constatou-se a presença das classes alcanos, alcenos e, em menores proporções, ácidos carboxílicos monoinsaturados e ácidos dicarboxílicos.

Num trabalho posterior, ALENCAR et al (1983) avaliaram por CG/Massas os produtos obtidos pela pirólise dos óleos de babaçu, piqui e palma, além do ácido oléico. Os testes foram conduzidos na faixa de 300 a 500 °C, sob pressão atmosférica. Os principais produtos do craqueamento dos óleos foram misturas de n-alcanos e 1-alcenos, o somatório do percentual desses hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos são respectivamente de 94,46% para o óleo de babaçu, 68,20% para o óleo de piqui e 95,55% para o óleo de palma. As diferenças nos padrões dos produtos obtidos foram associadas com o conteúdo de ácidos graxos insaturados (principalmente o ácido oleico) nos óleos. Estes ácidos são mais susceptíveis a geração de moléculas mais voláteis do que os saturados homólogos. Os produtos obtidos na sua maioria foram alcanos e alcenos, com uma pequena quantidade de hidrocarbonetos cíclicos.

IDEM et al (1996) estudaram o craqueamento térmico do óleo de canola na ausência e na presença de vapor d'água. Os testes foram realizados entre 300 e 500 °C, com controle na vazão do gás argônio e na presença e ausência de vapor. Segundo os autores os resultados variaram fortemente em função das variáveis de operação. A análise de CG/Massas mostrou que a distribuição dos produtos, assim como o comprimento das cadeias de hidrocarbonetos e de hidrocarbonetos oxigenados não dependia somente da temperatura de craqueamento e do fluxo de gás, mas se os experimentos eram conduzidos na presença ou na ausência de vapor. A conversão do óleo de canola nas reações de craqueamento térmico sofreu aumento com a elevação da temperatura de craqueamento, com a diminuição da velocidade espacial do óleo de canola e com a diminuição da razão vapor: óleo de canola. Os produtos eram constituídos essencialmente por hidrocarbonetos com cadeias entre cinco e quatro carbonos, aromáticos, olefinas com cadeias entre dois e quatro carbonos, hidrocarbonetos com cadeias semelhantes ao diesel e

hidrogênio. Os autores constataram também que a seletividade para a formação de olefinas na faixa entre C₂ - C₄ na fase gasosa sofria aumento com as elevações da temperatura e também com o acréscimo da razão vapor d'água / óleo de canola. De um modo geral, a formação de hidrocarbonetos aromáticos e de produtos gasosos era favorecida sob condições de altas temperaturas e pelo uso de baixa velocidade espacial do óleo de canola, enquanto a formação de hidrocarbonetos alifáticos e de produtos líquidos era favorecida com a utilização de temperatura de craqueamento mais baixa (370 °C) e com o uso de elevada velocidade espacial do óleo de canola.

FORTES e BAUGH (1999) reportaram o comportamento da pirólise dos óleos de macaúba obtidos das partes do fruto (endocarpo mais mesocarpo e epicarpo), sendo os experimentos conduzidos em um pirolisador de filamento conectado diretamente a um CG-MS sob atmosfera de hélio e realizados em triplicata em faixas de temperaturas superiores as abordadas anteriormente (400 – 1000 °C). Os autores estudaram ainda a influência do tempo de craqueamento (10 20 e 30 s). A FIG. 2.3 apresenta a composição dos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo da polpa da macaúba e do óleo da amêndoa da macaúba variando-se as temperaturas de reação 700 °C (A) e 800°C (B).

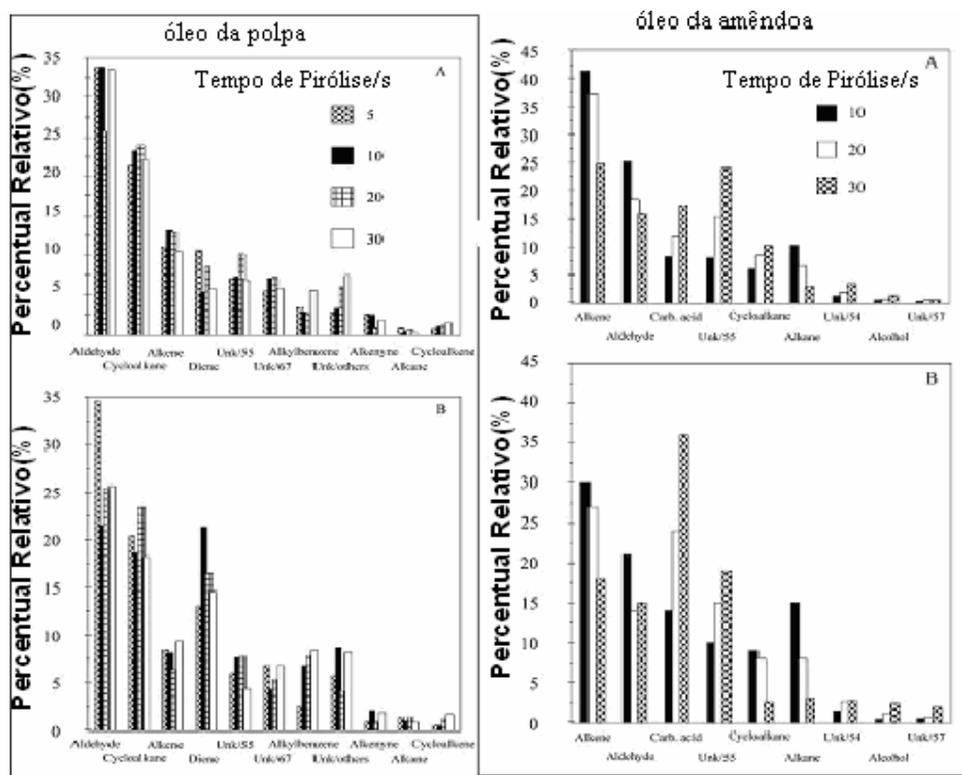


FIG. 2.3 Composição dos produtos obtidos a partir do craqueamento do óleo da polpa da macaúba e do óleo da amêndoa da macaúba variando-se as temperaturas de reação 700 °C (A) e 800°C (B) (FORTES e BAUGH ,1999).

Como pode ser observado, o craqueamento dos diferentes tipos de óleos gerou grande número de compostos tais como hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, este último refletindo a composição original dos óleos. As temperaturas de 700 e 800 °C, com o tempo de 10 segundos, favoreceram a formação de alcanos e alcenos a partir dos óleos da polpa e da amêndoa. Já com a temperatura de 800 °C e tempo de 30 s, os autores constataram para ambos os óleos a predominância de compostos oxigenados. Especialmente o produto do craqueamento do óleo da amêndoa da macaúba apresentou um aumento significativo no teor de ácidos graxos formados. Com os tempos reacionais de 10, 20 e 30 segundos, os percentuais de ácidos graxos foram respectivamente de 14, 24 e 36%.

Os estudos de craqueamento térmico têm se desenvolvido e com o passar dos anos diversas propostas de mecanismo de craqueamento das moléculas de triglicerídeos foram divulgadas na literatura. A FIG.2.4 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de craqueamento do ácido oléico proposto por SCHWAB et al (1988).

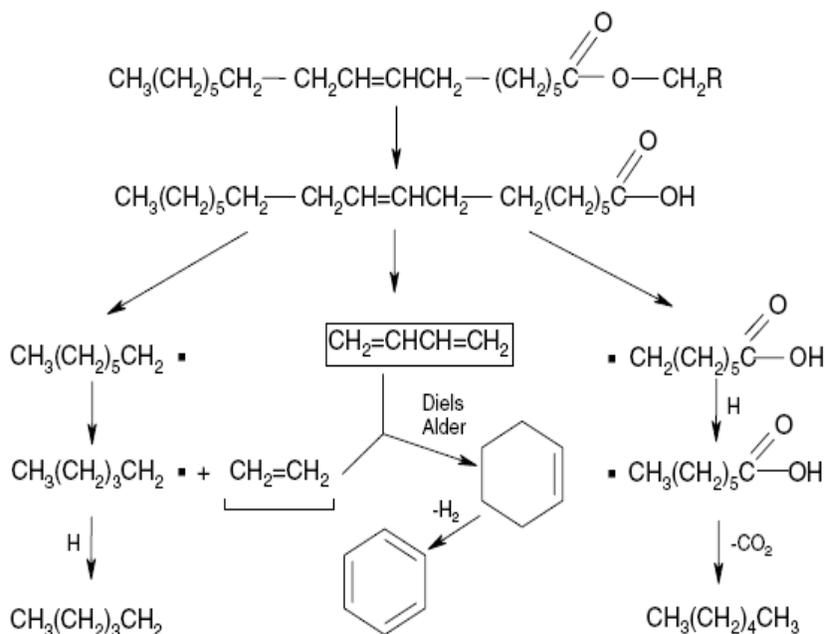


FIG. 2.4 Proposta de Mecanismo de Craqueamento do Ácido Oléico (SCHWAB et al, 1988).

A proposta de mecanismo tenta explicar a formação dos diferentes produtos do craqueamento dos triglicerídeos: alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Segundo os autores, geralmente a decomposição térmica dessas estruturas ocorre via radical livre ou mecanismo via carbânion. A formação de alcanos e alcenos pode ser explicada pela geração do radical RCOO^\cdot através da clivagem do triglicerídeo, seguida da descarboxilação. Já os dienos obtidos na etapa de clivagem formam os hidrocarbonetos aromáticos por um mecanismo de Diels Alder.

Estudos posteriores realizados por SADRAMELI E GREEN (2007) reportaram a modelagem da reação de craqueamento térmico do óleo de canola (óleo tipicamente insaturado), sendo os trabalhos baseados no que foi reportado por IDEM et al

(1996). O artigo apresenta a composição dos produtos obtidos no craqueamento em função da variação da temperatura de reação (FIG. 2.5).

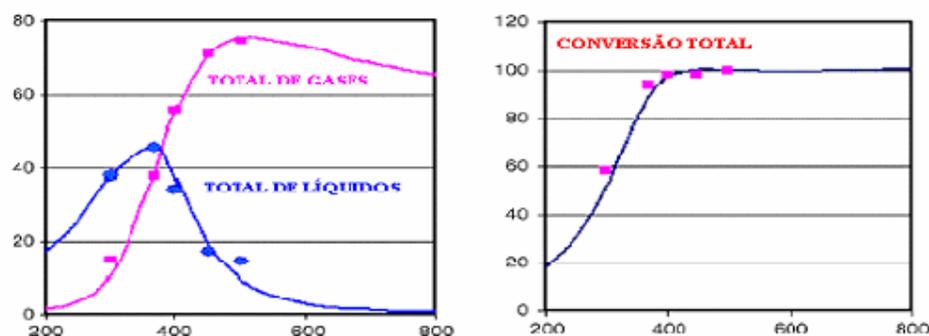


FIG. 2.5 Distribuição Percentual Total de Gases, Total de Líquidos e Conversão Total em relação à temperatura, °C (SADRAMELI E GREEN ,2007)

A descrição dos autores indica que o aumento de temperatura tem um papel determinante na diminuição dos produtos líquidos e conseqüentemente no aumento do total de gases formados. Acima de 400 °C ocorreu uma redução considerável no percentual de produtos líquidos e acima de temperaturas de 600°C, esses valores são abaixo de 10 %. Os pesquisadores avaliaram também a influência da variação da temperatura reacional na composição dos hidrocarbonetos formados. Os resultados da distribuição dos produtos estão apresentados na FIG.2.6, segundo as quantidades obtidas de olefinas, parafinas e aromáticos em função da temperatura de craqueamento.

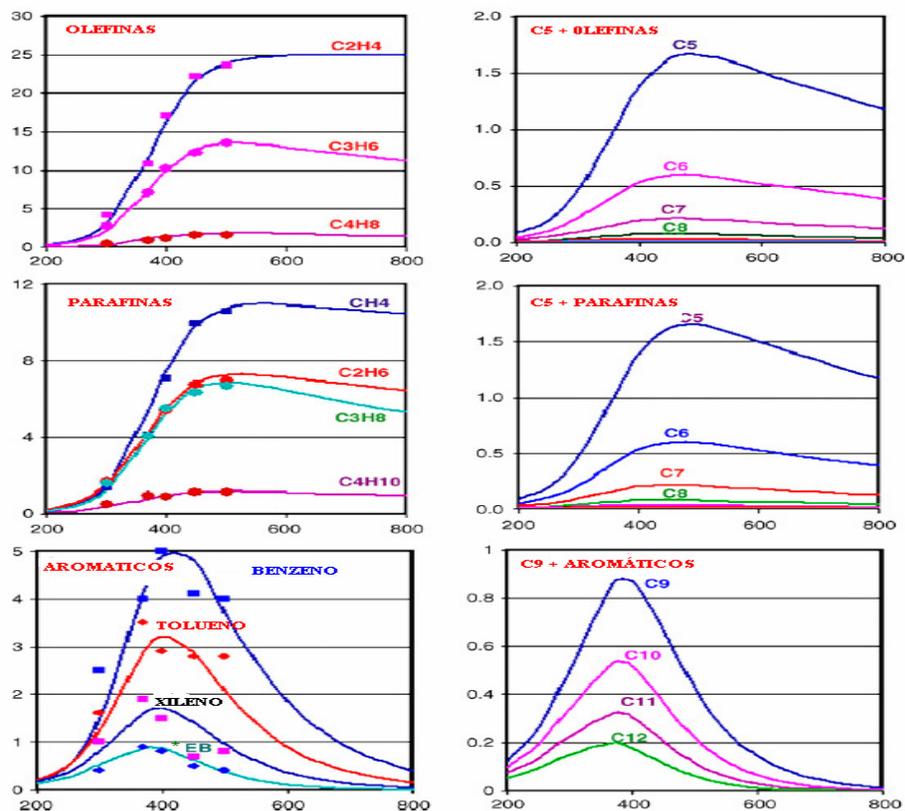


FIG.2.6 Distribuição dos Produtos do Craqueamento do Óleo de Canola com a Variação da Temperatura de Reação - * EB - etil benzeno (SADRAMELI E GREEN ,2007).

Os autores concluíram que os perfis de distribuição entre olefinas, parafinas e aromáticos diferem entre si. Os rendimentos em olefinas leves aumentavam com a temperatura chegando ao máximo entre 450-500 °C. O nível máximo para obtenção de olefinas superiores foi perto de 450 °C. As mesmas tendências foram observadas para os perfis de parafinas e aromáticos, mas para as parafinas leves e aromáticos o máximo foi em 400 °C. Além disso, o perfil da composição dos sub-produtos demonstra que ocorre uma maior seletividade para a formação de álcoois e acetona nas faixas de temperatura entre 200 - 400°C (faixa muito usada na literatura para testes de craqueamento). Acima de 450 °C ocorre uma redução na formação de aromáticos, uma redução no percentual de cetonas (principalmente a acetona) e um considerável aumento na formação de gases (CO e CO₂), fato que indica um aumento no processo de descarboxilação conforme representado na FIG. 2.7.

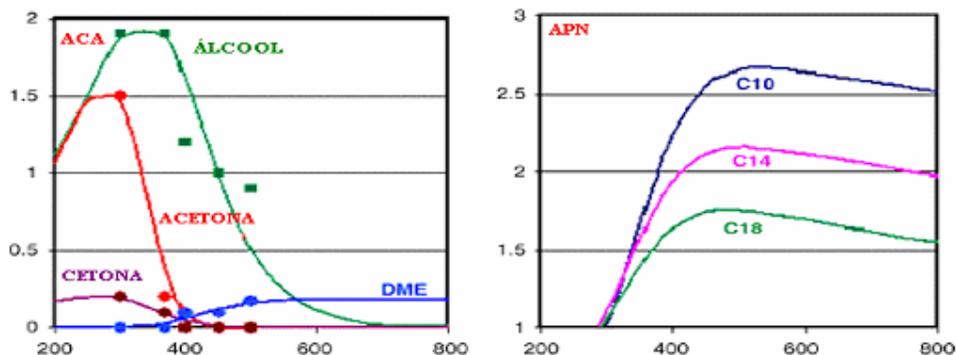


FIG.2.7 Distribuição Percentual em Álcool, Cetona e Acetona (ACA), Dimetil Éter (DME), Aromáticos Polinucleares (APN) (SADRAMELI E GREEN, 2007).

Acima dessa faixa ocorre um acréscimo na formação de dimetil éter. Em função das características inerentes ao grau de insaturação do óleo de canola, os dados indicados pelos autores são concordantes com o mecanismo de craqueamento de um ácido graxo insaturado mostrado anteriormente, com o produto contendo compostos aromáticos polinucleares.

2.7 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES

A fabricação de sabão é, sem dúvida, uma das atividades industriais mais antigas. Sua origem remonta a um período anterior a 2.500 a.C. Nesses mais de 4.500 anos de existência, a indústria do sabão evoluiu acumulando enorme experiência prática e conhecimentos teóricos.

Sabões e detergentes são geralmente feitos de sais de sódio e potássio de ácidos graxos de cadeia longa usados com o objetivo de limpeza. Os sabões e os detergentes são emulsificantes que utilizamos em nossa vida diária (usualmente, os emulsificantes sintéticos são chamados de detergentes). Eles agem não apenas em sistemas de gases dispersos em líquidos (espuma), mas também em sistemas de dois materiais que normalmente não se dissolvem um no outro (duas fases distintas), causando a formação de emulsões. A substância emulsificante age diminuindo a diferença de tensão interfacial entre as duas fases, de modo que uma passe a “molhar” a outra.

Saponificar é converter um material graxo em sabão. Esta operação pode ser realizada a frio ou a quente e se processa pela adição de lixívia alcalina ao material graxo. O processo de saponificação produz os sais de ácidos graxos e glicerina. A FIG. 2.8 apresenta um esquema da reação de saponificação (MELLO, 1990).

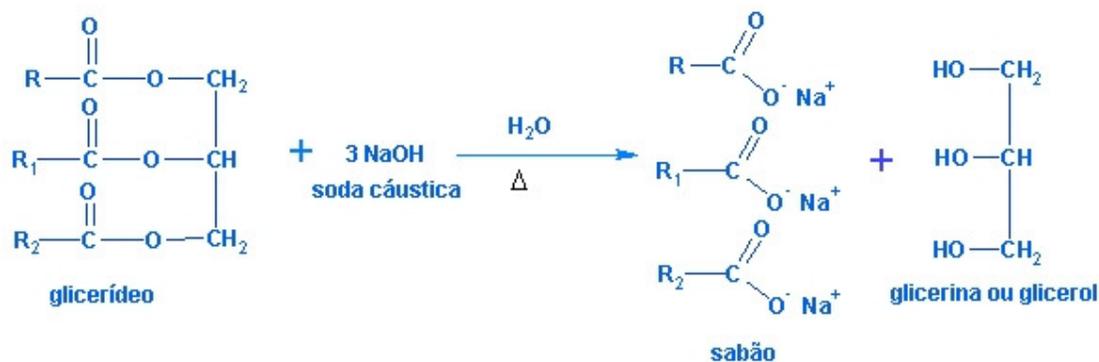


FIG. 2.8 Esquema da reação de saponificação de óleo vegetal (MELLO, 1990).

CHANG E WAN (1947) avaliaram a formação de hidrocarbonetos semelhantes às frações do petróleo através do craqueamento térmico e catalítico de óleos vegetais e de sabões. Os métodos experimentais adotados foram: (1) destilação dos óleos vegetais e subseqüentes craqueamentos de seus vapores; (2) craqueamento da fase líquida dos óleos vegetais na presença ou ausência de catalisadores e (3) pirólise de sabões de óleos vegetais. Os três processos foram eficientes na produção de hidrocarbonetos com as propriedades físico-químicas semelhantes às especificações das frações de petróleo. A TAB. 2.7 resume os resultados obtidos com os diferentes processos testados utilizando diferentes reatores.

TAB. 2.7 Propriedades Físico-químicas dos bio-óleos obtidos por diferentes reatores de craqueamento.(CHANG e WAN, 1947)

	Craqueamento Fase - Vapor	Craqueamento sob pressão (autoclave)	Craqueamento catalítico	Destilação do sabão de cálcio
Destilação a 15°C	0.840 – 0.860	0.800 – 0.830	0.820 – 0.850	0.820 – 0.870
Medida de Acidez (mgKOH/g)	5 - 18	25 - 40	3 - 30	0.20 – 1.50
% de perda por H ₂ SO ₄ conc.	20 - 40	30 - 78	15 - 40	15 - 25
Poder calorífico B.t.u/ lb.	16.000 – 17.800	17.000 – 18.000	16.800 – 17.800	17.000 –18.000

O craqueamento dos sabões de cálcio dos óleos de colza, amendoim e tungue apresentaram bons resultados com rendimentos em produtos líquidos respectivamente de 74, 72 e 72 % e medidas de acidez dos produtos líquidos variando entre 0,2 e 1,5 mg KOH /g. De acordo com a composição química desses óleos foram obtidos frações gasolina, diesel e querosene. O óleo de tungue apresentou o maior percentual em produto destilado (65%) em faixas superiores a 300°C, mais próximo da faixa diesel.

Posteriormente, HSU et al (1950) deram continuidade aos estudos da pirólise de sabões de ácidos graxos usando como matéria-prima também o óleo de tungue. Os autores obtiveram elevado rendimento para coque residual (48,6%) e baixo rendimento para produtos líquidos (41,5%), que continham grandes quantidades de compostos aromáticos (25,8%). Já o craqueamento dos sais de cálcio de ácido esteárico apresentou baixo rendimento para coque residual (17,3%) e elevado rendimento de craqueado líquido (76,0 %), contendo somente 4,41% de compostos aromáticos. No caso do produto destilado do estearato de cálcio, os resultados foram 65,1% de olefinas, 4,4% de aromáticos, 24,8% de parafinas e 5,7% de resíduos. Os produtos do destilado do sabão de cálcio do óleo de tungue foram de olefinas (56,3%), aromáticos (25,8), parafinas (11,7 %) e resíduos (6,2 %). Em

ambos os casos, as análises dos gases constataram que o monóxido de carbono constituía 10 % do total dos produtos gasosos potencialmente formados pela decomposição térmica de cetonas.

DERMIBRAS (2002) estudou a produção de biocombustíveis pelo craqueamento de sabões de sódio de óleos vegetais obtidos a partir dos óleos de girassol, milho, algodão e soja. Os experimentos de pirólise foram conduzidos num reator tubular inserido verticalmente num forno elétrico tubular segundo o procedimento experimental utilizado por AKDENIZ et al (1998). O mecanismo proposto pelo autor para a saponificação e o craqueamento dos sabões de sódio se processa como descrito no esquema abaixo:

Saponificação:



Pirólise de Sabões de Sódio:



Os testes de pirólise dos sabões dos óleos vegetais foram conduzidos numa faixa de temperatura entre 127 e 337°C. Os melhores rendimentos foram obtidos a 337°C com valores próximos a 98% em produtos líquidos. A composição química dos produtos líquidos demonstrou a presença de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e compostos carboxílicos. Os autores não fizeram uma descrição detalhada da distribuição percentual entre os hidrocarbonetos, o artigo avaliou principalmente os dados da influência na variação da temperatura.

DOLL et al (2008) avaliaram comparativamente as propriedades físico-químicas de combustíveis oriundos do craqueamento de sabões do óleo de soja e do biodiesel obtido a partir desse óleo. Esses materiais foram misturados a amostras de diesel com baixos e elevados teores de compostos sulfurados, sendo os testes feitos em diferentes faixas de temperatura. A TAB. 2.8 apresenta as propriedades físico-químicas dos produtos destilados. Foram avaliadas viscosidade cinemática e densidade a 20 e 40 °C dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja (PD), do craqueamento do sabão do óleo de soja (SD), do biodiesel do óleo de soja (BD), de um óleo diesel com baixo teor de enxofre (LSD) e uma amostra de óleo diesel com elevado teor de enxofre (HSD).

TAB. 2.8 Propriedades físico-químicas dos destilados (DOLL et al, 2008)

Tipo de combustível	Viscosidade cinemática (ν) a 20 °C (mm^2s^{-1})	Densidade (ρ) a 20 °C (g mL^{-1})	Viscosidade cinemática (ν) a 40 °C (mm^2s^{-1})	Densidade (ρ) a 40 °C (g mL^{-1})
PD	6.0	0.867	4.5	0.853
SD	5.5	0.858	3.8	0.844
BD	5.2	0.881	4.1	0.867
HSD	3.9	0.858	2.7	0.844
LSD	3.3	0.822	2.2	0.809

A viscosidade cinemática a 40 °C do produto da pirólise do óleo de soja apresentou valor de $4,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, relativamente maior do que o valor de $3,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ obtido para o craqueado do sabão do óleo de soja. O biodiesel apresentou valor de $4,1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ enquanto que as amostras de diesel apresentaram valores entorno de $2,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A FIG. 2.9 apresenta ainda os resultados de viscosidade cinemática a 40 °C dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja (PD), do sabão do óleo de soja (SD) e do biodiesel do óleo de soja (BD) misturados a um óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e com um óleo diesel com elevado teor de enxofre (B). Pode-se constatar que as misturas dos produtos líquidos oriundos da pirólise dos sabões com ambos os óleos diesel tiveram comportamento semelhantes, fato não observado para as misturas com o produto da pirólise do óleo de soja e também com o biodiesel, com valores de viscosidade superiores a $4 \text{ mm}^2/\text{s}$.

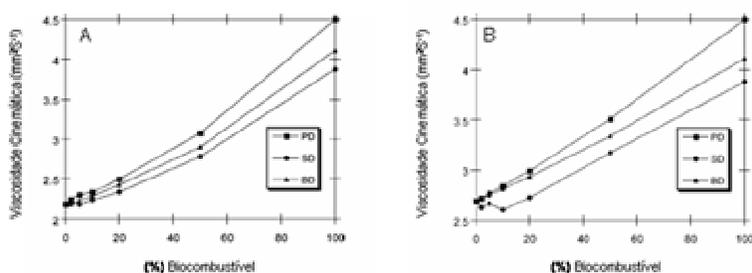


FIG. 2.9 Gráficos da viscosidade cinemática a 40 °C das misturas do óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e do óleo diesel com elevado teor de enxofre (B) misturado com PD, SD e BD em diferentes proporções (DOLL et al ,2008).

A FIG. 2.10 apresenta os resultados de densidade a 40 °C dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja (PD), do craqueamento do sabão do óleo de soja (SD) e do biodiesel do óleo de soja (BD) misturados a um óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e com amostra de óleo diesel com elevado teor de enxofre (B). A densidade das misturas dos combustíveis a 40 °C variou entre 0.853 – 0.844 g mL⁻¹, valores próximos à densidade do diesel com alto teor de enxofre.

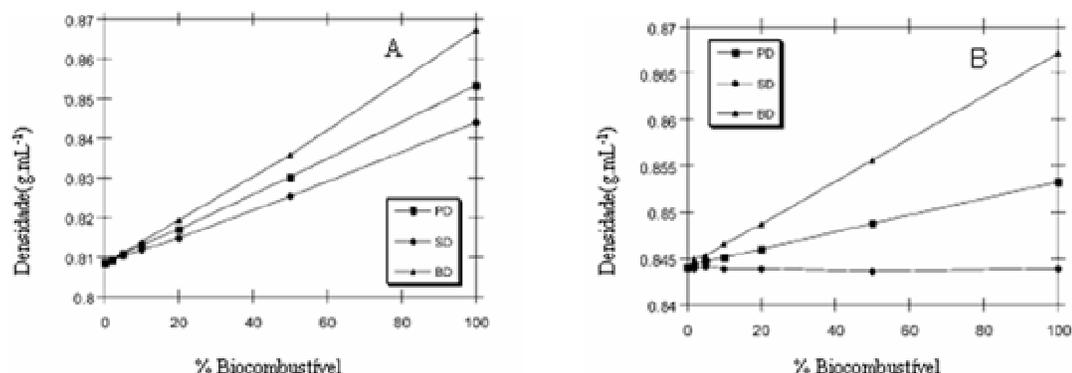


FIG. 2.10 Gráficos da densidade dos combustíveis a 40 °C das misturas do óleo diesel com baixo teor de enxofre (A) e do óleo diesel com elevado teor de enxofre (B) misturado com PD, SD e BD em diferentes proporções (DOLL et al,2008).

Os autores realizaram ainda medidas de tensão superficial a 40 °C dos produtos, obtendo 27.1 mNm⁻¹ para o produto da pirólise do óleo de soja, 26.2 mNm⁻¹ para o produto do craqueamento do sabão do óleo e 29.8 mNm⁻¹ para o biodiesel. Os autores concluíram que, semelhantemente ao biodiesel, os produtos pirolíticos são uma alternativa viável de combustível, destacando-se os produtos da pirólise dos sabões que apresentaram características muito próximas ao óleo diesel de petróleo. No entanto, os autores não realizaram uma avaliação da acidez dos produtos.

LAPPI E ALEN (2009) estudaram a pirólise de compostos modelos tais como oleato, estearato e linoleato de sódio. Os testes foram realizados em um reator de

quartzo (pirômetro) com a saída ligada a um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massas ou, alternativamente, a um cromatógrafo com o detector de ionização em chamas. Os parâmetros estudados foram a temperatura de reação (450 – 750 °C), o tempo de reação (20 - 80 s) e o grau de insaturação do ácido graxo. A TAB. 2.9 apresenta a descrição da distribuição dos produtos da pirólise do estearato de sódio e do oleato de sódio

TAB. 2.9 Distribuição dos produtos da pirólise do estearato de sódio e do oleato de sódio (LAPPI E ALEN, 2009)

	Estearato de Sódio		Oleato de sódio	
	700 °C	750 °C	700 °C	750 °C
Classes de Compostos	20 s		20 s	
Hidrocarbonetos entre C ₃ -C ₇	36.6 ± 8.7	41.5 ± 11.1	39.0 ± 8.5	51.2 ± 0.1
Alcenos entre C ₈ – C ₁₈	32.0 ± 1.2	28.3 ± 1.9	12.8 ± 0.3	10.6 ± 0.4
Alcanos entre C ₈ – C ₁₇	12.6 ± 0.2	11.5 ± 0.2	3.2 ± 0.4	2.9 ± 0.3
Dienos	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	4.2 ± 1.2	3.1 ± 0.9
Aromáticos	1.3 ± 0.2	1.9 ± 0.4	4.7 ± 0.6	6.6 ± 0.6
Compostos Oxigenados	3.1 ± 0.1	3.5 ± 0.1	2.7 ± 1.5	2.3 ± 0.9
Outros	10.5 ± 6.7	9.9 ± 8.8	31.2 ± 7.3	21.7 ± 1.1

A pirólise dos sais de sódio de ácidos graxos obtidos a partir da hidrólise alcalina de óleos vegetais resultou principalmente em produtos semelhantes ao encontrado no óleo diesel, embora alguns compostos oxigenados indesejados serem formados também. A maior proporção relativa de alcenos e alcanos foi obtida a partir do estearato de sódio saturado. Em contrapartida, as menores proporções relativas

destes produtos, mas a maior proporção de compostos aromáticos e oxigenados, foram observadas no produto do craqueamento do linoleato de sódio, respectivamente, acima de 10 e 13% . Todos estes resultados indicaram que a formação de produtos depende claramente do grau de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos e segue o típico caminho de reação geralmente descrito para a pirólise. As melhores condições gerais de pirólise foram de 20 s e temperaturas entre 700-750 °C.

2.8 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE ÁCIDOS GRAXOS E ÓLEOS VEGETAIS

2.8.1 HISTÓRICO NO IME

As pesquisas sobre o craqueamento de óleos vegetais no Instituto Militar de Engenharia foram iniciadas na década de 1970 com o óleo de soja. No primeiro trabalho, o objetivo principal era obter misturas de hidrocarbonetos com potencialidade para substituição do diesel. Para tal foram avaliados catalisadores comerciais, modificados e novos.

Para tentar diminuir a complexidade dos produtos gerados no craqueamento dos óleos vegetais, ANJOS (1981) alterou a natureza da carga, decompondo o óleo de soja cru e pré hidrogenado em presença de alumina η na faixa de temperatura de 300 a 500 °C em um reator tubular (FIG 2.11).

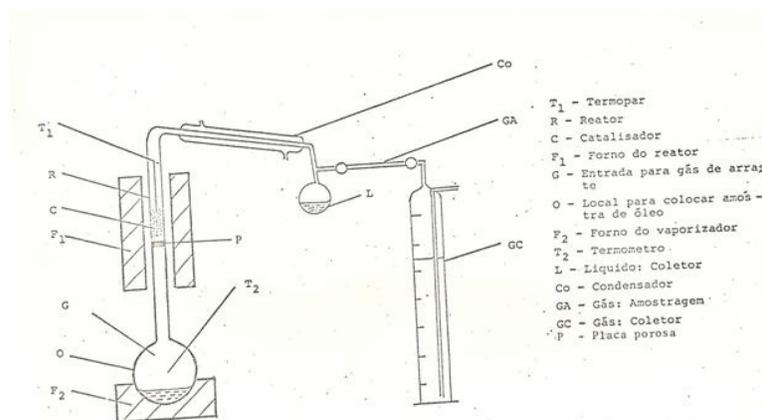


FIG. 2.11 Primeiro reator para degradação de óleos vegetais (ANJOS, 1981).

Foram utilizados como carga, o óleo de soja cru, de índice de iodo 120 e o óleo parcialmente hidrogenado com índices de iodo de 60 e 10. Os resultados obtidos com o catalisador alumina η são apresentados na TAB.2.10. As percentagens (p/p) das frações obtidas B, C e D foram determinadas por quantificação direta, enquanto a percentagem da fração A foi obtida por diferença.

TAB 2.10 Craqueamento catalítico do óleo de soja cru e pré-hidrogenado em presença de catalisador alumina η à 400 °C (ANJOS, 1981)

Índice de iodo do óleo de soja	% Produtos (p/p)			
	Gases	Resíduo	Líquidos	Líquidos
	A	B (balão de alimentação)	C (Oxigenados)	D (Hidrocarbonetos Saturados)
120	31	13	27	28
60	41	12	15	32
10	49	10	0	41

Os resultados mostram que o grau de saturação influencia a qualidade do produto líquido. O óleo mais hidrogenado, com índice de iodo igual a 10, não apresentou produtos oxigenados e possuía maior percentagem de hidrocarbonetos saturados lineares com distribuição semelhante a do óleo diesel. Visando correlacionar o grau de insaturação com a qualidade do produto gerado no craqueamento catalítico foi desenvolvido um estudo com os compostos modelos ácidos oléico (mono insaturado) e esteárico (saturado) no mesmo reator e nas mesmas condições usadas anteriormente.

A TAB. 2.11 mostra alguns resultados obtidos com o craqueamento termocatalítico do óleo hidrogenado e dos compostos modelo com alumina e magnésia, a 400°C.

TAB. 2.11 Craqueamento termocatalítico de diferentes cargas (catalisadores: alumina η em forma de extrudados e magnesia em pó) (ANJOS, 1981)

Reagente	Catalisador	Produto líquido (%)	Ácido no Produto Líquido (%)
Ácido oleico	_____	50	39,1
	Alumina	32	20,9
	Magnésia	48	1,4
Ácido esteárico	_____	52	12,7
	Alumina	44	5,7
	Magnésia	52	1,2
Óleo prehidrogenado	_____	55	0
	Alumina	41	0
	Magnésia	44	0

Observa-se que o produto líquido obtido usando magnésia como catalisador e os ácidos graxos como matéria prima apresentou sempre uma baixa acidez. No entanto, ao se utilizar um catalisador ácido verificou-se que os produtos gerados no craqueamento termocatalítico do ácido oléico apresentaram uma acidez 4 vezes maior que aquela encontrada usando como carga o ácido esteárico. Tal fato sugere que a presença de insaturações contribui para a formação de ácidos graxos com menor tamanho de cadeia. Com o óleo pré-hidrogenado com índice de iodo 10, os produtos líquidos obtidos não apresentaram acidez, tanto para o catalisador ácido como para o catalisador básico.

Os óleos vegetais de pinhão manso, babaçu e pinhão bravo também foram avaliados como matéria-prima do craqueamento devido às diferenças nas composições químicas em termos de ácidos graxos. A FIG. 2.12 apresenta os reatores utilizados nos trabalhos: a) Processo contato-vapor; b) Processo contato-direto com refluxo; c) Processo contato –direto, com destilação.

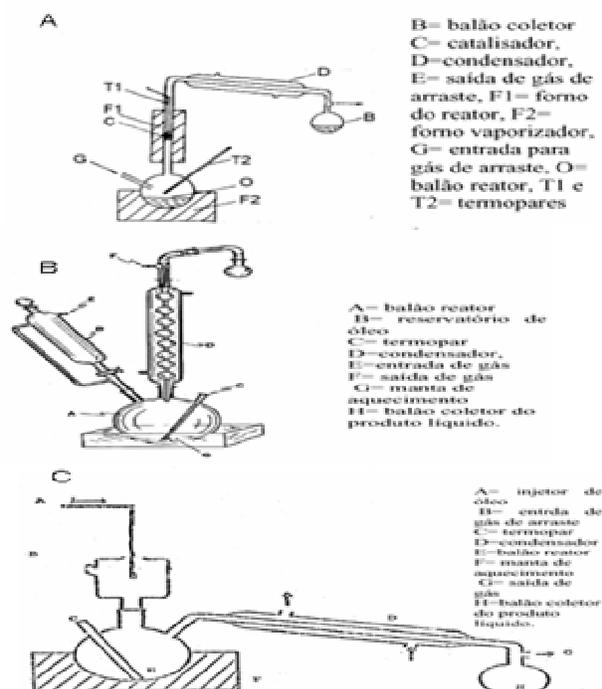


FIG. 2.12 Reatores utilizados no IME: a) Processo contato-vapor; b) Processo contato-direto com refluxo; c) Processo contato –direto, com destilação (FERNANDEZ, 1982)

O reator contato-vapor foi utilizado em testes com o óleo de soja pré-hidrogenado a 400 °C por 1 h, usando 10 g de óleo e 4 g de catalisador. Foram avaliados os seguintes catalisadores: alumina, sílica-alumina (Durabead), REY, mordenita e Ni-W/mordenita. O maior percentual de produto líquido nessas condições foi obtido com o uso da mordenita (84%) e o maior percentual de hidrocarbonetos com a zeólita REY (62%).

O reator contato-direto foi utilizado com óleo de soja cru e a temperatura utilizada foi de 400 °C, sendo o tempo reacional de 3 h. Nesse caso, 5 g do

catalisador eram misturados a 5 g de sílica. Optou-se pelo uso dos catalisadores γ -alumina, sílica-alumina as zeólitas HZSM-4 e HZSM-6, Ni-W/mordenita e H_3PO_4/SiO_2 . Este último apresentou os melhores resultados em termos de percentuais em hidrocarbonetos (62%) e em produto líquido (69%).

Outro tipo de reator utilizado foi o de fluxo contínuo (FIG. 2.13). Neste reator foram colocados 5,0g do catalisador $Mo/Al_2O_3 \gamma$ e o teste catalítico realizado na temperatura de 410 °C.

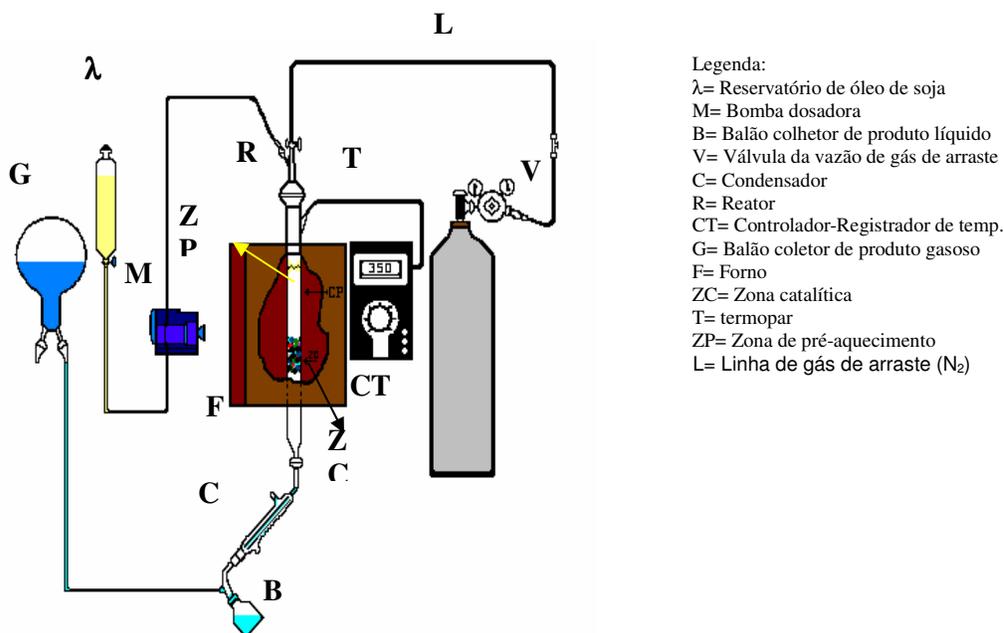


FIG.2.13 Esquema do reator de fluxo contínuo (PASTURA,1982)

A TAB. 2.12 resume os resultados dos testes realizados com óleo de soja e de pinhão-mansão no reator de fluxo contínuo para os primeiros 30 minutos de reação. Observa-se que a pirólise do óleo de soja fornece maior rendimento em produto líquido e menor percentual em hidrocarbonetos saturados em comparação com o óleo de pinhão-mansão.

TAB 2.12 Resultados da pirólise do óleo de soja e pinhão manso no reator contínuo (FERNANDEZ,1982)

Óleo	Catalisador	%PL	IA	%HCs
soja	-----	85	91,4	<10
soja	Mo/Al ₂ O ₃ γ,	68	24,7	39
pinhão- manso	-----	69	52,7	<10
pinhão- manso	Mo/Al ₂ O ₃ γ,	50	14,0	51

Onde %PL é a porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Paralelamente, procurou-se realizar a hidrogenação e o craqueamento do óleo em uma única etapa, de modo a diminuir os custos do processo. Estabelecendo uma correlação com os catalisadores a base de sulfetos, como sulfeto de molibdênio, utilizados na reação de dessulfurização, procurou-se estudar o óxido na tentativa de fazer uma desoxigenação. (KOBAYASHI, 1921)

Trabalhou-se com um reator de fluxo contínuo, onde o óleo vaporizado numa zona de pré-aquecimento, provavelmente sofrendo já aí alguma degradação térmica, era arrastado por um fluxo de hidrogênio através de um leito catalítico, sendo na saída separado em frações líquidas, recolhidas a intervalos de tempo determinados e numa fração gasosa não condensável. Embora os resultados obtidos com o catalisador de Mo/Al₂O₃ tenham sido bastante satisfatórios, apresentando como curiosidade a ação hidrogenante nas condições de operação, pressão de hidrogênio de 1 atm e temperatura de 400°C, condições brandas para uma hidrogenação, este processo foi abandonado em decorrência dos melhores resultados obtidos com o catalisador a base de H₃PO₄ suportado em sílica sob fluxo de N₂ (PASTURA, 1982). Estes dados estão resumidos na TAB. 2.13.

TAB. 2.13. Resultados obtidos em reator de leito fixo e fluxo contínuo a 410°C (PASTURA, 1982)

Catalisador	%PL	IA	%HCs
Pérolas de	73	115	-----

vidro			
$\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$	80	64,5	4
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$	59	24,1	35
SiO_2	46	139,1	-----
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$	70	10,1	85

Onde %PL é a porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Já na década de 90, foram realizados outros estudos utilizando ácidos graxos como composto modelo. Numa primeira fase foram usados como carga os ácidos butírico, caproico e caprílico e numa segunda fase os ácidos oléico e esteárico.

Na primeira fase, as reações foram realizadas de 623 a 723 K, em reator de leito fixo e fluxo contínuo, de vidro pirex, representado na FIG. 2.14. Utilizou-se 5,0 g de catalisador, que era pré-tratado in situ durante 2 horas, sob fluxo de 0,3 mL/s de N_2 , à temperatura de 723 K. O catalisador era colocado no tubo reator, misturado com pérolas de vidro, de modo a formar um leito de 5 cm de altura. Acima deste leito foram colocadas mais pérolas de vidro com a finalidade de formar uma zona de pré-aquecimento com 21 cm de altura. O reator foi alimentado com uma vazão de 20,5 g/h. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, espectrometria de infravermelho, de massas, de RMN.

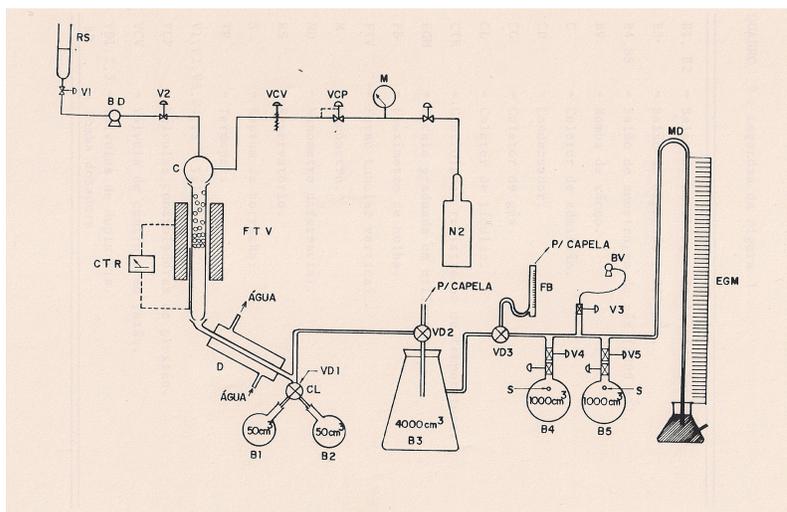


FIG. 2.14 Reator de Fluxo Contínuo com sistema coletor (JUNIOR, 1989)

Os resultados com o sistema de ácido fosfórico sobre sílica mostraram uma rápida desativação do catalisador, que após uma hora tende a se comportar como o suporte. A análise dos produtos líquidos (TAB. 2.14) indica que no início dos testes realizados com H_3PO_4/SiO_2 os principais produtos são hidrocarbonetos com sete átomos de carbono, água e 8-pentadecanona.

TAB. 2.14 Composição dos produtos do craqueamento do ácido caprílico com H_3PO_4/SiO_2 e SiO_2 (JUNIOR, 1989)

Teste nº	Catalisador	T K	+ min	Composição mássica (%)				
				C ₇	C ₈₋₁₅	H ₂ O	R*	CET**
01	H ₃ PO ₄ suportado em SiO ₂	723	5	5,81	61,63	5,18	1,07	26,31
			10	72,23	9,5	4,09	3,44	10,74
			20	44,36	4,65	3,25	30,87	10,87
			30	0,46	4,43	2,52	70,49	22,10
02	SiO ₂	723	60	0,22	0	2,02	86,61	11,14
				0	0	1,92	86,70	11,37
03	H ₃ PO ₄ suportado em SiO ₂	673	5	53,61	20,55	0,37	5,35	20,49
			15	75,27	4,95	0,51	9,42	9,85
			30	9,58	2,55	0,43	71,77	15,62
			60	0	0	0	96,99	3,01
04	SiO ₂	673		0	0	6,90	90,80	2,30
05	H ₃ PO ₄ suportado em SiO ₂	623	5	0	18,3	0,31	13,43	67,96
			15	0	4,84	0,18	59,49	35,48
			30	0	1,55	0,1	70,54	28,01
			60	4,56	0	0,1	91,72	5,62
06	SiO ₂	623		0	0	2,40	94,97	1,78

*R = ácido caprílico
**CET = 8-pentadecanona

A análise dos compostos gasosos obtidos nos testes acima indica que os componentes principais são CO, CO₂, água e hidrocarbonetos saturados e insaturados com cadeia carbônica de até quatro átomos de carbono. Os sistemas H_3PO_4/SiO_2 e SiO_2 apresentaram a mesma distribuição de produtos, porém com o suporte há maior produção de CO e CO₂ e água.

Adicionalmente, o comportamento catalítico do H_3PO_4/SiO_2 usando os ácidos caprílico, caproico e butírico foram semelhantes. No entanto a desativação deste catalisador com o ácido butírico é mais lenta que a observada com o caprílico.

Na segunda fase, foram usados como carga ácidos carboxílicos de cadeia longa que são os principais produtos da transformação térmica de óleos vegetais. O

estudo da descarboxilação desses compostos é importante para modelar as transformações dos óleos vegetais. Desta forma, foram realizados testes com soluções dos ácidos graxos cáprico, láurico, caprílico, mirístico, palmítico e esteárico em cicloexano, em reator de leito fixo e fluxo contínuo, sobre catalisadores de diferentes forças ácidas ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$, NbOPO_4 , USY1, USY2, USY3), a 350 °C, visando verificar o efeito do tamanho da cadeia do ácido graxo na atividade do catalisador. Os desempenhos dos catalisadores com as diferentes cargas de ácidos graxos estão apresentados na FIG. 2.15

Os resultados mostraram que o catalisador NbOPO_4 foi o que gerou menor acidez relativa do produto líquido, indicando uma maior transformação do ácido presente na mistura de alimentação. O mesmo comportamento foi verificado para o ácido esteárico: $\text{NbOPO}_4 < \text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

A análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa mostrou para todos os catalisadores a transformação do ácido graxo no hidrocarboneto decorrente do processo de descarboxilação deste ácido, assim como ácidos graxos com menor número de átomos de carbono.

Dentre estes catalisadores, o catalisador NbOPO_4 foi novamente o mais efetivo. Este catalisador, além de ser tão seletivo quanto o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para a formação de hidrocarbonetos, apresentou maior valor de conversão total (15% de conversão do $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) e menor tendência para os processos secundários de formação de ácidos graxos com menor número de átomos de carbono.

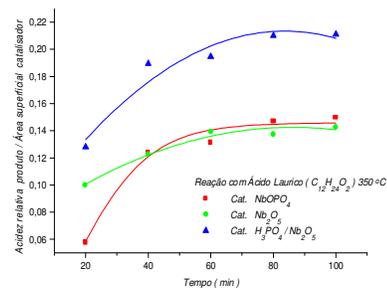
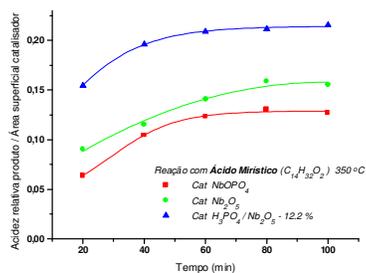
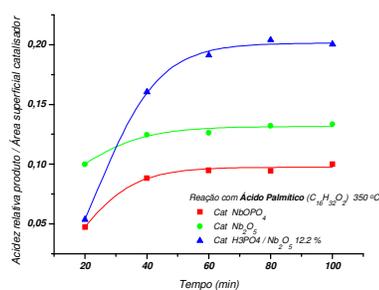
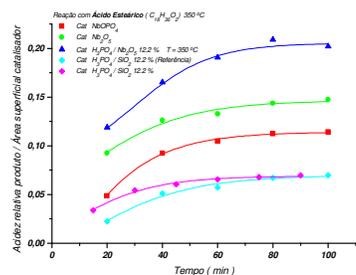


FIG. 2.15 Craqueamento de ácidos graxos com diferentes catalisadores (REGUERA, 2001)

Análises de infravermelho indicaram que o pentóxido de nióbio apresenta alta intensidade para as bandas características de sítios ácidos de Lewis (GONZALEZ, 1990). No entanto, foi verificado que a adsorção de H_3PO_4 ao suporte (Nb_2O_5) provocou uma diminuição das intensidades de vibrações e a concentração tanto dos sítios ácidos de Lewis como os de Bronsted, provavelmente devido ao tipo de ligação do ácido fosfórico nestes sítios.

A análise dos espectros de termodesorção programada de NH_3 , possibilitou confirmar que o catalisador NbOPO_4 possui maior distribuição de sítios fortes (região III), enquanto o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ tem força ácida menor.

A partir de novas propostas de uso de fontes de energia renovável no início do século XXI, o estudo do processo de craqueamento de óleos vegetais foi retomado no IME. Os resultados obtidos previamente com catalisadores com diferentes características em termos de acidez ou basicidade possibilitaram o direcionamento na escolha das famílias de catalisadores usadas nesta tese. Além disso, o apoio da Eletrobrás na busca de fontes renováveis para geração de energia elétrica de forma descentralizada possibilitou uma nova etapa no desenvolvimento do processo de craqueamento de óleos vegetais para produção de biocombustíveis, financiando a passagem da escala de bancada para a escala piloto.

2.8.2 CATALISADORES ÁCIDOS

A partir do século XIX ampliou-se sobremaneira a utilização dos ácidos na catálise de reações químicas, com participação em diversos processos essenciais, tais como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação e desproporcionamento. A reação catalisada por ácidos seja sólida ou líquida, estão indubitavelmente dentre as mais importantes e as mais estudadas da química.

Por outro lado, durante as últimas décadas, existe uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em heterogêneos em função da

facilidade operacional que estes últimos possibilitam, principalmente pela maior facilidade de separação dos produtos dos catalisadores. Os ácidos sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos materiais gastos, reduzindo os custos de tratamento (MORENO E RAJAGOPAL, 2009).

As aluminas de transição constituem uma importante classe de materiais e podem ser usadas em catálise como suporte ou catalisador propriamente dito. A estrutura cristalográfica da alumina determina as propriedades de sua superfície. Assim, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é, por exemplo, predominantemente utilizada na reforma e nos processos de hidrotratamento, já a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores automotivos (CARRE et al, 2010). As propriedades texturais apresentadas pelas aluminas têm possibilitado a diversificação do seu uso também no craqueamento de materiais graxos.

BAHADUR et al (1995) estudaram as características de alguns bio-óleos através da realização de testes de craqueamento termo-catalítico do lodo de esgoto, de um substrato rico em ácidos carboxílicos e do óleo de canola sobre alumina ativada a 450 °C. A unidade de pirólise consistia em um reator de aço inoxidável e um pré-aquecedor, um termopar, um controlador de temperatura, uma bomba de injeção, um condensador e um coletor de gás. Para cada reação, o reator era empacotado com 40 g de alumina ativada sendo aplicadas, respectivamente, as temperaturas de 200 e 450 °C para o pré-aquecedor de alimentação e para o tubo do reator, ambos a pressão atmosférica. Durante o aquecimento, o sistema era purgado com nitrogênio para remover o ar e para garantir a retirada da umidade do catalisador. As propriedades dos produtos líquidos obtidos foram comparadas às propriedades do diesel de petróleo. As propriedades medidas incluíram ponto de névoa, ponto de entupimento, massa específica, viscosidade, faixa de destilação, índice de cetano, ponto de fulgor, calor de combustão, água e sedimentos, teor de cinzas, carbono residual e a análise elementar. A TAB. 2.15 apresenta a avaliação das propriedades físico-químicas do Produto Líquido do Lodo (P.L.L), do Produto Líquido do Substrato Ácido (P.L.S.A) e do Produto Líquido do Óleo de Canola (P.L.O.C).

TAB. 2.15 Propriedades Físico-químicas do Produto Líquido do Lodo, do Substrato Ácido e do Óleo de Canola (BAHADUR et al,1995)

Propriedades	Método	P.L.L	P.L.S.A	P.L.O.C
Densidade Específica, a 15,5 °C	D 1298	0.832 5	0.8310	0.8520
Densidade API		38.5	38.8	34.6
Viscosidade Específica. cSt a 40°C	D 445	1.88	2.07	2.20
Destilação, °C	D 86			
IBP		62	60	165
10%		91	90	203
20%		155	130	217
50%		250	243	251
90%		330	322	306
95%		335	325	308
Índice de Cetano	D 976	48.9	47.5	42.8
Ponto de Névoa, °	D 2500	-3(-23)	-12 (-	-18
Ponto de Congelamento ° C	D 97	-30	-33	-27
Ponto de Fulgor,	D 56	55	53	58
Calor de	D 240			
KJ/g		46.18	46.00	45.89
KJ/mL		38.38	38.19	39.06
Água e Sedimentos, vol %	D 1796	0.06	0.05	0
% Cinzas	D 482	0.01	0.01	0.02
% Enxofre		0.22	n.a	0.22
% Resíduo de Carbono				
Conradson	D 189	0.05	0.13	0.10
Ramsbottom	D 524	0.10	0.17	0.15

A massa específica, a viscosidade, o ponto de fulgor, o teor de cinzas, o carbono residual e os calores de combustão dos produtos se apresentaram dentro das especificações ASTM para o diesel, destaque para o índice de cetano dos produtos do craqueamento do lodo e do óleo de canola que foram superiores ao índice de cetano do diesel, apresentando os valores respectivos de 48,9, 47,5 e 42,8. Segundo os autores, os resultados indicam que frações dos produtos líquidos são substitutos viáveis do diesel. No entanto, os autores não fizeram uma avaliação detalhada da acidez dos produtos líquidos.

VONGHIA et al (1995) observaram altos rendimentos na conversão de triglicerídeos para hidrocarbonetos alifáticos (principalmente monoalcenos) utilizando alumina ativada a 450°C e velocidade mássica espacial horária (WHSV) de 0,28 a 0,46 h⁻¹. Os seguintes compostos modelos foram utilizados nos testes: acetona, dodecil aldeído, ácido nonanóico, ácido oléico e 2-undecanona. A unidade de pirólise era composta por um tubo pré-aquecedor de aço inoxidável, um reator tubular de leito fixo de aço inoxidável e um aquecedor cilíndrico. Dois termopares Tipo J (ferro-constantan) foram utilizados para monitorar a temperatura interna do catalisador e da parede do reator sincronizado a um controlador de temperatura. Utilizou-se também uma bomba, um condensador, um adaptador de vácuo, um frasco coletor, um cilindro de nitrogênio e um sistema coletor para os produtos gasosos conforme representado na FIG.2.16.

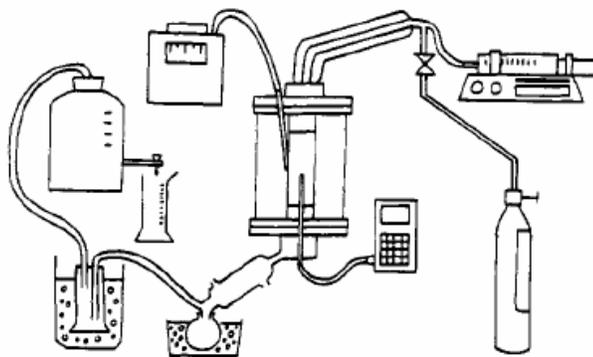
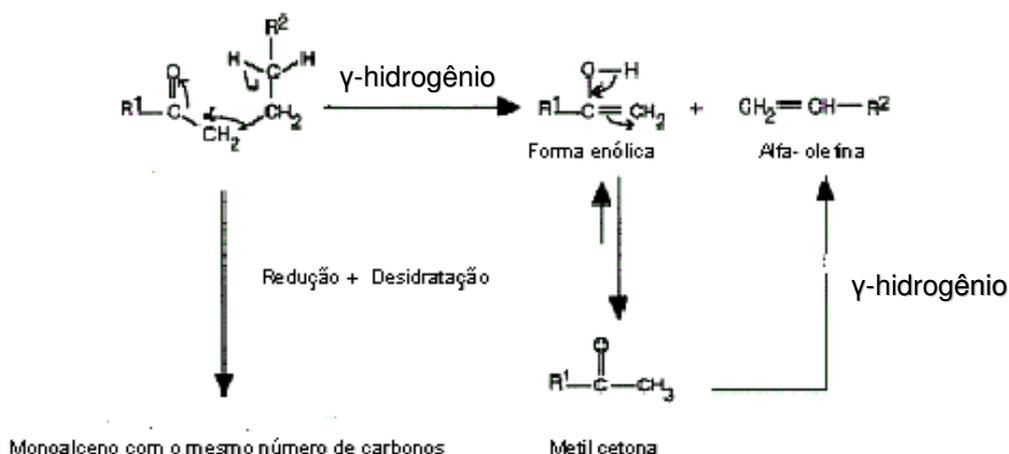


FIG.2.16 Representação do Sistema Reacional (VONGHIA et al,1995).

Os autores obtiveram compostos como metilcetonas, dodecinaldeídos e dodecanol. Os estudos dos pesquisadores foram baseados na proposta de mecanismo do glicerol trilaurato feito por LEUNG et al (1994), que constataram que o processo de desoxigenação de triglicerídeos ocorre através de dois mecanismos

iniciais. Estes dois mecanismos ocorrem através da ligação do oxigênio da carbonila com um sítio ácido de Lewis do catalisador. O primeiro mecanismo indica a transferência de γ -hidrogênio numa ou mais cadeias do triglicerídeo produzindo alcenos. O outro mecanismo por β -eliminação produz ácidos carboxílicos e ésteres insaturados. Segundo os autores ambos os mecanismos podem acontecer antes ou após o outro, contudo apenas uma eliminação por molécula de triglicerídeo pode ocorrer enquanto que os alcenos podem ser produzidos por transferência do hidrogênio- γ em todas as três cadeias dos triglicerídeos.

Em estudos utilizando alumina como catalisador LEUNG et al (1995) fizeram testes com ácidos carboxílicos saturados puros de cadeias entre C_4 a C_{12} utilizando velocidade mássica espacial horária de $0,46 \text{ h}^{-1}$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica. O trabalho mostra que os ácidos carboxílicos formariam cetonas simétricas sendo degradadas a metil cetonas e hidrocarbonetos, presumivelmente através de um mecanismo de transferência de γ -hidrogênio. Os ácidos carboxílicos de menor cadeia forneceram uma maior percentagem de cetonas simétricas, sendo que a fase orgânica líquida do craqueado obtido a partir do ácido butanóico (C_4) continha 78% de 4-heptanona. Já o líquido obtido com o maior ácido estudado (ácido láurico, C_{12}) continha quantidades insignificantes de diundecil cetona e maior percentagem de hidrocarbonetos. Composições semelhantes dos produtos de pirólise do ácido láurico e diundecilcetona revelaram que quase a totalidade dos ácidos carboxílicos é degradada a hidrocarbonetos através de cetonas simétricas. Monoalcenos foram os hidrocarbonetos majoritariamente formados a partir de cetonas, sendo formados por mecanismo de transferência de hidrogênio e / ou redução (desproporcionamento) do álcool seguido pela desidratação. A FIG. 2.17 apresenta uma proposta para o esquema reacional da reação de pirólise com transferência de γ -hidrogênio.



F

hidrogênio (LEUNG et al, 1995).

KATIKANENI et al (1995) realizaram estudos de craqueamento catalítico utilizando um tipo de óleo derivado da madeira e óleo de canola. As pesquisas foram feitas usando catalisadores tipo alumino fosfatos denominados SAPO-5, SAPO-11 e MgAPO-36. Os testes foram conduzidos num microreator de leito fixo de aço inox tubular, a pressão atmosférica e uma velocidade mássica espacial horária de 3.6 h^{-1} . Quando se utilizou o óleo derivado da madeira os testes foram feitos na faixa de temperatura entre $330 - 410 \text{ }^\circ\text{C}$. Já os testes com o óleo de canola foram realizados utilizando temperaturas entre $375-550 \text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo do trabalho era investigar o potencial de obtenção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos a partir dos óleos utilizando catalisadores alumino fosfatos.

Todos os três catalisadores foram seletivos na produção de aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos em proporções similares. Os autores constataram que o catalisador MgAPO-36 produziu elevadas frações de hidrocarbonetos alifáticos em temperaturas abaixo de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e elevada quantidade de hidrocarbonetos aromáticos em temperaturas acima de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Observaram também que, comparado a seus estudos anteriores relativos à conversão de bio-óleo em hidrocarbonetos utilizando HZSM-5 (KATIKANENI et al, 1995), os catalisadores alumino fosfatos puros apresentaram baixas conversões. No entanto, o óleo derivado de madeira apresentou potencial para a produção de benzeno e o óleo de canola para a produção de xileno e tolueno, destacando-se também a formação de

importantes quantidades de hidrocarbonetos gasosos como etileno, propileno e n-butano. Dentre os catalisadores avaliados o uso da HZSM-5 apresentou o maior percentual em produtos líquidos (33,6 %) e o maior percentual total em hidrocarbonetos (86,7), contudo o produto era principalmente composto por hidrocarbonetos aromáticos. Já a sílica-alumina favoreceu a formação de hidrocarbonetos alifáticos (48,2). Os catalisadores aluminofosfatos dopados ou não apresentaram distribuição de produtos com percentuais semelhantes conforme se pode observar na a TAB. 2.16 que apresenta a composição dos produtos de craqueamento do óleo derivado de madeira.

TAB. 2.16 Composição dos produtos de craqueamento do óleo derivado de madeira (KATIKANENI et al, 1995)

Produto	SAPO-5	SAPO-11	MgAPO-36	Sílica-alumina	HZSM-5
Produto Líquido	22,2	19,9	16,3	25,2	33,6
Carvão	29,0 – 35,0	25,5 – 27,6	37,1 – 41,7	30,8 – 41,0	20,5 – 30,2
Alcatrão	7,0 – 12,5	5,0 – 18,2	5,1 – 14,5	0 – 10,4	0 – 4,1
Total de Hidrocarbonetos ^a	61,5	56,8	57,0	54,7	86,7
Hidrocarbonetos Aromáticos ^a	37,7	32,4	29,6	6,5	85,9
Hidrocarbonetos Alifáticos ^a	26,1	24,4	34,5	48,2	18,6
Percentual no produto líquido (a)					

Diferentes sólidos ácidos, tais como as sílica-aluminas amorfas e zeólitas, têm encontrado ampla aplicação na indústria do refino de óleo, na petroquímica e na indústria química em geral. Este sucesso está baseado na capacidade já bem estabelecida de se preparar amostras com sítios ácidos de Brønsted, cuja acidez pode ser controlada dentro de certa faixa. Além disso, estes sistemas são resistentes a altas temperaturas e apresentam possibilidade de regeneração.

Numa primeira comparação, a função ácida de Brønsted da sílica-alumina amorfa e da sílica-alumina cristalina, assim como das zeólitas, não são muito diferentes e eles foram primeiramente descritas como um grupo Si-OH fortemente influenciado pelas coordenadas vizinhas ao cátion Al^{3+} . Este modelo foi melhorado

no caso das zeólitas levando em consideração que o oxigênio que suporta o hidrogênio ácido está quimicamente ligado ao Al^{+3} e ao Si^{4+} , fazendo então uma real ponte entre eles (CORMA, 1997).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (1) alta área superficial e capacidade de adsorção; (2) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (3) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (4) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (5) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (LUNA E SCHUCHARDT, 2001). A FIG. 2.18 apresenta a estrutura de uma zeólita tipo ZSM5 (PERGHER et al, 2005)

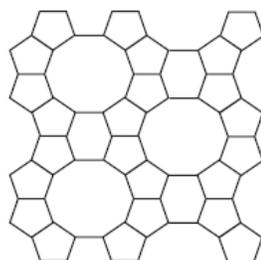


FIG. 2.18 Estrutura de uma zeólita tipo ZSM5 (PERGHER et al, 2005).

O processo de craqueamento catalítico geralmente é realizado utilizando-se catalisadores sólidos ácidos com boa seletividade e tamanho de poro apropriado (NGO, 2009). Nas reações de craqueamento catalítico via ácida, os catalisadores mais estudados são as zeólitas com destaque para a HZSM-5. Esta zeólita apresenta grande número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted e alta seletividade para a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formada e aumentando conseqüentemente o rendimento em produtos líquidos, principalmente aromáticos na faixa da gasolina.

Em outro estudo, KATIKANENI et al (1995) investigaram o craqueamento do óleo de canola na presença e ausência de vapor utilizando sílica-alumina, HZSM-5 e quatro catalisadores híbridos. Os catalisadores híbridos foram preparados pela

adição de HY e HZSM-5 à sílica-alumina em razões mássicas de 1:3 e 3:1. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo operado sob pressão atmosférica, uma faixa de temperatura entre 400-550 °C e velocidade mássica espacial horária variando entre 1,8 e 3,6 h⁻¹ (WHSV). Os autores procuraram avaliar a produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos a partir do craqueamento catalítico do óleo de canola e o efeito do uso de vapor sobre a conversão em produtos. A FIG. 2.19 apresenta a influência da variação da velocidade espacial e da temperatura sobre a seletividade a hidrocarbonetos totais para os testes utilizando a HZSM-5 e a sílica alumina.

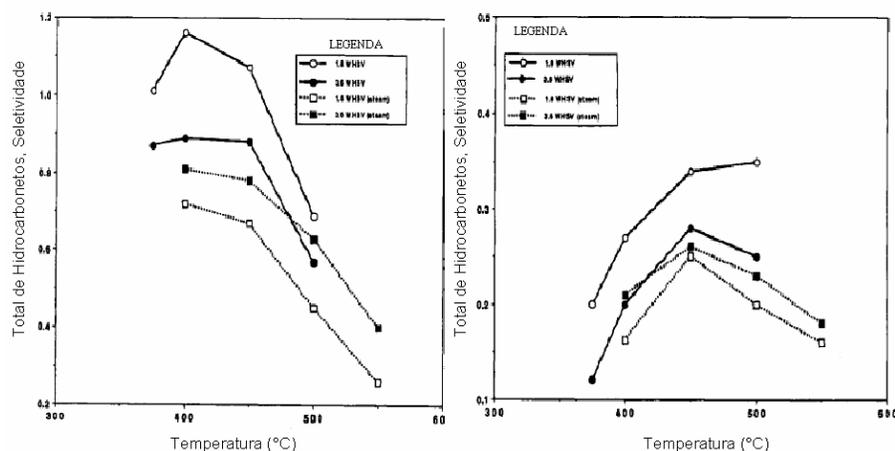


FIG. 2.19 Influência da variação da velocidade espacial (WHSV) e da temperatura sobre a seletividade a hidrocarbonetos totais nos testes utilizando a HZSM-5 e a sílica alumina (KATIKANENI et al, 1995).

Todos os catalisadores apresentaram conversões elevadas, variando entre 81 e 100%. A seletividade para produtos líquidos variou significativamente com a temperatura e velocidade espacial. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos constituíam majoritariamente o produto líquido. A zeólita HZSM-5 demonstrou uma alta seletividade para hidrocarbonetos aromáticos comparado ao catalisador de sílica-alumina, enquanto que a seletividade para hidrocarbonetos alifáticos foi maior com sílica-alumina. A relação olefinas:parafinas nos produtos gasosos era baixa, mas aumentou de maneira importante na presença de vapor, o que indica que as reações de desidrogenação foram predominantes na presença de vapor. Os produtos gasosos apresentaram um maior rendimento com o aumento da

temperatura e diminuição com o aumento da WHSV, sendo o etileno, propileno, isobutileno, propano e n-butano os principais componentes das frações gasosas. O prolongamento da vida útil do catalisador (diminuição da formação de coque) e formação de olefinas foram as principais vantagens do uso de vapor durante a conversão. Quando o catalisador zeólita HZSM-5 foi adicionado ao catalisador de sílica-alumina, ocorreu a formação de coque e a diminuição nos rendimentos em produtos líquidos. Já os catalisadores híbridos de sílica-alumina-HY proporcionaram o aumento no teor de hidrocarbonetos nas frações líquidas, resultando em um aumento global do teor de hidrocarbonetos nos produtos líquidos. Por outro lado, o teor de hidrocarbonetos aromáticos aumentou em detrimento aos hidrocarbonetos alifáticos. Os catalisadores híbridos de sílica-alumina-HZSM-5 forneceram teores de hidrocarbonetos semelhantes aos obtidos com o uso do catalisador HZSM-5 puro, ou seja, principalmente hidrocarbonetos aromáticos e apenas pequenas frações de hidrocarbonetos alifáticos. Em geral, o craqueamento e as reações de aromatização aumentaram significativamente com a adição de HY ou HZSM-5 a sílica-alumina.

Num estudo utilizando também HZSM-5, DANDIK et al (1998) avaliaram o craqueamento do óleo de girassol recuperado realizando os testes na presença de diferentes quantidades de HZSM-5 na faixa de temperatura entre 400 e 420 °C. Os autores utilizaram um reator equipado com uma coluna de fracionamento empacotada, cujo comprimento foi variado no estudo. Como resultado, constataram que os produtos eram compostos por hidrocarbonetos gasosos e líquidos, ácidos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e coque. As composições dos produtos gasosos e líquidos foram estudadas através de cromatografia. Observou-se que o rendimento do produto e as composições foram afetados pelo teor de catalisador, temperatura e comprimento da coluna. Os autores obtiveram 96,6% de conversão no caso do óleo recuperado e o rendimento máximo em hidrocarbonetos líquidos de 33% com a mais alta temperatura (420 °C), o maior teor de catalisador (20%) e o menor comprimento da coluna (180 mm) empregado. Os hidrocarbonetos aromáticos nos produtos líquidos estavam majoritariamente na faixa da gasolina, com rendimentos, em geral, inferiores aos obtidos com reatores leito fixo como reportado na literatura geral, mas aumentaram comparativamente com o aumento do teor de catalisador.

Os autores constataram ainda que as reações térmicas adicionais que ocorriam neste tipo de reator aumentavam com o aumento do comprimento da coluna e embora a conversão total em hidrocarbonetos tenha sido influenciada negativamente por essas reações, os produtos líquidos com maiores teores de hidrocarbonetos isômeros foram obtidos quando se utilizava a coluna mais comprida, com redução dos teores de n-alcenos. Na temperatura de 420° C, o percentual de n-alcenos aumentou consideravelmente com o aumento da coluna.

TWAIQ et al (1999) estudaram o craqueamento catalítico do óleo de palma para produção de combustíveis. Os testes foram realizados em um micro reator de leito fixo operado sob pressão atmosférica, com uma faixa de temperatura de reação entre 350-450°C e velocidade espacial de 1-4 h⁻¹. As zeólitas HZSM-5, zeólita β e Ultraestável Y(USY) com poros de diferentes tamanhos foram utilizadas; catalisadores híbridos de HZSM-5-USY e HZSM5-zeólita β contendo 10, 20 e 30% em relação ao peso da HZSM-5 também foram investigados. Catalisadores de potássio impregnado em HZSM-5 em diferentes teores foram usados para estudar o efeito da acidez do catalisador na seletividade para a formação da gasolina.

Os principais produtos obtidos foram produtos orgânicos líquidos, hidrocarbonetos gasosos e água. O catalisador HZSM-5 foi a zeólita que apresentou melhor resultado, com conversão de 99% em peso e um rendimento em gasolina de 28% para a temperatura de reação 350 °C e velocidade espacial de 1 h⁻¹. No caso do catalisador híbrido HZSM-5-USY, os autores constataram um desempenho melhor do que o catalisador USY, com uma maior produção de gasolina. Já o catalisador híbrido HZSM-5-zeólita β mostrou baixa conversão em comparação com a da zeólita β pura. A seletividade para a gasolina diminuiu de 45 para 10 %, com um aumento na concentração de potássio de 0 para 1,5% em peso. Os autores concluíram que dentre os três catalisadores zeolíticos, o catalisador HZSM-5 foi o que apresentou o melhor desempenho em termos de rendimento em gasolina, maior seletividade para aromáticos e menor formação de coque. Já a zeólita USY apresentou maior seletividade em hidrocarbonetos na faixa de diesel e menor produção de produtos gasosos. No caso dos catalisadores HZSM-5 com potássio impregnado, constatou-se menor seletividade para a produção de compostos aromáticos, em comparação a HZSM-5 pura. A produção de gasolina aumentou com

a adição de HZSM-5 no catalisador híbrido HZSM-5-USY. A adição de HZSM-5 a HZSM-5-zeólita β não proporcionou melhoras na conversão do óleo de palma ou nos rendimentos em hidrocarbonetos.

Em trabalho posterior, TWAIQ et al (2003) pesquisaram a formação de combustíveis líquidos pelo craqueamento do óleo de palmiste e oleína da palma. Os ensaios foram realizados em micro reator de leito fixo operado sob pressão atmosférica, temperatura de reação de 450 °C e velocidade espacial de 2.5 h⁻¹. Peneiras moleculares do tipo MCM-41, catalisadores alumino silicatos mesoporosos com razão Si/Al acima de 50 foram sintetizados utilizando o método hidrotérmico. Os catalisadores sintetizados com o direcionador C₁₂TMA receberam as denominações de MM-1 a MM-6 enquanto que os catalisadores feitos com o direcionador C₁₆TMA receberam as denominações MM-7 a MM-12. Os pesquisadores reportaram que diferentes tamanhos de poros foram obtidos pela mudança do tipo de surfactante e pelo uso de agentes orgânicos direcionadores com diferentes razões surfactante/silício. Os materiais sintetizados foram caracterizados usando vários métodos analíticos: difração de raios X, área BET, TPD-NH₃ e Infravermelho.

Os catalisadores MCM-41 sintetizados apresentaram-se como catalisadores promissores quanto à conversão do óleo de palma em combustíveis líquidos. O óleo de palmiste apresentou maior conversão em produtos de cadeias curtas. Os autores constataram também que a seletividade dos catalisadores para determinados produtos líquidos dependia do tipo de óleo de palma utilizado nas reações, além da seletividade para determinados hidrocarbonetos líquidos, como gasolina, querosene ou diesel estar intrinsecamente relacionados ao tamanho dos poros, da superfície do catalisador e finalmente que o uso dos catalisadores de MCM-41 nas reações de craqueamento proporcionou a formação de coque. No caso do óleo de palmiste, o catalisador caracterizado como MM-2 (razão Si:Al de 53) apresentou maior conversão (97,72%), catalisador MM-1 (razão Si:Al de 67) apresentou maior seletividade para a formação de diesel (44.50%) e o catalisador MM-8 (razão Si:Al de 51) para a formação de gasolina (50.85%). O catalisador MM-8 usado na reação com a oleína da palma foi o que proporcionou maior conversão (92.40%), o catalisador MM-6 (razão Si:Al de 63) demonstrou maior seletividade para a formação de diesel (31,99 %) e o MM-12 (razão Si:Al de 67) foi seletivo para a formação de

gasolina (43.30%).

OOI et al (2004) avaliaram o craqueamento de um resíduo rico em ácidos graxos provenientes da indústria do óleo de palma obtendo hidrocarbonetos líquidos a partir do uso de HZSM-5. Os testes foram conduzidos em micro reator de quartzo inserido num forno vertical sob pressão atmosférica. A temperatura era monitorada pela inserção de um termopar no centro do leito catalítico. Antes dos testes passava-se um fluxo de nitrogênio por 1 h. A temperatura de reação (400-450 °C), a razão ácido graxo/catalisador (6-10) e a velocidade espacial (2,5-4,5 h⁻¹) foram os parâmetros estudados. Os autores constataram que os fatores que mais afetavam a produção da fração gasolina foram as variações na temperatura de reação e da velocidade espacial. A conversão máxima na fração gasolina foi de 44,4%, sob velocidade espacial de 3,66 h⁻¹, temperatura de reação de 440 °C e razão ácido graxo/catalisador de 9,64.

TWAIQ et al (2004) realizaram testes de craqueamento utilizando os catalisadores MCM-41, HZSM-5 e um compósito de MCM-41/ZSM5. Os materiais foram testados no craqueamento catalítico do óleo de palma em reator de aço sob fluxo de nitrogênio e pressão atmosférica, com temperatura de 440 °C e velocidade espacial de 2.5 h⁻¹. O material compósito preparado apresentou desempenho comparável ao obtido utilizando materiais como HZSM-5 e MCM-41. A maior atividade catalítica em termos de conversão de óleo de palma foi de 90-99 %, obtida utilizando-se o compósito de ZSM-5 revestido com aluminossilicato mesoporoso. Os materiais compósitos contendo menor proporção de revestimento da mesofase foram preferidos e selecionados para melhorar o rendimento da fração da gasolina. O catalisador composto demonstrou uma preferência para a produção da fração gasolina. Entre os diferentes tipos de catalisadores compostos, os compósitos com 10% de sílica apresentaram os maiores rendimentos na fração de gasolina de 47%, contudo o rendimento da fração gasolina diminuiu com o aumento da camada de sílica.

CHARUSINI et al (2006) estudaram a conversão catalítica de um óleo vegetal residual em combustível líquido. A investigação foi executada em um micro reator de aço variando-se a temperatura entre 380 e 430 °C, pressão inicial de hidrogênio de 10 a 20 bar e tempo de reação entre 45 e 90 minutos. Catalisadores a base de

HZSM-5 pura, zircônia sulfatada e um híbrido de HZSM-5 com zircônia sulfatada foram usados para determinar a conversão e o rendimento na fração de gasolina. Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa para se obter a distribuição dos produtos. O catalisador híbrido HZSM-5 com zircônia sulfatada na proporção 0.3:0.7 apresentou o rendimento mais alto em gasolina (26,57 %) a uma temperatura de 430 °C, pressão de hidrogênio inicial em 10 bar e tempo de reação de 90 minutos.

2.8.3 CATALISADORES BÁSICOS

Em contraste com os extensos estudos de catalisadores heterogêneos ácidos realizados no decorrer dos anos, poucos esforços foram feitos no estudo de catalisadores heterogêneos básicos. A rota catalítica básica recentemente tem se apresentado como uma alternativa interessante para as reações químicas, especialmente para reações de isomerização e craqueamento, na medida em que podem fornecer produtos líquidos menos ácidos. O primeiro estudo de catalisadores heterogêneos básicos, relatado por PINES et al (1955), foi realizado com sódio metálico disperso em alumina na reação de migração da ligação dupla de alcenos. Considerando a forte tendência do sódio dispersar sobre a alumina agindo como catalisador heterogêneo básico (HATTORI, 1995).

KONWER et al (1989) utilizaram o óleo da semente da *Penaga* sp. em testes de craqueamento termo-catalítico. A proposta do trabalho foi avaliar a utilização do carbonato de sódio como catalisador da reação. O óleo da semente da *Penaga*. é composto principalmente pelos ácidos linoléico, oléico, palmítico e esteárico. Para fins de comparação, além do óleo, estes ácidos graxos foram avaliados separadamente. Os testes foram conduzidos em reatores de vidro pirex acoplados com uma cabeça com saída para um condensador, com um dispositivo para entrada de gás. O aquecimento era feito por forno elétrico cilíndrico com um sistema medidor de temperatura. Antes do início dos experimentos o sistema era purgado com nitrogênio e então aquecido gradualmente, sendo os produtos líquidos e gasosos

coletados em frascos. A TAB. 2.17. apresenta a distribuição dos produtos da pirólise dos produtos dos ácidos graxos e do óleo da semente da Penaga em presença do carbonato de sódio.

TAB. 2.17 Pirólise de Ácidos Graxos e do óleo da semente de Penaga em presença do carbonato de sódio (KONWER et al ,1989)

Ácido/Óleo	% de Na ₂ CO ₃ do ácido/óleo	Temperatura Máxima (°C)	% de Conversão do Ácido/Óleo	% de Gás Liberado em ml/g do ácido/óleo	% de Resíduo do ácido/óleo
Linoléico	1	500	74	95	9.0
Linoléico	20	500	59	108	32.5
Oléico	1	500	73	92	9.5
Oléico	20	500	62.5	105	31.0
Palmítico	20	650	62.5	125	29.5
Esteárico	20	650	63	120	29.0
Óleo da Semente de Penaga	1	500	66	84	17.5

Os autores obtiveram hidrocarbonetos a partir dos experimentos utilizando os ácidos linoléico e oléico, com a quantidade de carbonato de sódio variando entre 1 e 20% e temperaturas superiores a 500°C. Os testes com os ácidos esteárico e palmítico foram realizados utilizando temperatura de 650°C. Os produtos na faixa de destilação de 60 a 320°C foram analisados por CG-MS. Os hidrocarbonetos aromáticos apareceram em maior proporção nas amostras de bio-óleo oriundos do craqueamento dos ácidos graxos insaturados e as análises de CG e CG-MS demonstraram que em geral a faixa da cadeia hidrocarbônica obtida variava entre 6 e 17 átomos, os produtos obtidos pelo craqueamento do óleo da semente de Penaga usando 1% de carbonato de sódio e sob temperatura de 500 °C foram aromáticos (21.3%), olefinas (46.9%) e saturados (31.8%).

DANDIK E AKSOY (1999) avaliaram a conversão de óleo de girassol residual por craqueamento na presença de catalisadores ácidos e de carbonato de sódio. Os autores utilizaram um reator de aço equipado com termopares, conexão de gás inerte e coluna de fracionamento de aço empacotada com anéis cerâmicos. A

temperatura variou entre 400 e 420°C. O carbonato de sódio, a sílica-alumina e a HZSM-5 foram avaliados nas mesmas condições e pode-se observar que os produtos eram compostos por gases e hidrocarbonetos líquidos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, água, e óleo residual. Nas condições selecionadas, a maior conversão do óleo (73,2%) e o percentual máximo de hidrocarbonetos no líquido (32,8%) foram obtidos com o carbonato de sódio a temperatura de 420 °C. Outro fator importante foi que os hidrocarbonetos contidos no produto eram da faixa da gasolina, esse fato sendo atribuído ao uso da coluna de fracionamento nos testes.

Recentemente, JUNMING et al (2009) avaliaram a pirólise de óleos de soja refinados obtidos a partir de fontes comerciais, utilizados sem purificação adicional. Foram utilizados nos experimentos catalisadores ácidos já consagrados nas reações de craqueamento (Al_2O_3 e MCM-41) e os carbonatos de potássio e de sódio. Os experimentos foram realizados em temperaturas variando entre 350-400 °C usando um reator de vidro 250 ml (FIG. 2.20).

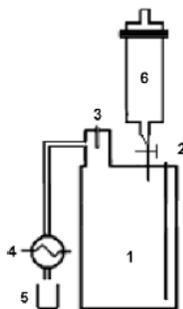


FIG. 2.20 Representação esquemática do reator de craqueamento (JUNMING et al, 2009).

O óleo de soja era introduzido no reator de pirólise (1) com um funil (6) e, em seguida, aquecido por uma resistência elétrica externa. A temperatura era medida em duas posições usando termopares calibrados (2 e 3). Quando a temperatura dentro do reator havia atingido 300°C, o óleo vegetal começava a ser pirolizado e vaporizado. Os vapores saíam do reator por uma saída de topo com temperaturas variando entre 200-280 °C, sendo posteriormente resfriados em um trocador de calor (4). Como resultado, duas frações líquidas eram obtidas no coletor (5), uma fração aquosa e uma orgânica. Os produtos de pirólise eram analisados por GC-MS e FTIR

demonstrando a formação de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e aldeídos.

Os autores verificaram que a quantidade de ácidos carboxílicos e aldeídos diminuíram significativamente com o uso de catalisadores básicos. Os índices de acidez variaram entre 120 mg KOH/g para o produto da alumina e 21 mg KOH/g para o produto obtido com o carbonato de sódio. Os autores constataram ainda que os produtos de maior acidez não eram totalmente miscíveis com o diesel fóssil devido ao caráter hidrofóbico do diesel. Este comportamento não foi constatado para os produtos de menor acidez que apresentaram boa solubilidade ao diesel mesmo a baixas temperaturas. O produto de menor acidez apresentou propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel fóssil, com poder calorífico, densidade e viscosidade dinâmica valendo respectivamente 42,9 KJ/g, 0,84 g/cm³ e 3,1 mm²/s.

NA et al (2009) pesquisaram a produção de hidrocarbonetos pela descarboxilação do ácido oléico. Hidrotalcitas com três diferentes teores de MgO (30, 63 e 70% em peso) foram utilizadas a diferentes temperaturas de reação entre 300 e 400 °C. O desempenho foi avaliado em termos de conversão do ácido oléico e da distribuição dos produtos obtidos. Além disso, a estabilidade das hidrotalcitas na reação de descarboxilação foi analisada por difração de raios X.

Os testes de descarboxilação foram realizados em um reator autoclave 100 ml operado em batelada, projetado para operação até 100 bar e 450°C. Um rotor foi acoplado ao reator para a mistura entre os reagentes líquidos e o catalisador sólido (tamanho das partículas inferiores a 45 µm). A temperatura era medida com um termopar do tipo K. Os experimentos foram feitos com 55,0 g de ácido oléico, e 2,75 g de catalisador (reagente:catalisador = 20:1). Os catalisadores eram colocados no reator, após ativação por 3 h a 550°C em ar estático. Após o carregamento do ácido oléico e do catalisador, o reator era purgado com nitrogênio, a fim de remover o oxigênio remanescente. Em seguida, o reator era aquecido a 300, 350, ou 400 °C, e mantido por 3 h, na temperatura de operação selecionada. A velocidade de agitação era mantida a 100 rpm durante a reação e ao final do processo o reator era resfriado a temperatura ambiente. Os produtos gasosos eram coletados em frascos para gás quando possível. Já os produtos líquidos eram coletados após a filtragem do catalisador sólido.

Os autores verificaram que o teor de MgO na hidrotalcita e a temperatura de reação tem forte influência na conversão do ácido oléico pode-se dizer que utilizando-se o teor MG63 ou MG70 a 400°C as conversões do ácido graxo foram superiores a 90% conforme representado na FIG 2.21 que mostra a conversão do ácido oléico dependendo da variação de temperatura e do catalisador utilizado.

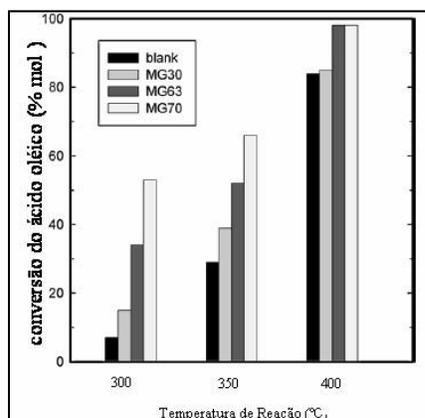


FIG. 2.21 Conversão do ácido oléico dependente da variação de temperatura e do catalisador (NA et al, 2009).

Na condição de menor temperatura de reação e menor concentração de MgO na hidrotalcita (300°C e MG30), a conversão do ácido oléico quase não ocorreu. Por outro lado, as conversões de ácido oléico foram superiores a 98% e o teor de oxigênio no produto da reação inferior a 1% no caso da descarboxilação com 63% de MgO e 70% de MgO a 400 °C, conforme representado na FIG 2.22 que mostra o teor de oxigênio nos produtos líquidos dependendo da temperatura e do catalisador.

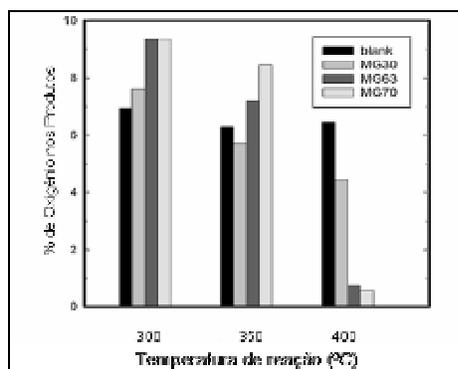


FIG. 2.22 Teor de oxigênio nos produtos líquidos em função da temperatura e do catalisador (NA et al, 2009).

Os autores verificaram também que a conversão e a estabilidade dos catalisadores na temperatura mais alta, 400°C, prevaleceu a reação de descarboxilação. Pelas análises de infravermelho dos produtos líquidos constatou-se que a maioria dos átomos de oxigênio do ácido oléico foram retirados (provavelmente sob a forma de CO₂). Alcanos como o octano, nonano e heptadeceno foram produzidos no caso das amostras com 63 e 70% de MgO a 400°C, enquanto o ácido decanóico foi adicionalmente observado no caso do ensaio em branco e do catalisador com 30% de MgO a 400°C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

- Óleo de palma bruto, fornecido pela Embrapa da Amazônia Ocidental
- Óleo de soja comercial, Clarion
- Sebo bovino clarificado, fornecido pela Implantação Engenharia
- Ácido Fosfórico (85%) PA, Merck
- Ácido Sulfúrico (98%) PA, Vetec
- Hidróxido de Sódio PA, Vetec
- Hidróxido de Potássio PA, Vetec
- Hidróxido de Bário PA, Merck
- Ácido Oléico PA, Vetec
- Ácido Palmítico PA, Vetec

3.2 CATALISADORES

Neste trabalho foram utilizados diversos catalisadores que podem ser divididos em ácidos e básicos.

3.2.1 CATALISADORES ÁCIDOS

Sílica

A sílica (Davisil) foi utilizada após secagem em cápsulas de porcelana em mufla à temperatura de 120 °C por 16 horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Alumina

A γ alumina não calcinada (Plural SB) fornecida pelo CENPES / Petrobras foi utilizada após calcinação feita em cápsulas de porcelana em mufla à temperatura de 500 °C por 16 horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Zeólitas

As zeólitas utilizadas já estavam na forma ácida e seus códigos e fornecedor estão listados a seguir:

- Zeólita HZSM-5 (PP1381). Fornecida pelo CENPES / Petrobrás
- Zeólita HZSM-5 (PP1207). Fornecida pelo CENPES / Petrobrás

As zeólitas foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 500 °C durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

(a)

(b) Ácido Fosfórico Suportado sobre sílica (12%p/p)

O catalisador de ácido fosfórico suportado sobre sílica foi preparado por impregnação, pelo método do ponto úmido. O método consiste em adicionar uma solução de H_3PO_4 ao suporte isento de água na concentração que se deseja para o catalisador. A solução é adicionada lentamente, homogeneizando-se a mistura até que todo suporte esteja impregnado.

A secagem da sílica era feita em cápsulas de porcelana em estufa à temperatura de 120 °C por 16 horas. Após a impregnação, o catalisador era seco em estufa por mais 12 horas, a fim de se retirar o excesso de água.

(c) Ácido Sulfúrico Suportado sobre sílica (12%p/p)

O catalisador de ácido sulfúrico suportado sobre sílica foi preparado por impregnação, pelo método do ponto úmido. O método consiste em adicionar uma solução de H_2SO_4 ao suporte isento de água na concentração que se deseja para o catalisador. A solução é adicionada lentamente, homogeneizando-se a mistura até que todo suporte esteja impregnado.

A secagem da sílica era feita em cápsulas de porcelana em estufa à temperatura de 120 °C por 16 horas. Após a impregnação, o catalisador era seco em estufa por mais 12 horas, a fim de se retirar o excesso de água.

Preparação das amostras de sabões de ácido oléico

Todas as amostras de sabões obtidas a partir do ácido oléico foram feitas utilizando uma massa do ácido graxo de 200 g e calculando-se as razões estequiométricas dos respectivos hidróxidos.

Depois de preparada a solução do hidróxido em questão, esta era adicionada ao ácido oléico e o sistema reacional mantido sob agitação constante utilizando-se um agitador magnético uma placa de aquecimento com agitação. A temperatura era mantida a 60 °C por aproximadamente 30 minutos. Após o período de reação a amostra era esfriada e guardada para realização dos testes posteriores.

Preparação do oleato de cálcio

A preparação do oleato de cálcio foi baseada na patente (US-5356544). Nesse caso, uma quantidade correspondente a 0,4 mmol de hidróxido de sódio 0,1N foi adicionada a 10 mmol de ácido oléico e a dispersão foi mantida aquecida a 60 °C sob agitação constante. Em outro sistema, uma quantidade relativa a 5 mmol de hidróxido de cálcio foi adicionado a 200 mL de água e aquecida a 60 °C sob agitação constante.

A dispersão obtida no primeiro passo, contendo oleato de sódio era então gradualmente adicionada ao longo de 15 minutos, sob agitação vigorosa, na dispersão de hidróxido de cálcio, mantendo-se a temperatura do sistema a 60° C por 30 minutos. Após o período de reação a amostra era resfriada, seca e armazenada.

Preparação do sabão de cálcio do óleo de soja

O sabão de cálcio foi obtido misturando-se lentamente 0,2 mol do óleo de soja com 0,6 mol de hidróxido de cálcio sólido. A mistura era submetida à agitação vigorosa para a obtenção dos sabões de cálcio. Após o período de reação a amostra era guardada para realização dos testes posteriores. (FORTES, 1987)

3.2.2 CATALISADORES BÁSICOS

Carbonato de Sódio, B Herzog

Carbonato de Lítio, Merck

Carbonato de Cálcio, B Herzog

Carbonato de Bário, Baker & Adamson

Carbonato de Potássio, Vetec

Todas amostras de carbonato eram secas previamente em cápsulas de porcelana em mufla a uma temperatura de 120 °C por 2 horas.

3.3 REATORES EXPERIMENTAIS

Os testes foram realizados em reator de vidro, reator de aço inox e em um reator piloto de 2 L com agitação, leito catalítico e controle de temperatura.

3.3.1 REATOR DE VIDRO

A maioria dos testes foi realizada em um reator de vidro de 100 mL de volume. O aquecimento era feito por forno cilíndrico apoiado sobre uma placa dotada de agitação magnética que permitia a agitação da mistura reacional através de uma barra magnética sem revestimento. O reator era fechado com uma cabeça com orifício para entrada de nitrogênio e com uma saída lateral com junta 24/40 acoplada a uma unha prolongada, ligada por uma borracha à boca de um frasco Kitassato imerso em banho de gelo (FIG. 3.1).

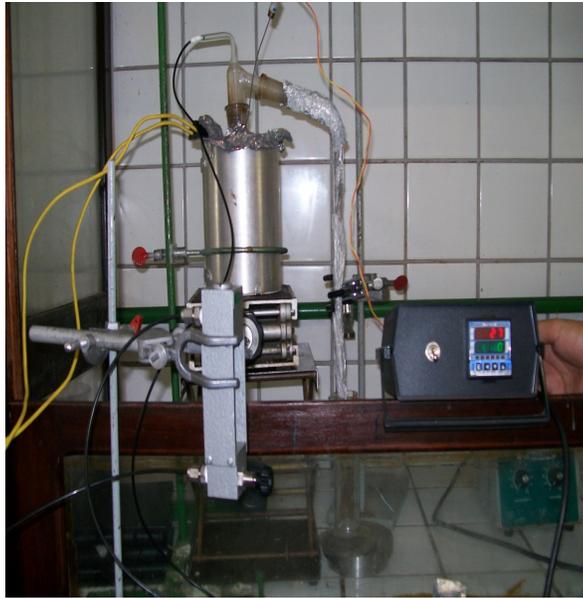


FIG. 3.1 Esquema reacional com reator de vidro

3.3.2 REATOR DE AÇO INOX

Alguns testes foram realizados em um reator de aço inox com capacidade aproximada de 500 mL. O aquecimento era obtido com o uso de uma resistência elétrica. A agitação era garantida por uma placa de agitação sobre a qual o reator era posicionado (utilizava-se uma barra magnética sem revestimento). O reator possuía uma entrada para fluxo de nitrogênio e uma saída lateral que era acoplada a um condensador de refluxo através de uma borracha. O condensador era ligado a um banho termostatizado e a uma unha era presa ao condensador alimentando um balão de 250 mL imerso em banho de gelo. A FIG. 3.2 apresenta o reator montado e acoplado a resistência.



FIG. 3.2 Reator de aço inox

3.3.3 UNIDADE PILOTO

Os testes foram realizados em um reator de piloto com capacidade aproximada de 2 litros. O aquecimento por resistência elétrica e a agitação mecânica eram controlados por instrumentos agrupados em um painel de controle. O reator era dotado de indicadores de velocidade de agitação, pressão e temperatura. O vaso de reação era acoplado a um condensador refrigerado à água, que por sua vez era conectado a um vaso de coleta para os produtos líquidos, conforme apresentado na FIG. 3.3.



FIG. 3.3 Unidade Piloto de Craqueamento de 2 L de capacidade

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.4.1 TESTES UTILIZANDO O REATOR DE VIDRO

O óleo ou gordura, o catalisador, o reator de vidro (com a barra magnética sem teflon) e o frasco coletor de produtos eram pesados inicialmente em balança com uma precisão de 0,01 g. Em seguida, o reator de vidro carregado com o óleo ou a gordura e o catalisador era inserido no forno cilíndrico, fechado com a cabeça, que por sua vez era conectada à unha prolongada (FIG. 3.1).

Os testes eram realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 460 °C, sob agitação constante e sob fluxo de nitrogênio de 40 ml/min. No momento em que era observada a saída intensa de vapores, a temperatura do sistema era pausada no controlador por 2 minutos, mantendo o fluxo de nitrogênio, e quando o fluxo se estabilizava novamente retirava-se a pausa no aquecimento. Os vapores da reação eram condensados em frasco imerso em banho de gelo. Posteriormente a realização dos testes e do resfriamento do sistema, para

fins da realização do balanço de massa, o reator de vidro e o frasco coletor com o produto líquido eram novamente pesados. A água produzida era separada do produto orgânico por decantação e a fase orgânica era lavada com água quente (70 °C) três vezes e seca por evaporação. A amostra era então acondicionada em um frasco com tampa para análise posterior.

3.4.2 TESTES UTILIZANDO O REATOR DE AÇO INOX

O óleo ou gordura, o catalisador e o frasco coletor dos produtos eram pesados inicialmente em balança com uma precisão de 0,01 g. Em seguida, o reator de aço era carregado, fechado e a linha de nitrogênio e o condensador eram conectados (FIG. 3.2).

Os testes eram realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 460 °C, sob agitação constante e sob fluxo de nitrogênio de 40 ml/min. No momento em que era observada a saída intensa de vapores, a temperatura do sistema era pausada no controlador por 2 minutos, mantendo o fluxo de nitrogênio, e quando o fluxo se estabilizava novamente retirava-se a pausa no aquecimento. Os vapores da reação eram condensados num sistema de refluxo acoplado a um banho termostatizado e coletados num frasco imerso em banho de gelo. Para fins da realização do balanço de massa, o frasco coletor com o produto líquido era novamente pesado e o resíduo no reator separado e pesado. A água produzida era separada do produto orgânico por decantação e a fase orgânica lavada com água quente (70 °C) três vezes e seca por evaporação. A amostra era então acondicionada em um frasco com tampa para análise posterior.

3.4.3 TESTES UTILIZANDO O REATOR PILOTO

O óleo ou gordura, o catalisador, o frasco coletor dos produtos líquidos eram pesados inicialmente em balança com uma precisão de 0,01 g. Em seguida, o reator piloto era carregado e fechado (FIG. 3.3). Os testes eram realizados até temperatura final próxima a 460 °C, controlando-se o tempo de reação para se obter uma taxa de

aquecimento constante, além disso, a reação era realizada sob agitação constante e sob fluxo de nitrogênio de 20 ml/min. Os vapores da reação eram condensados e recolhidos ao final da reação. Para fins da realização de balanço de massa, o frasco coletor com o produto líquido era novamente pesado e o resíduo no reator separado e pesado. A água produzida na reação era separada do produto orgânico por decantação e a fase orgânica lavada com água quente (70 °C) três vezes e seca por evaporação. A amostra era então acondicionada em um frasco com tampa para análise e/ou posterior procedimento de destilação simples.

3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE

3.5.1 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (CG-MS)

O método de CG-MS foi utilizado para a separação e identificação dos componentes presentes nos produtos líquidos. De forma resumida, a amostra é volatilizada e transportada por um gás de arraste através da coluna cromatográfica, onde acontece a separação. Os componentes separados são analisados pelo espectrômetro de massas.

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo HP-6890 N acoplado a um espectrômetro de massas HP 5973N da Agilent Technologies, com uma coluna capilar do tipo HP-1MS (100% metil silicone).

O gás de arraste utilizado foi helio de alta pureza com razão de split de 1:10 e fluxo de purga de 8,1 mL/min. As seguintes condições foram empregadas no cromatógrafo:

Temperatura do injetor: 270⁰ C

Temperatura do detector: 300⁰ C

Temperatura inicial da coluna: 50⁰ C utilizando aquecimento de 10 °C/min. até 300°C.

Para a obtenção dos espectros de massa dos produtos líquidos analisados utilizou-se uma faixa de varredura de 40 a 400 (PM).

3.5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO E DE CARBONO (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mede a absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência entre 4 e 750 MHz, limites que correspondem a aproximadamente 75 e 0,4 m. Neste tipo de espectroscopia, os núcleos dos átomos, e não os elétrons, estão envolvidos no processo de absorção de energia. Para que os núcleos absorvam radiação, é necessário expor a amostra a um campo magnético de vários teslas (T), o que leva os núcleos de interesse aos estados de energia necessários para que ocorra a absorção. (MENDHAM et al, 2002) As matérias primas e os produtos obtidos pela reação foram analisados por RMN com a finalidade de se determinar as classes de compostos presentes.

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN modelo UNITY 300, de 300 MHz. Como solvente usou-se o clorofórmio deuterado; TMS foi usado como referência interna.

Parâmetros para o hidrogênio:

nº de transientes (nt) 128

pw 7,6

d1 1,666

Parâmetros para o carbono:

nº de transientes (nt) 3940

pw 8,7

d1 0

3.5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr, utilizando pipetas para permitir leve pressão do líquido e visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises de ATG foram realizadas em um analisador térmico de marca Shimadzu, modelo TA-50WSI. O procedimento consistiu no aquecimento das amostras com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C. Os testes foram realizados sob fluxo de nitrogênio de 30 ml/min.

Neste caso, a técnica de ATG foi utilizada para simular a destilação simples dos produtos líquidos, determinando-se uma “curva de destilação” que poderia ser comparada à uma curva de referência obtida com a análise de uma amostra de óleo diesel comercial.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.6.1 ANÁLISE TEXTURAL

As propriedades texturais dos sólidos foram determinadas pela técnica de fisissorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C. A área específica foi determinada pelo método BET, os volumes dos poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. As análises foram realizadas com auxílio de um instrumento da Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Para estas análises utilizou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, sempre pré-tratada a 150 °C sob vácuo, por 12 horas.

3.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo por passo de 4 s. Foi utilizado um equipamento da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1 = 1,54056$, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1° , com a fenda programável de 3 mm.

3.6.3 TERMODESORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (TPD/ NH_3)

A análise de TPD foi realizada para a determinação da acidez total e da distribuição da força ácida dos sítios. As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito TPD/TPR 2900 da Micromeritics, acoplado a um espectrômetro de massas com um quadropólo Balzers, modelo QMS 422.

As amostras foram pré-tratadas com fluxo de He (30 mL/min), sendo o aquecimento realizado em etapas: até 250°C por trinta minutos e 500°C por uma hora utilizando-se uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A adsorção foi efetuada com uma mistura 4% NH_3/He (60 mL/min) por trinta minutos, a uma temperatura de 120°C . Em seguida, um fluxo de He puro (60 mL/min) foi utilizado para a purga do sistema ainda na temperatura de 120°C por aproximadamente uma hora. A termodessorção programada foi realizada com fluxo de He puro (60 mL/min) de 120°C à 600°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.6.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises de ATG foram realizadas em um analisador térmico de marca Shimadzu, modelo TA-50WSI. O procedimento consistiu no aquecimento das amostras com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. Os testes foram realizados sob fluxo de nitrogênio de 30 ml/min.

3.6.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas para a determinação da composição elementar quantitativa das amostras de carbonatos. As medidas foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de ródio (4 kW).

3.6.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos com auxílio de um espectrômetro FTIR de marca Shimadzu, modelo Prestige 21. No caso das amostras sólidas (3mg), as amostras foram maceradas junto ao KBr na proporção de 100 mg, sendo posteriormente comprimidas com o auxílio de um pastilhador e a pastilha formada analisada. A resolução do espectro foi de 16 cm⁻¹ e a faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.7 TESTE MOTOR

Um teste preliminar de desempenho motor do produto líquido do craqueamento foi realizado num grupo gerador diesel Agrale (motor modelo M90, injeção direta, com gerador de 7 KVA). A carga do gerador era variada utilizando-se um conjunto de 9 lâmpadas de 500 W cada. Foram testadas as potências de 1500, 3000 e 4500 W. O grupo gerador estava instalado num banco de provas dotado de uma série de instrumentos de análise e controle. As seguintes variáveis foram acompanhadas durante o teste: consumo de combustível, opacidade e emissões de NO_x, CO, CO₂ e hidrocarbonetos. Foi realizado ainda um teste de referência rodando o motor com óleo diesel comercial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 – CATALISADORES ÁCIDOS

Infravermelho

Nessa fase do trabalho de tese foram utilizados como catalisadores a sílica (SiO_2), o ácido fosfórico sobre sílica ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$), o ácido sulfúrico sobre sílica ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$), a alumina (Al_2O_3) e as s HZSM-5 (PP1381 e PP1207). Estes sólidos foram avaliados por infravermelho conforme representado nas FIG 4.1 a 4.3. MARÍQUEZ et al (2004) estudaram a preparação de catalisadores de sílica modificados pelos íons fosfato, sulfato e nitrato utilizando o método sol-gel, neste caso os espectros FTIR apresentaram as seguintes características: bandas largas são vistas entre $3428 - 3441 \text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas a presença de hidroxilas associadas a moléculas de água. Essa absorção está relacionada à deformação observada em 1628 cm^{-1} dos espectros. Já as ligações Si-O-Si apresentam vibrações entre 1126 e 1138 cm^{-1} , além da banda perto de 800 cm^{-1} atribuída às vibrações Si-O. Estes sinais foram análogos para os espectros de infravermelho da sílica pura e das amostras impregnadas com ácido fosfórico e a outra com ácido sulfúrico conforme representado nas FIG. 4.1 , 4.2 e 4.3.

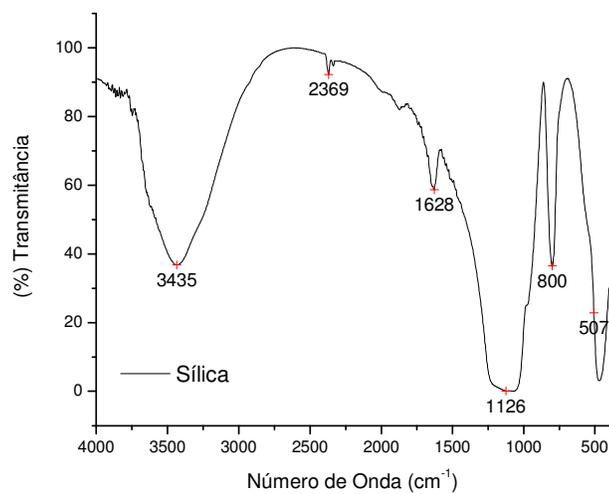


FIG. 4.1 Espectro de infravermelho da sílica (SiO₂)

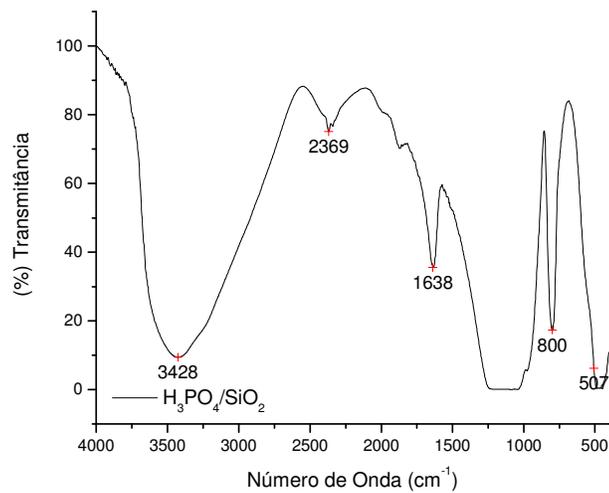


FIG. 4.2 Espectro de infravermelho do ácido fosfórico sobre sílica (H₃PO₄/SiO₂)

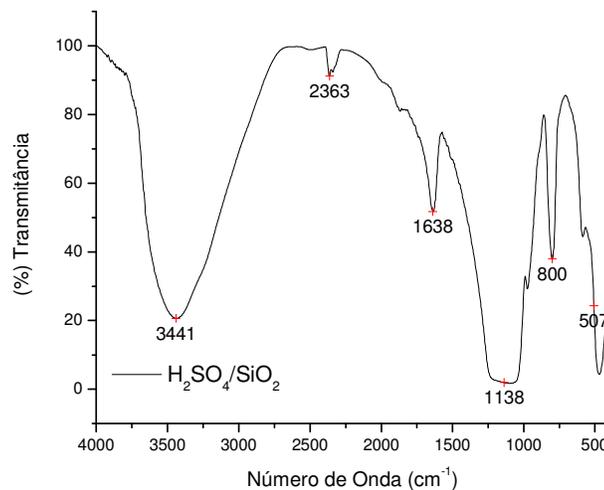


FIG 4.3 Espectro de infravermelho do ácido sulfúrico sobre sílica (H₂SO₄/SiO₂)

No caso específico das zeólitas, TROMBETTA et al (2000) estudaram a superfície externa e interna de zeólitas do tipo HZSM-5 por espectroscopia de infravermelho médio. A presença de fortes sítios ácidos de Brönsted é indicada pelas bandas largas na região de 3700-3650 cm⁻¹ devido à região de OH da alumina fora da rede. Segundo os autores, a intensidade desta banda é um pouco variável para diferentes parcelas de uma mesma amostra, mostrando em alguns exemplos heterogeneidade. A banda fraca em 3746 cm⁻¹ é devida aos grupos silanol terminal, provavelmente não-ácido e que fica exposto na superfície externa. Estes sinais foram observados conforme representado na FIG. 4.4 e 4.5.

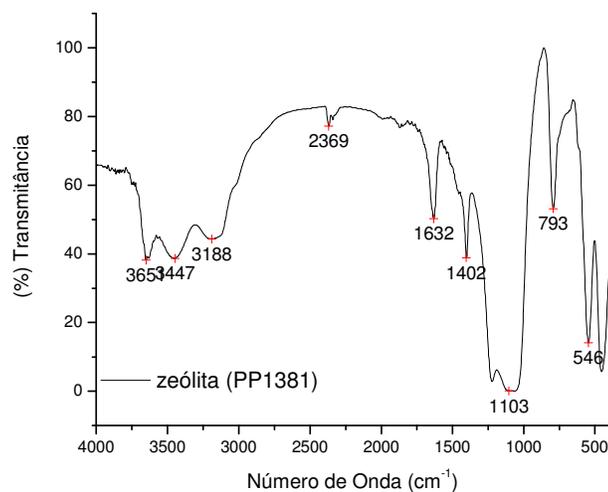


FIG. 4.4 Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1381)

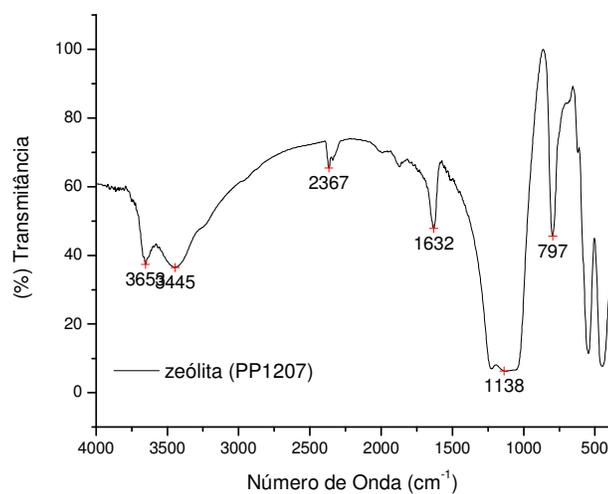


FIG 4.5 Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1207)

A FIG. 4.6 apresenta o resultado da análise por infravermelho da amostra de alumina. Este apresentou bandas características das vibrações do OH em 3088 cm⁻¹ e 1636 cm⁻¹, além do sinal entre 1000-400 cm⁻¹ que são relativos as vibrações das ligações Al-OH e -O-Al-O-Al- na alumina (MA et al, 2008)

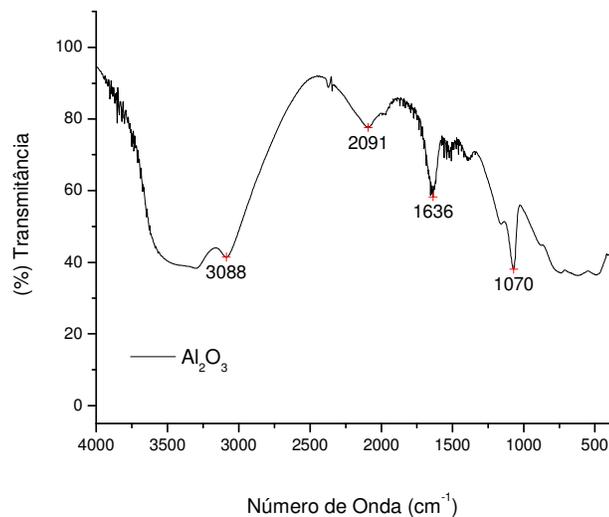


FIG 4.6 Espectro de infravermelho da γ -alumina (γ - Al_2O_3)

Artigo II. Difração de Raios X

As amostras de sílica e da sílica impregnada por ácido fosfórico (12,2%p/p) ou ácido sulfúrico (12,2%) apresentaram sinais semelhantes em $2\theta = 22,3^\circ$ associadas a SiO_2 a FIG. 4.7 apresenta um difratograma típico de uma amostra de sílica. MAKI et al (1998) estudaram a estrutura do ácido fosfórico sobre sílica dentre os aspectos estudados está a análise de difração de raios X das amostras variando-se o teor de ácido fosfórico presente como apresentada na FIG. 4.8.

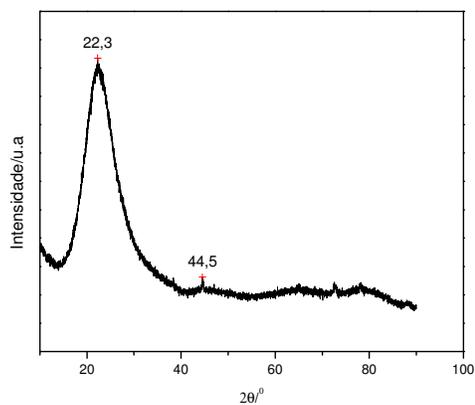


FIG. 4.7 Difratoograma de Raios X da sílica.

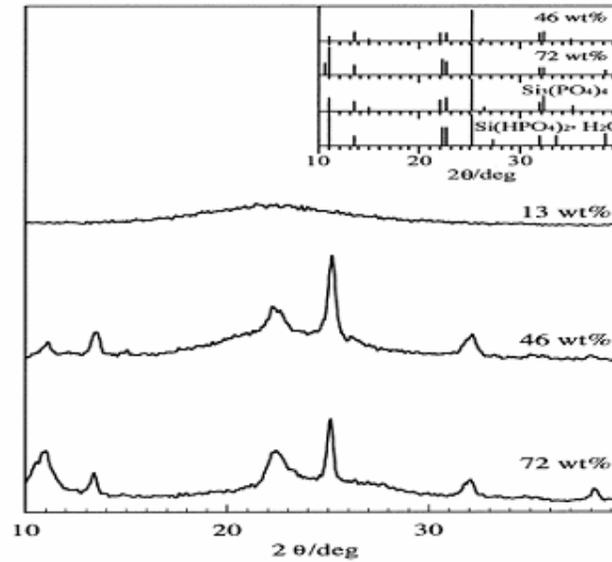


FIG. 4.8 Difratoograma de Raios X de amostra de H₃PO₄/SiO₂ entre 13 e 72 % p/p (MAKI et al, 1998)

Pode-se observar que a detecção dos sinais característicos das ligações Si-PO₄ por difração de raios X surgiram nas amostras acima de 46 % (p/p) do ácido fosfórico sobre sílica, abaixo desse valor não se observam esses sinais. Esses dados estabelecem uma relação entre os dados da literatura e o experimental. A FIG. 4.9 apresenta os dados dos difratogramas de raios X da alumina, representados nas figuras abaixo podendo-se constatar a baixa cristalinidade desta alumina de transição (tipo γ), referentes à ficha (JCPDS 29-0063) em um sistema descrito como cúbico de face centrada. Dados semelhantes foram observados por MA et al (2008).

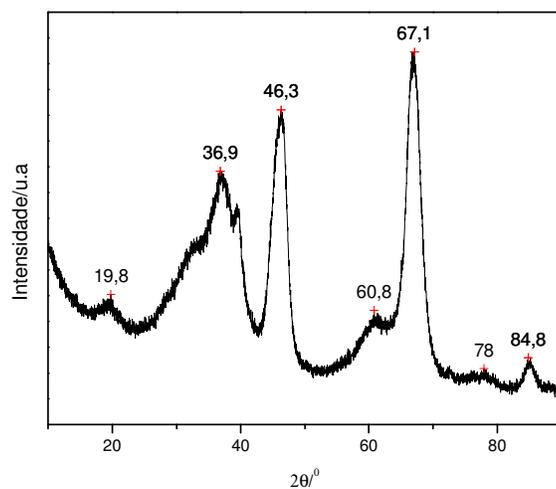


FIG. 4.9 Difratoograma de Raios X da γ -alumina.

As FIG. 4.10 e 4.11 apresentam os dados dos difratogramas de raios X das zeólitas HZSM-5 (PP1381 e PP1207) sendo as raias características referentes a ficha (JCPDS 42-0305) .

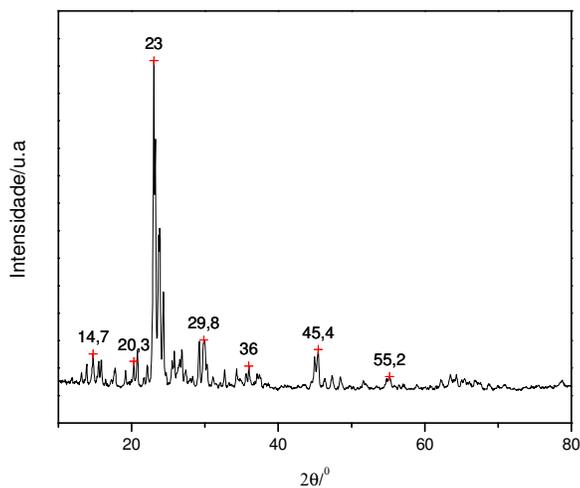


FIG. 4.10 Difratoograma de Raios X da HZSM-5 (PP1381)

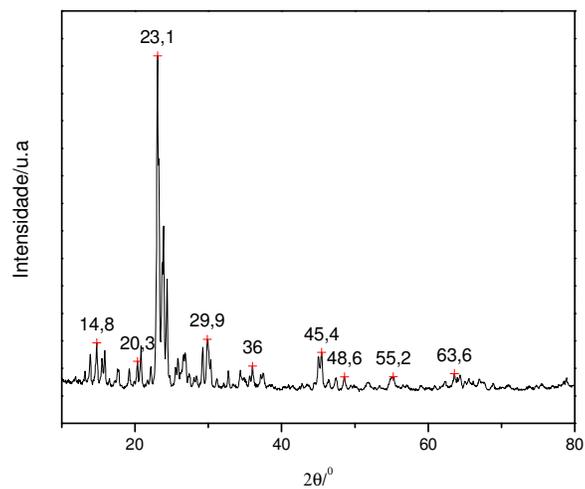


FIG. 4.11 Difratoograma de Raios X da HZSM-5 (PP1207)

Artigo III.

Artigo IV. Análise Textural

As propriedades texturais dos catalisadores ácidos foram obtidas pelo método BET as medidas das áreas específicas estão apresentadas na TAB 4.1.

TAB. 4.1 Área específica dos catalisadores testados

Amostras	S _{BET} (m ² /g)
γ-Al ₂ O ₃	208
SiO ₂	208
H ₂ SO ₄ /SiO ₂	173
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	172
HZSM-5 (PP1381)	313
HZSM-5 (PP1207)	341

A γ - alumina calcinada apresentou área de 208 m²/g esse dado corrobora com o que foi reportado por RAKOTTYAY et al (2010), que após a calcinação desse tipo de alumina obteve área específica de 211 m²/g. Já as amostras de zeolitas (PP1381 e PP1207) apresentaram áreas compatíveis com este tipo de material (LUGSTEIN et al, 1997). A impregnação do ácido fosfórico no suporte de sílica causou decréscimo na área específica de 208 para 172 m²/g, possivelmente atribuídos aos íons fosfato (REGUERA, 2001). O comportamento de redução da área ocorreu de forma similar com o ácido sulfúrico sobre sílica que apresentou área de 173 m²/g.

Artigo V.

Artigo VI. Análise Térmica

A estabilidade térmica dos catalisadores utilizados foi verificada para fins de avaliação da determinação das propriedades dos catalisadores frente a elevadas temperaturas, principalmente relativas a utilização dos mesmos em testes de craqueamento. Os resultados das análises termogravimétricas dos diferentes sólidos com características ácidas estão representados nas FIG. 4.12 e 4.13.

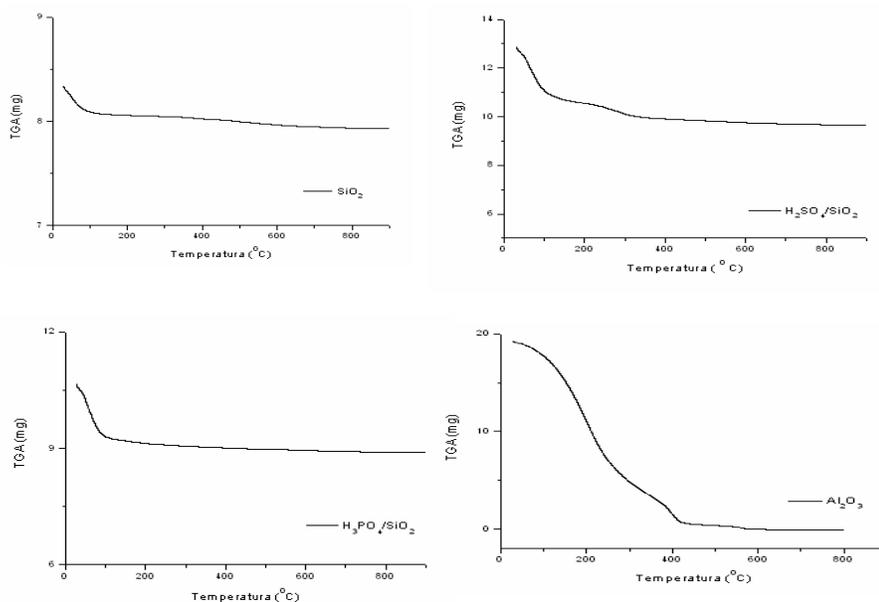


FIG. 4.12 Resultados das análises termogravimétrica de diferentes catalisadores

Pode-se observar que as amostras apresentaram perdas de massas em temperaturas inferiores a 100 °C atribuídas a saída da água fisissorvida, e no caso dos catalisadores suportados existem duas etapas de perdas que pode ser atribuída a água fortemente ligada ao sólido. A amostra da alumina apresentou segunda perda em temperatura superior a 400°C que pode ser atribuída a presença de AlOOH ainda presente na amostra mesmo posterior ao procedimento de calcinação. A TAB 4.2 apresenta um resumo das perdas de massas referentes aos catalisadores utilizados.

TAB. 4.2 Resultado da perda de massa dos catalisadores

CATALISADOR	PERDA DE MASSA (% p/p)				
	T ₁	PERDA	T ₂ (°C)	PERDA	PERDA
SiO ₂	46	4,5	-	-	4,5
H ₂ SO ₄ /SiO ₂	47	16,1	274,9	2,9	19,0
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	37	10,5	160,4	2,0	12,5
Al ₂ O ₃	62	12,1	452,1	12,4	24,5
HZSM-5	47	8,5	-	-	8,5
HZSM-5	46	8,7	-	-	8,7

As zeólitas apresentaram perda de massa unicamente em temperaturas inferiores a 50 °C, associadas a umidade do sólido. A FIG. 4.13 apresenta os resultados das análises termogravimétricas das HZSM-5 (PP1381 e PP1207).

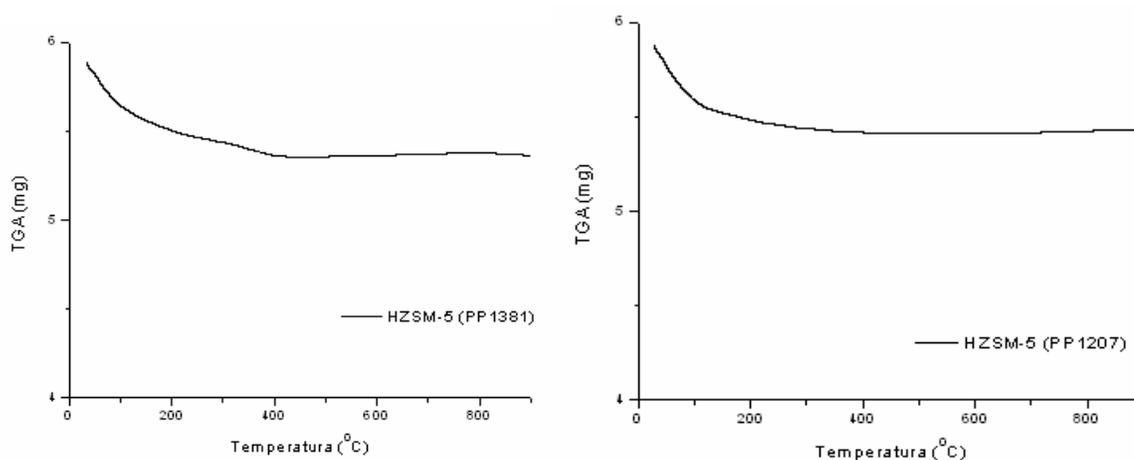


FIG. 4.13 Resultados das análises termogravimétrica de HZSM-5 (PP1381 e PP1207)

TPD-NH₃

Os dados relativos aos espectros de termodessorção programada de NH₃ permitiu a partir das áreas, a quantificação da acidez superficial dos catalisadores, os resultados foram apresentados em μmol NH₃ por área superficial do catalisador. Neste estudo foi avaliado o catalisador que apresentou o pior resultado relativo à acidez dos produtos (H₂SO₄/SiO₂) nas etapas de craqueamento sendo comparados esses resultados aqueles obtidos com o uso do melhor catalisador (H₃PO₄/SiO₂), conforme poderá ser observado em um tópico a seguir. A TAB. 4.3 apresenta os resultados da acidez desses catalisadores.

TAB. 4.3 Acidez areolar dos catalisadores [μmol NH₃/m²]

Acidez Areolar	12% H ₂ SO ₄ /SiO ₂	12% H ₃ PO ₄ /SiO ₂
	5,09	10,05

Os dados relativos à acidez areolar do catalisador de ácido fosfórico sobre sílica utilizados nessa etapa do trabalho são semelhantes aos reportados por REGUERA (2001). Os perfis de TPD estão no Apêndice 1 e mostram um pico de dessorção a 250 °C para o sistema H₃PO₄/SiO₂ e dois picos a temperaturas mais elevadas para o sistema H₂SO₄/SiO₂.

4.1.2 CATALISADORES BÁSICOS

Infravermelho

Neste estudo, foram utilizados como catalisadores os carbonatos de sódio, cálcio, potássio, lítio, bário e o óxido de cálcio. Inicialmente, estes sólidos foram analisados por espectrometria de infravermelho.

Os sinais das bandas de absorção das vibrações do ânion CO_3^{2-} , compreendidos entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, característicos de carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, são apresentados na FIG. 4.14.

De um modo geral, os espectros dos carbonatos analisados apresentaram bandas largas de absorção com número de onda na faixa de 3700 cm^{-1} a 3410 cm^{-1} características das vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de águas adsorvidas na superfície dos carbonatos. Especialmente, as características de vibrações de estiramento próximas a 3400 cm^{-1} das distorções nas ligações hidrogênio (NICKOLOV et al (2003)). No entanto, a comparação dos espectros dos carbonatos dos metais alcalinos mostra qualitativamente que a ordem crescente de adsorção de água pelas vibrações das bandas de OH, na região 3700 cm^{-1} a 3410 cm^{-1} , é: $\text{Li}_2\text{CO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3$). Observa-se ainda a ausência da banda em 694 cm^{-1} para o Li_2CO_3 e o aparecimento de bandas na região de número de onda de 750 a 500 cm^{-1} . Estes resultados estão concordantes com a literatura em que o espectro do carbonato de lítio apresenta as bandas em número de onda de 748 , 509 e 422 cm^{-1} , como mostra a FIG. 4.15.

Além disso, pode-se observar nesta figura a comparação dos espectros do carbonato de lítio com o de carbonato de bário, indica bandas com número de onda em 854 cm^{-1} devido a vibração do $(\text{CO}_3)^{2-}$ bending fora do plano, em 1450 cm^{-1} decorrente da vibração de estiramento assimétrico e em 692 cm^{-1} devido ao vibração bending no plano.

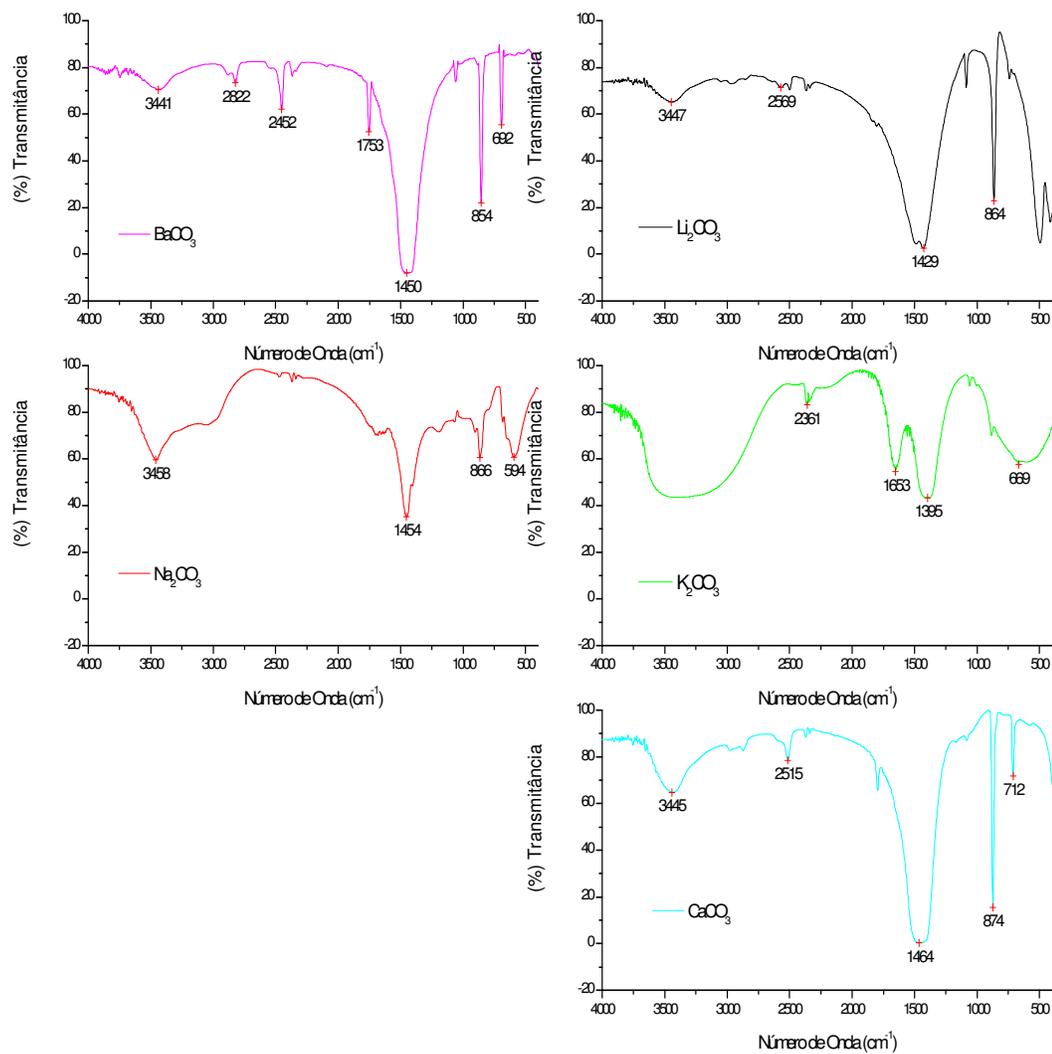


FIG. 4.14 Espectro de infravermelho dos carbonatos de lítio, potássio, sódio, cálcio e bário

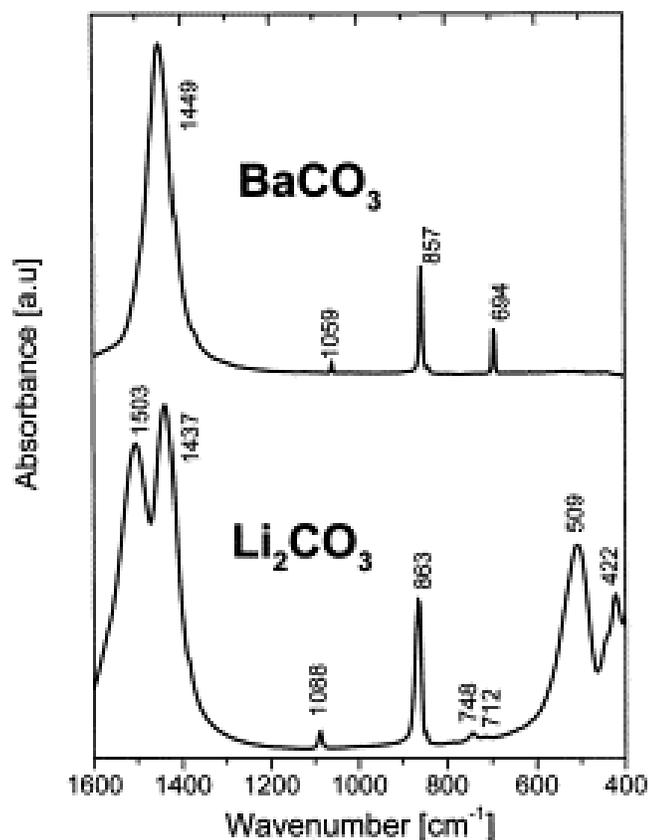


FIG 4.15 Infravermelho do carbonato de lítio e do carbonato de bário (PASIERB el al (2001)).

Devido a alta eletropositividade ou natureza básica destes metais, seus compostos são muito estáveis, com exceção do lítio, o sódio e o potássio formam carbonatos e bicarbonatos sólidos estáveis. No entanto, o lítio que possui o menor raio iônico deveria estar mais hidratado, ou adsorver mais água, no entanto, é o que possui a menor banda na região de OH. Além disso, o lítio não forma bicarbonato.

Segundo os estudos de DING HAO, et al (2007) as vibrações: em 2822 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos C-H, entre 1440-1460 cm⁻¹ são correspondentes ao estiramento anti-simétrico do (CO), devido a presença de bicarbonato, e entre 850 - 875 cm⁻¹ são referentes à deformação angular fora do plano do íon CO₃²⁻.

Além disso, foi verificado também que um deslocamento do número de onda da vibração de deformação angular fora do plano do íon CO₃²⁻, que diminui com o aumento do peso atômico do cátion, como mostra a TAB 4.4.

TAB. 4.4 Freqüência das bandas de referência dos íons dos metais alcalinos e terrosos (HUNT e AULT, 1981)

Cátion	P.A .	Número de Onda cm ⁻¹	Número de Onda* cm ⁻¹
Grupo IA			
Na ¹⁺	23	866	866
K ¹⁺	39	883	878
Grupo IIA			
Ca ²⁺	40	874	873
Ba ²⁺	137	854	858

* Literatura((HUNT e AULT, 1981)

De acordo com HUNT e AULT (1981) este pico de absorção, na região de 880 a 840, sofre um deslocamento de progressão logarítmica, isto é, mais baixa será a freqüência da vibração quanto maior o peso atômico.

O carbonato de cálcio apresenta três formas polimórficas: a calcita, a aragonita e a vaterita. Destas, a calcita é o polimorfo mais abundante e estável e a vaterita é o mineral mais escasso. A calcita apresenta intensos picos de absorção em 1464, 874 e 712 cm⁻¹, que são atribuídos a vibração C=O do íon carbonato. Na TAB. 4.5 são apresentadas algumas vibrações características destas formas polimórficas.

TAB. 4.5 Vibrações fundamentais do ânion carbonato observadas nos espectros da calcita e aragonita (BESSLER E RODRIGUES, 2008)

Denominação das vibrações	Simetria	CO ₃ ²⁻ em solução	Calcita	Aragonita
u ₁ - Estiramento simétrico u _s (CO)	A ₁ '	---	---	1083
u ₂ - Deformação angular fora do plano γ(CO ₃)	A ₂ "	880	876	857
u ₃ - Estiramento anti-simétrico u _{as} (CO)	E'	1451	1420	1474

ν_4	Deformação angular no plano $\delta_d(\text{OCO})$	E'	701	712	712/700
---------	--	------	-----	-----	---------

(valores cm^{-1})

No espectro da calcita aparecem apenas as três vibrações esperadas para o carbonato livre com as freqüências deslocadas (TAB 4.5). Isto se deve ao fato que a simetria do retículo é compatível com a simetria trigonal do íon carbonato. Em comparação, o espectro da aragonita apresenta algumas diferenças. Além das alterações das freqüências de ν_2 e ν_3 , observa-se o surgimento de uma banda correspondente à vibração ν_1 , ausente no espectro da calcita e, a vibração ν_4 aparece desdobrada em dois componentes. O comportamento de ν_1 e ν_4 deve-se ao fato da simetria do íon carbonato na estrutura cristalina ser menor que a simetria do íon carbonato livre. Em consequência, ν_1 torna-se ativa no infravermelho e ocorre o levantamento da degenerescência do modo ν_4 , o qual se desdobra em duas bandas. O mesmo comportamento é esperado para ν_3 , porém, o desdobramento não pode ser observado devido à largura da banda espectral.

Comparando os sinais observados pela análise de infravermelho do carbonato de cálcio em 874 e 712 cm^{-1} com os dados da tabela, observa-se as vibrações características da calcita. Não foi verificada a presença da banda em 745 cm^{-1} característica da forma polimórfica vaterita.

Visando identificar as outras vibrações presentes no carbonato de cálcio foi feito o espectro do óxido de cálcio recém tratado/ preparado (FIG. 4.16)

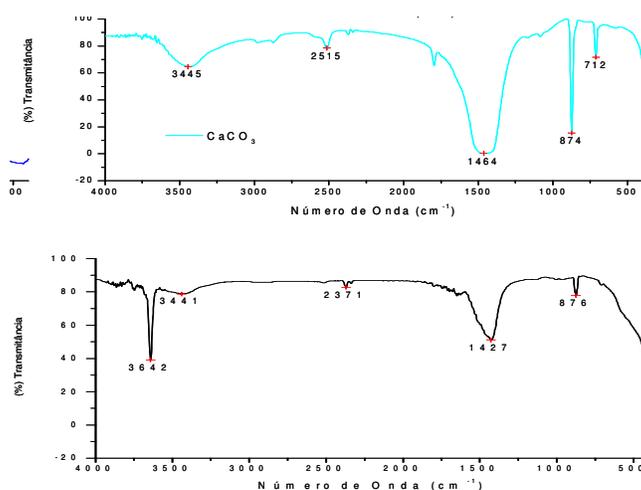


FIG. 4.16 Comparação do Espectro de infravermelho do óxido de cálcio (CaO) e do carbonato de cálcio (CaCO₃)

A banda intensa que aparece em 3642 cm⁻¹ é característica da vibração de estiramento de ligação OH no Ca(OH)₂. No entanto, as bandas presentes nas regiões de número de onda de 1427 e de 876 cm⁻¹ indicam a rápida formação de carbonato, proveniente da quimissorção de CO₂ do ar na superfície do Ca(OH)₂ (PEREIRA et al (2009). A banda larga centrada em 3441 cm⁻¹ pode ser atribuída ao agrupamento OH devido a adsorção de água da umidade do ar.

LEGODI et al (2001) verificaram que a correlação da integração das bandas (R=0,995) obtidas por espectrometria de infravermelho na região de 2510, 1799 e 876 cm⁻¹ presentes nos carbonatos pode servir como uma metodologia analítica, de interesse industrial, para determinar o teor de carbonato de cálcio em misturas de CaCO₃ e Ca(OH)₂, já que o hidróxido não possui estas bandas.

Artigo VII.

Artigo VIII. Difração de Raios X

A identificação dos carbonatos básicos foi feita por difração de raios X. O Na₂CO₃ possui três formas polimórficas, duas monoclinicas (beta, gama) e outra hexagonal (alfa), que são estáveis a diferentes temperaturas. No entanto, o difratograma do carbonato de sódio usado neste trabalho (FIG. 4.17) apresentou somente parâmetros de rede de sistema monoclinico, identificado pela ficha da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 77-2082) com algumas raias correspondentes ao planos cristalinos (310) (2θ=35,3), (112) (2θ=38,1), (002) (2θ=30,2) e (221) (2θ=41,6). Estes dados são semelhantes aos observados por STOICA et al (2009).

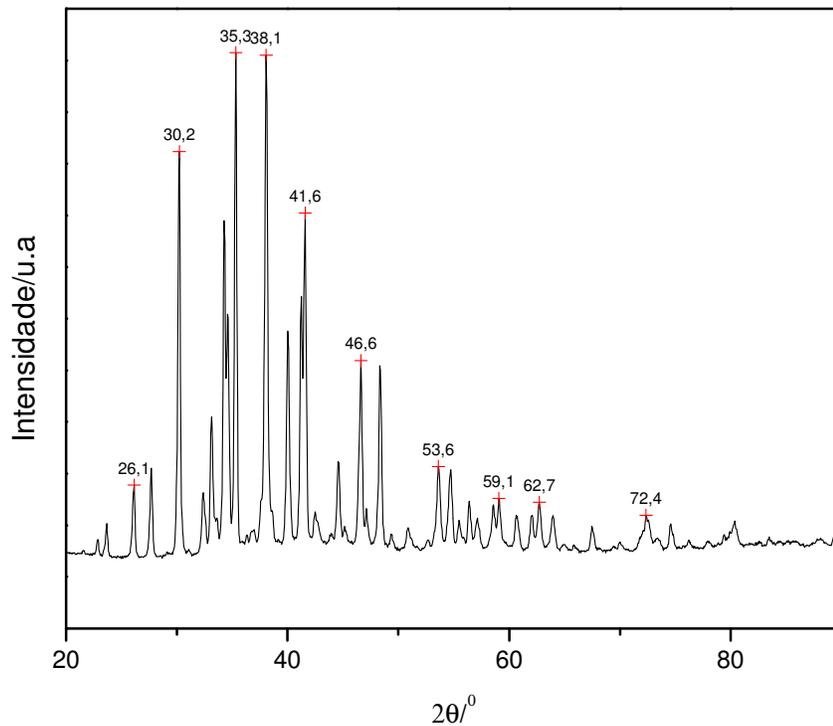


FIG. 4.17 Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio (Na_2CO_3).

A FIG. 4.18 apresenta o difratograma do carbonato de cálcio tipo calcita com raios correspondentes aos planos cristalinos (012) ($2\theta=23,1$), (104) ($2\theta=29,5$), (110) ($2\theta=36,0$), (110) ($2\theta=39,5$), (202) ($2\theta=43,2$) e (116) ($2\theta=48,6$) de acordo com a ficha JCPDS 77-2082, corresponde aos parâmetros de rede de um sistema monoclinico . Dados semelhantes foram observados por HU et al (2010).

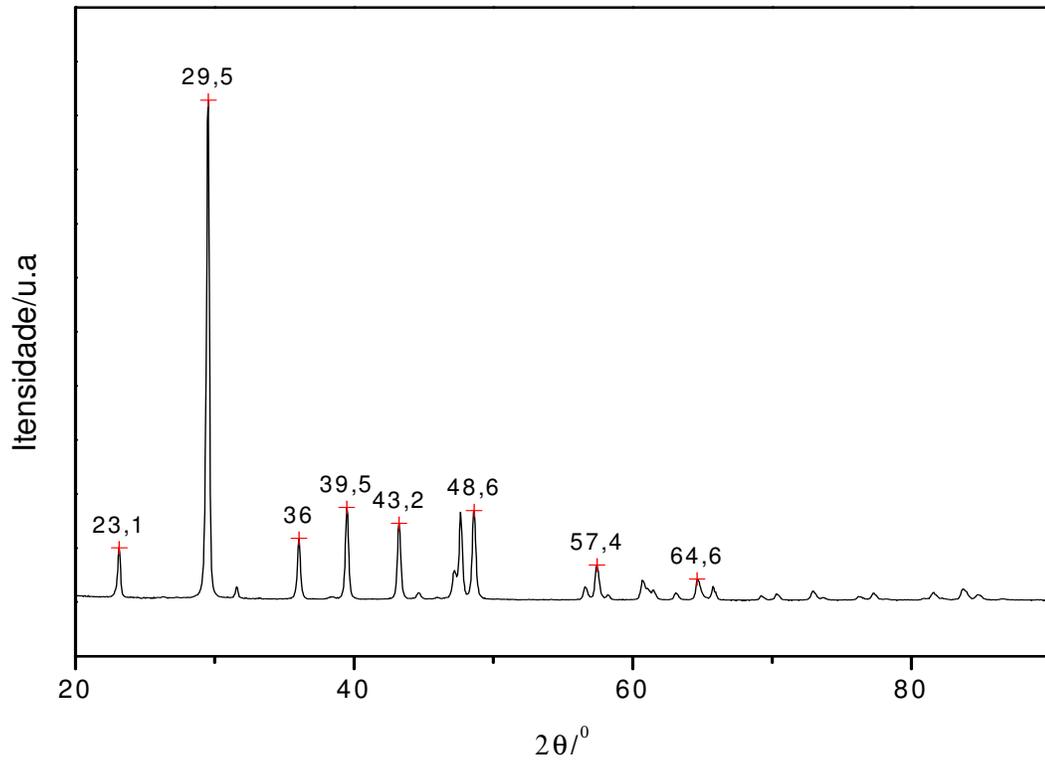


FIG. 4.18 Difratoograma de Raios X do carbonato de cálcio (CaCO_3).

A identificação da calcita como a única fase polimórfica do carbonato de cálcio presente confirma as observações feitas a partir da espectrometria de infravermelho, de que as outras formas vaterita e aragonita estavam ausentes. Já a FIG. 4.19 apresenta o difratograma do carbonato de potássio de parâmetro de rede monoclinico com raios correspondentes ao planos cristalinos (002) ($2\theta=26,2$), (130) ($2\theta=31,6$), (200) ($2\theta=32,1$), (112) ($2\theta=34,1$), (221) ($2\theta=37,7$), (041) ($2\theta=38,9$) e (221) ($2\theta=41,1$) de acordo com a ficha JCPDS 16-0820.

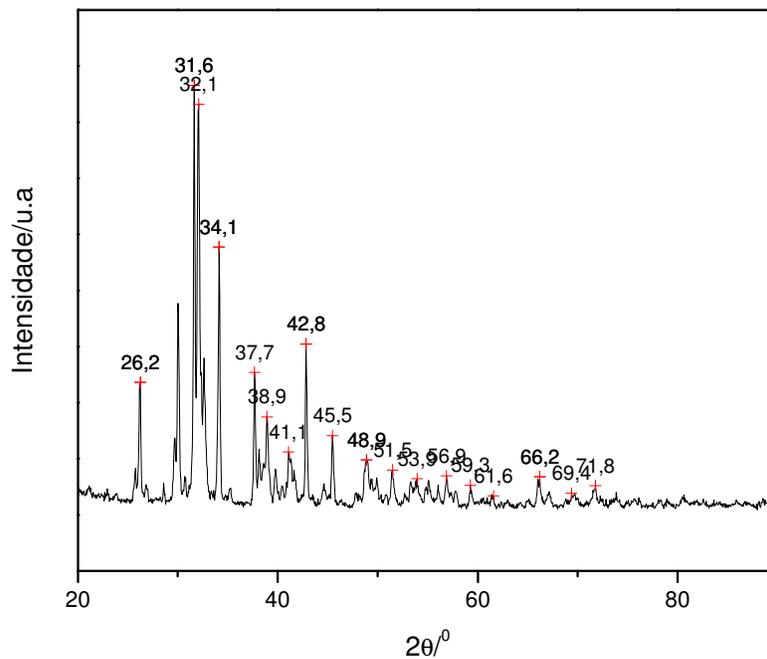


FIG. 4.19 Difratoograma de Raios X do Carbonato de potássio (K_2CO_3).

A FIG. 4.20 apresenta o difratograma do carbonato de lítio de parâmetro de rede monoclinico com raios correspondentes aos planos cristalinos (110) ($2\theta=21,3$), (200) ($2\theta=23,4$), (202) ($2\theta=30,6$), (002) ($2\theta=31,7$) (112) ($2\theta=34,1$) e (311) ($2\theta=36,9$) de acordo com a ficha JCPDS 80-1307, semelhante ao reportado por PARSIEB et al (2001).

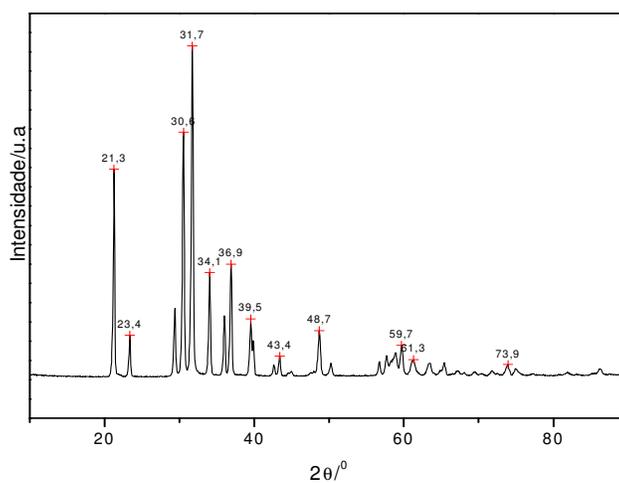


FIG. 4.20 Difratoograma de Raios X do carbonato de lítio (Li_2CO_3).

A FIG. 4.21 apresenta o difratograma do carbonato de bário (ortorrômico) com raios correspondentes aos planos cristalinos (111) ($2\theta=23,9$), (112) ($2\theta=34,1$), (221) ($2\theta=42,0$), (023) ($2\theta=46,9$), (241) ($2\theta=55,6$), (114) ($2\theta=61,0$) e (332) ($2\theta=68,2$) de acordo com a ficha JCPDS 44-1487 (TAI et al, 2006).

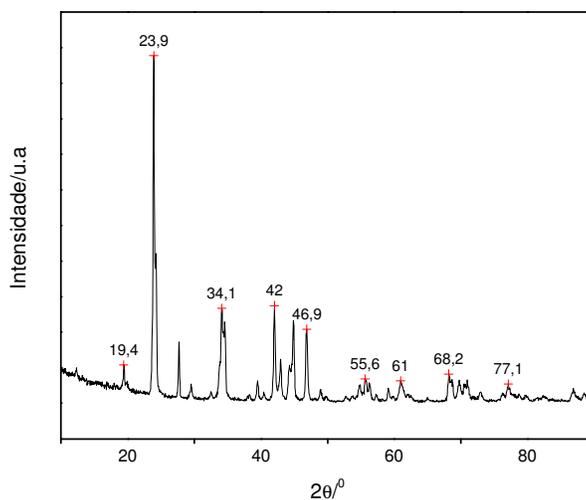


FIG. 4.21 Difratoograma de Raios X do carbonato de bário (BaCO_3).

As análises por difração de raios X demonstram que os carbonatos utilizados apresentaram composições químicas concordantes com o grau de pureza pré-determinado pelos fabricantes, quando comparados individualmente com as fichas de banco de dados da JCPDS.

Artigo IX.

Artigo X. Análise Textural

As propriedades texturais dos carbonatos obtidas pelo método BET são apresentadas na TAB 4.6

TAB. 4.6 Propriedades texturais dos carbonatos básicos

	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	BaCO ₃
Área (m ² /g)	1,3	2,7	3,0	8,2	3,1
Volume (cm ³ /g)	0,001	0,005	0,002	0,03	0,004
Tamanho do Poro (Å)	51	84	34	128	51

As amostras de carbonato foram obtidas comercialmente e conforme os resultados acima apresentaram baixas áreas específicas. Diversos estudos da literatura reportam valores superiores de áreas específicas para carbonatos e óxidos sintetizados. STROBEL et al (2006) sintetizaram o carbonato de bário pela pirólise do bário (II) 2-etil-hexanoato dissolvido em etanol utilizando uma chama envolvente pré-misturada de metano e oxigênio. O produto obtido apresentou área específica de 20,5 m²/g. Outro método distinto de síntese do carbonato de cálcio é o método de carbonização com micro dispersão. WU et al (2007) prepararam partículas ultrafinas de carbonato de cálcio sintetizados pela dispersão da mistura de CO₂ e N₂ com o Ca (OH)₂/H₂O em uma placa microporosa. A amostra obtida apresentou área superficial superior a 25 m²/g.

Artigo XI. Análise Térmica

A análise térmica dos carbonatos foi realizada com objetivo de verificar o comportamento dos catalisadores sob a ação da temperatura. A FIG. 4.22 apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATG) para os carbonatos de lítio, bário, potássio e sódio.

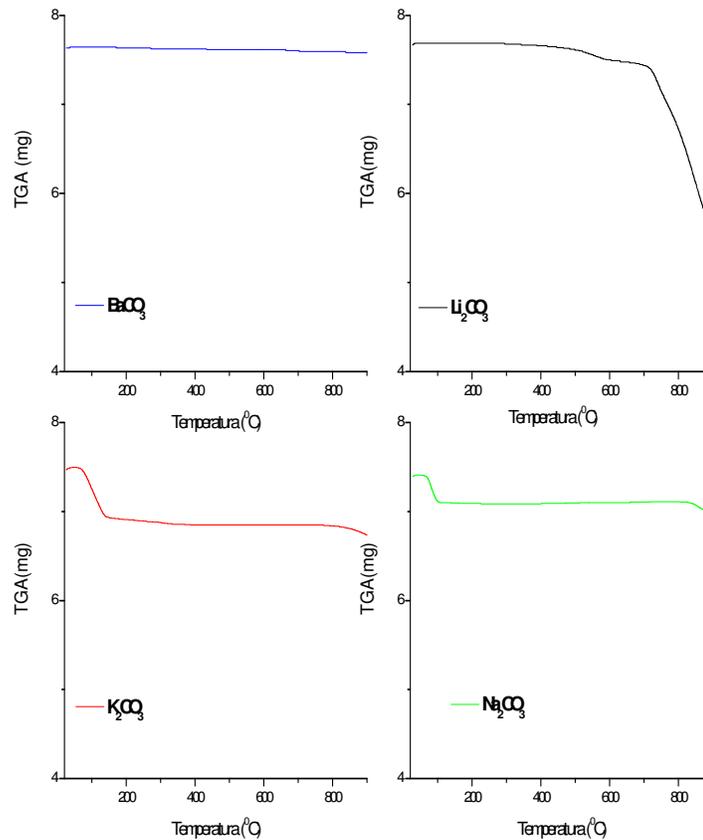


FIG. 4.22 Resultado das análises termogravimétrica dos carbonatos de bário, lítio, potássio e sódio.

Os perfis termogravimétricos das amostras de carbonato de sódio e potássio apresentaram uma pequena perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, possivelmente associada à perda de umidade. No caso específico do carbonato de lítio, uma perda de massa acentuada ocorreu em temperatura próxima de 700 °C. Esse fato pode estar associado a alteração química da amostra, armazenada durante muito tempo no almoxarifado do IME. Já o carbonato de bário não apresentou perda de massa significativa abaixo da temperatura de 900 °C. Os trabalhos de STROBEL et al (2006) demonstraram que a perda de massa devido à liberação de CO₂ e formação do óxido de bário ocorria entre temperaturas de 800 e 1350°C.

A FIG 4.23 apresenta a curva de ATG do carbonato de cálcio. Verifica-se que a temperatura de decomposição inicia-se a aproximadamente 590 °C, com um máximo em 737 °C. Tal decomposição na faixa de temperatura de 590 a 750 °C é responsável pela percentagem de perda de massa apresentada na curva de ATG.

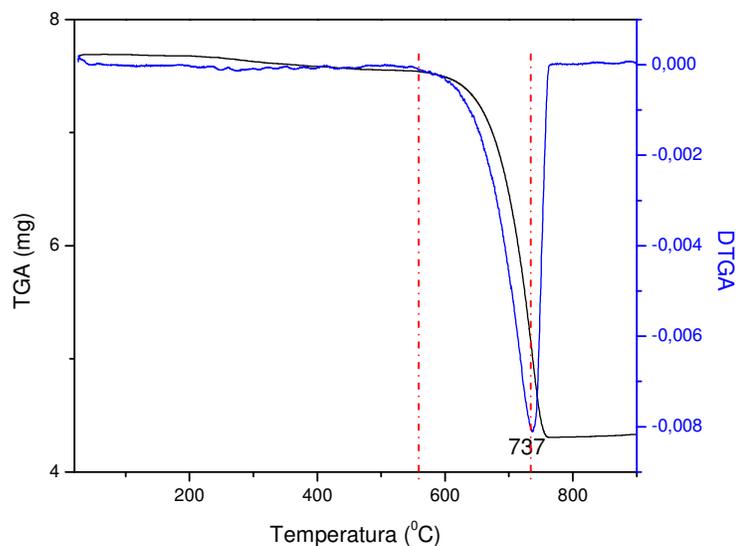


FIG. 4.23 Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de cálcio.

Verifica-se que quanto mais fortes as ligações no óxido metálico, menor a temperatura de decomposição do carbonato. Para cátions com maior carga e menor raio, a diferença entre as energias reticulares do óxido e do carbonato é maior, favorecendo a conversão carbonato → óxido, que ocorre com grande aumento de energia reticular (MAIA e OSÓRIO, 2003). As temperaturas de decomposição dos carbonatos, à pressão atmosférica, estão indicadas na TAB 4.7.

TAB 4.7 Decomposição térmica de carbonatos básicos

Amostra	Temperatura de decomposição (°C)
CaCO_3^{a}	707°C ^a
BaCO_3^{c}	1370°C
$\text{Li}_2\text{CO}_3^{\text{c}}$	1157°C
$\text{K}_2\text{CO}_3^{\text{b}}$	900°C
$\text{Na}_2\text{CO}_3^{\text{d}}$	Acima de 1000°C

a)ref: Oniyama e Wahlbeck, 1995; b)ref: Lehman et al, 1998; c)ref: Maia e Osório, 2003; d) ref: Basf

Abaixo da temperatura de decomposição térmica dos carbonatos supracitados, as perdas de massa podem estar associadas à saída da água fisissorvida (umidade do sólido) e, num segundo estágio, à perda de massa relacionada à saída de água mais fortemente absorvida ou quimicamente ligada à estrutura do sólido. Em alguns casos, a perda de massa pode estar relacionada à presença de bicarbonatos nas amostras.

Fluorescência de Raios X

A análise química dos carbonatos foi realizada para avaliar a pureza desses sais, tendo em vista que foram utilizadas nos testes de craqueamento, amostras oriundas de diversas fontes comerciais. A TAB. 4.8 apresenta os resultados obtidos por Fluorescência de Raios-X dos carbonatos comerciais utilizados. O lítio não é detectável por essa análise; nesse caso foi realizada uma análise indireta, identificando-se uma impureza na amostra oriunda da presença de óxido de sódio.

TAB. 4.8 Composição (%) dos elementos na forma de óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos

Amostra de Carbonato	(%) Composição
Carbonato de Bário	BaO (76,272), C (23,728)
Carbonato de Sódio	Na ₂ O (70,986), C (29,014)
Carbonato de Cálcio	CaO (76,645), C (23,354)
Carbonato de Potássio	K ₂ O (74,451), C (25,549)

OBS :O carbonato de lítio não foi analisado, pois a técnica de FRX não adequada para a detecção do lítio.

4.2 TESTES DE CRAQUEAMENTO

A avaliação do desempenho dos catalisadores foi realizada utilizando principalmente o óleo de soja como matéria-prima nas reações de craqueamento. O craqueamento térmico (realizado sem catalisador) foi utilizado como referência. A transformação catalítica dos triglicerídeos visava à obtenção de misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para utilização como biocombustível, com ênfase na obtenção de produtos de baixa acidez. Os dados reportados a seguir estabelecem interrelações entre vários parâmetros reacionais com a quantidade e a qualidade dos produtos finais dos ensaios de craqueamento realizados no decorrer da tese.

4.2.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO - EFEITO DA TEMPERATURA FINAL DE REAÇÃO

A influência da temperatura final do craqueamento térmico do óleo de soja, principalmente relativa a quebra das moléculas dos triglicerídeos (formação de moléculas de ácidos graxos), pode ser observada pelo percentual de rendimentos em produtos líquidos e pela acidez destes produtos líquidos conforme representado nas FIG. 4.24 e 4.25, respectivamente.

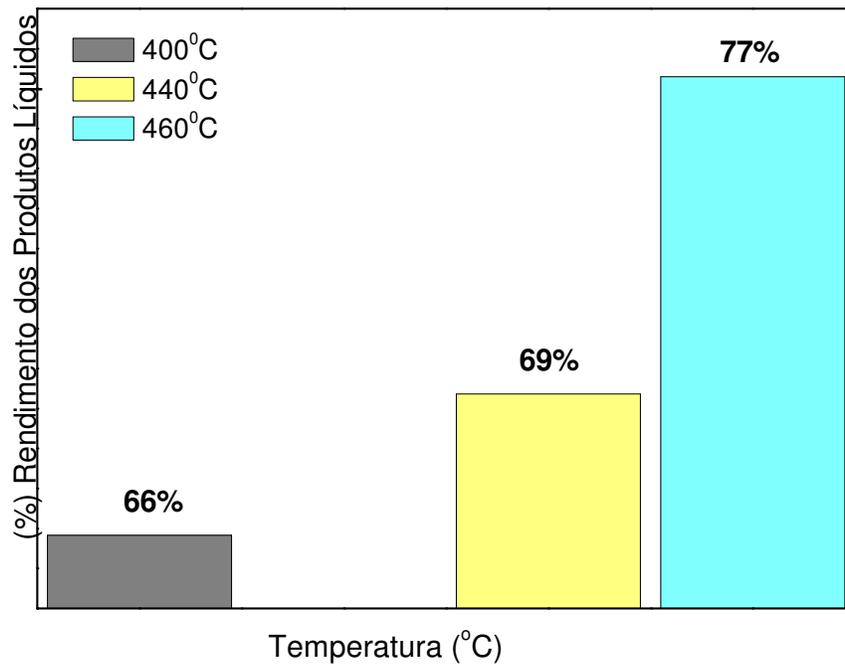


FIG. 4.24 Influência da temperatura final de reação no rendimento percentual em produtos líquidos

Os resultados mostram que o aumento da temperatura (400, 440 e 460°C) do craqueamento térmico provoca o aumento no rendimento de reação em produtos líquidos. O rendimento, na temperatura mais baixa, foi de 66%, no entanto o aumento de 40 °C causa apenas um aumento de 3%. Na temperatura de 460°C o rendimento em produtos líquidos aumentou de forma mais significativa para 77 %.

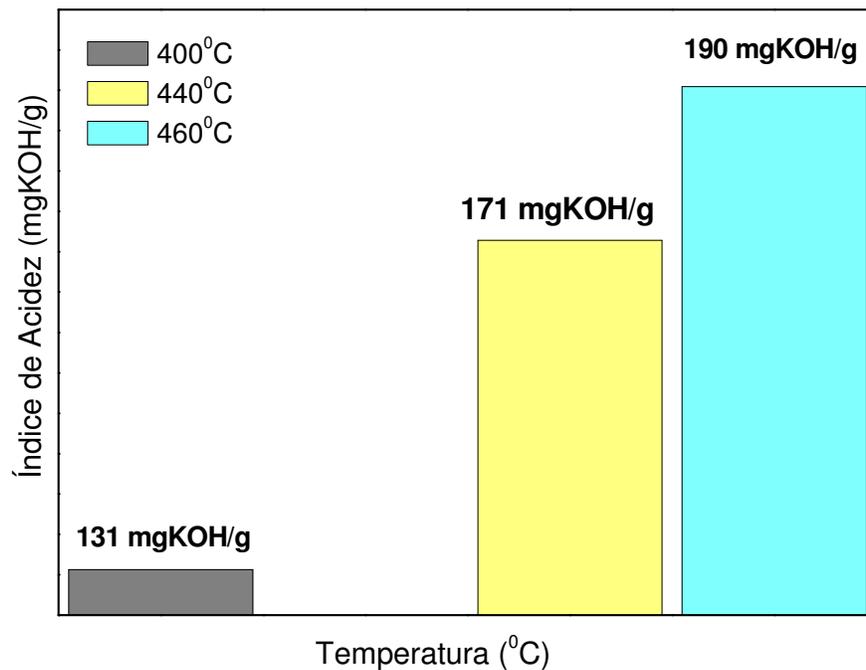


FIG. 4.25 Influência da temperatura final de reação no craqueamento do óleo de soja - acidez dos produtos líquidos

O óleo de soja antes dos testes de craqueamento apresentava índice de acidez de 0,45 mgKOH/g e as análises de índice de acidez dos produtos líquidos obtidos a partir dos testes de craqueamento térmico do óleo de soja indicam que o aumento da temperatura provoca o aumento da acidez. Isto indica que a decomposição térmica das moléculas de triglicerídeos gera principalmente ácidos graxos livres.

Os espectros de infravermelho do óleo de soja refinado (A) e do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C (B) são apresentados na FIG. 4.26.

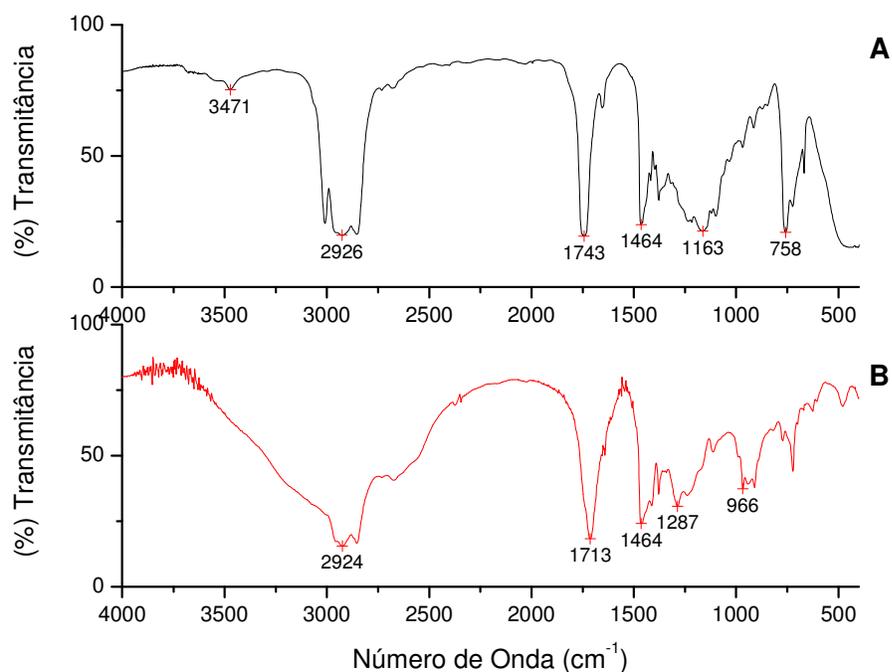


FIG. 4.26 Espectros de Infravermelho do óleo de soja (A) e do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C (B)

A comparação entre os espectros de infravermelho do óleo de soja refinado e do produto do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C mostra claramente a transformação da matéria-prima original (triglicerídeo) no produto do craqueamento (ácido graxo). Tal diferença pode ser observada pelo desaparecimento da banda em 1743 cm⁻¹ característica da presença de carbonilas de ésteres nos triglicerídeos e o aparecimento de uma banda em 1713 cm⁻¹, característica de carbonilas de ácidos graxos livres alfa, beta insaturados. Estes resultados confirmam aqueles indicados pela elevada acidez dos produtos. Há, portanto, formação de um produto líquido rico em ácidos graxos livres a 460°C. Para fins de referência, a TAB 4.9 apresenta as demais vibrações dos ácidos carboxílicos.

TAB 4.9 Vibrações características dos ácidos graxos (carboxílicos) (SINCLAIR et al, 1952).

Número de onda (cm^{-1})	Identificação
3560-3500	OH Vibração de estiramento livre
2700-2500	OH Vibração de estiramento ligado
1713	C=O acido alfa, beta insaturado
1440-1395 1320-1211	C-O vibração de estiramento ou OH vibração de deformação
950 -900	OH vibração de deformação fora do plano

Os espectros de RMN de ^{13}C da amostra de óleo de soja e do produto do craqueamento térmico do óleo de soja estão representados a seguir nas FIG. 4.27 e 4.29.

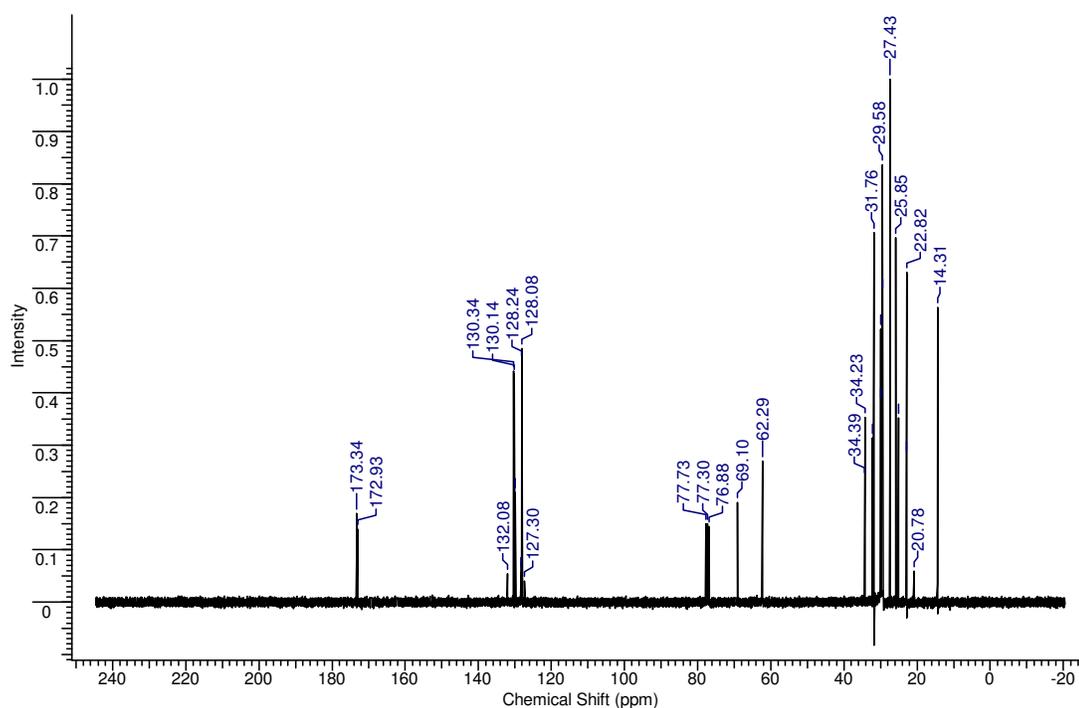
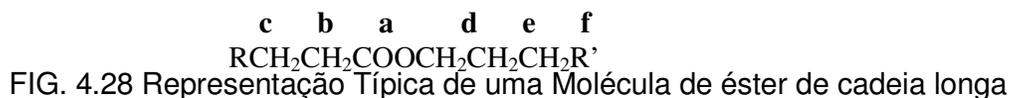


FIG 4.27 Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de soja refinado

GUNSTONE (1993) avaliou por RMN de ^{13}C ácidos com longas cadeias, ésteres metílicos, ésteres de glicerol, nitrilas, amidas, álcoois e acetatos. O autor descreveu os sinais característicos dos carbonos associados ou não a duplas ligações conforme descrito na FIG 4.28 e na TAB 4.10



TAB. 4.10 Deslocamento químico dos átomos de carbonos de ácidos com longas cadeias, ésteres metílicos, ésteres de glicerol, nitrilas, amidas, álcoois e acetatos

Átomo de Carbono	a	b	c	d	e	f
Ácido	180.43	34.13	24.70	-	-	-
Éster Metílico	174.28	34.10	25.01	51.39	-	-
Glicerol Éster (α)	173.23	34.07	34.91	-	-	-
Glicerol Éster (β)	172.82	34.23	24.93	-	-	-
Álcool	-	-	-	63.03	32.81	25.76
Acetato	171.16	20.99	-	64.63	28.66	25.96
Éster Graxo	173.97	34.43	25.06	64.38	28.69	25.97

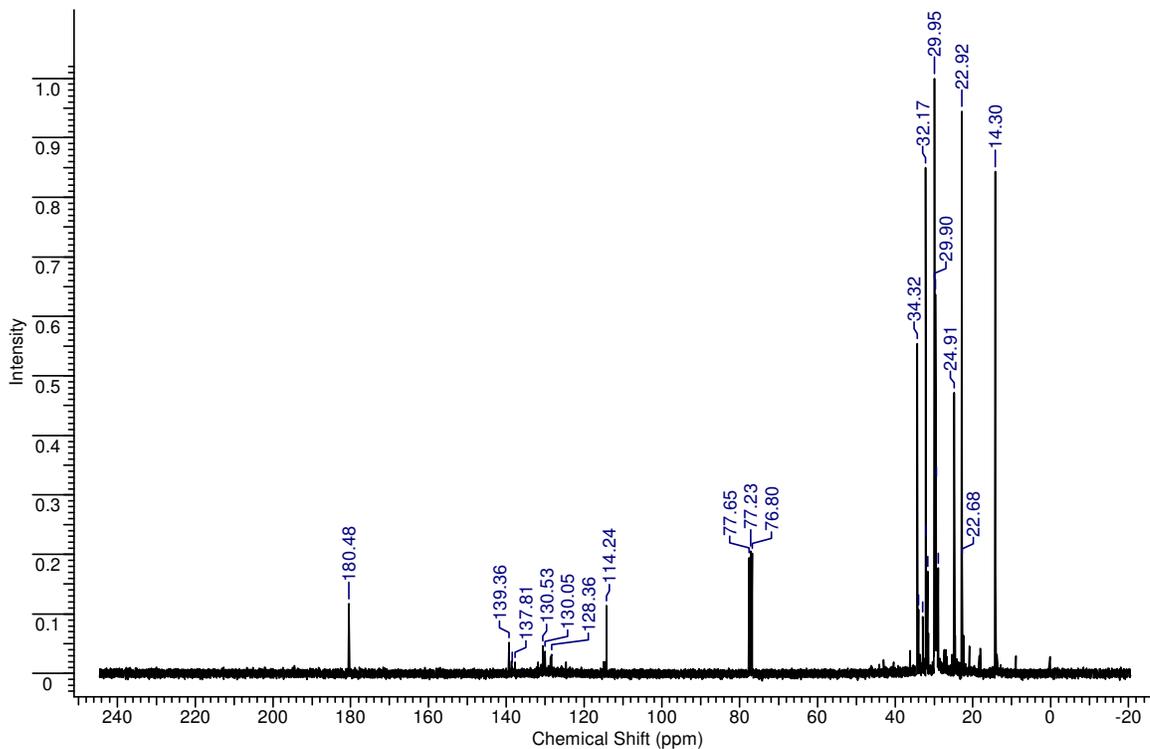


FIG 4.29 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C

O produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja foi submetido à análise por CG-MS para avaliação de sua composição química. Nesse caso a análise apresentou elevado percentual de cadeias alifáticas e ácidos graxos (nonanóico, decanóico, hexadecanóico e octadecanóico). Esses dados são concordantes com os descritos pela análise de RMN supracitadas quando comparados a TAB.4.10 e também com as análises de infravermelho.

4.2.2 EFEITO DO TIPO DE CATALISADOR

4.2.2.1 CATALISADORES ÁCIDOS

Os seguintes catalisadores ácidos foram testados na reação de craqueamento do óleo de soja: $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, HZSM5 (PP1381), HZSM5 (PP1207) e Al_2O_3 . Estes sólidos possuem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Foi avaliado também a SiO_2 usada como suporte nos sistemas $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$. Os produtos líquidos resultantes destes craqueamentos foram analisados pela medida de acidez (FIG.4.30). Na realização dos testes de craqueamento com os catalisadores ácidos utilizou-se a temperatura final de 460 °C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, além da utilização de fluxo de nitrogênio.

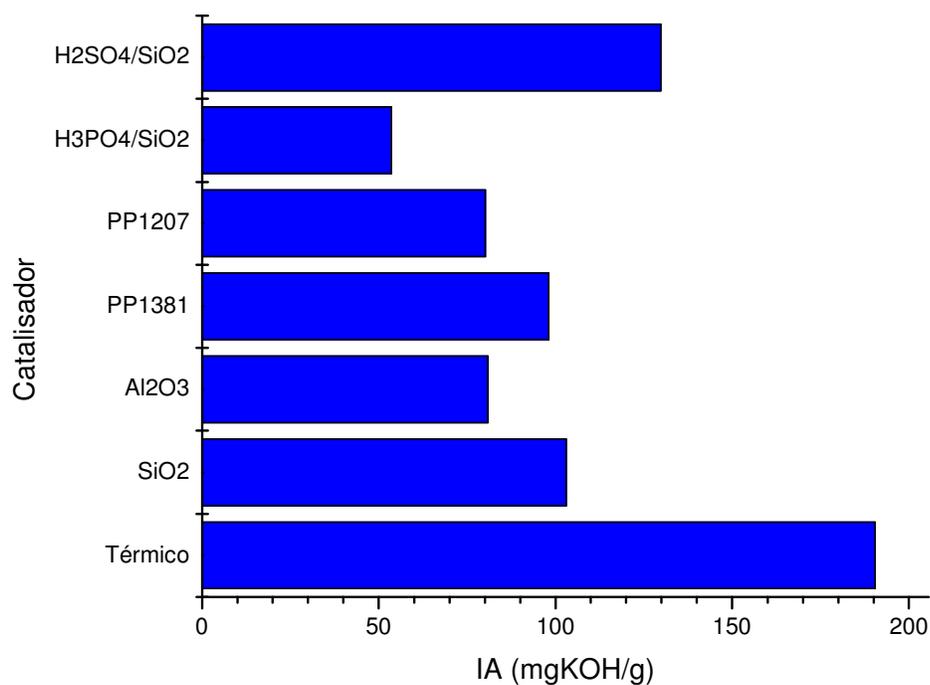


FIG. 4.30 Relação entre o tipo de catalisador ácido e o índice de acidez dos produtos líquidos

De todos os catalisadores avaliados o sistema ácido fosfórico sobre sílica apresentou o melhor desempenho indicado pelo menor índice de acidez do produto líquido, 53 mg KOH/g, que corresponde a uma redução de 72% de acidez em relação a acidez do produto gerado no craqueamento térmico. A zeólita PP1207 e a alumina apresentaram resultados similares, com um índice de acidez em torno de 80 mg KOH/g. Tal resultado indica que os sítios ácidos desses catalisadores são os responsáveis pela redução de 58% da acidez do produto líquido quando comparado com o produto do craqueamento térmico.

Nesse caso, há fortes indicativos de que óleo de soja sofreu transformações, fator importante quando se compara os produtos do craqueamento catalítico e os do craqueamento simplesmente térmico, este último gera produtos com elevada quantidade de ácidos graxos enquanto aquele apresenta maior eficiência na transformação de ácidos graxos em outros produtos. Os rendimentos nos produtos de reação de craqueamento obtidos com os diferentes catalisadores são mostrados na TAB 4.11.

TAB 4.11 Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido

Amostra	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo	-	-	-	-	-	0,45
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	12% H ₂ SO ₄ /SiO ₂	10	67,29	22,35	10,36	129,31
3	12% H ₃ PO ₄ /SiO ₂	10	60,63	33,85	5,52	53,53
4	PP 1207	10	55,17	22,38	22,45	80,13
5	PP 1381	10	62,15	18,22	19,63	98,0
6	Al ₂ O ₃	10	76,35	11,18	12,47	80,91
7	SiO ₂	10	78,95	13,58	7,47	102,95

Os melhores rendimentos em produtos líquidos foram obtidos com a alumina e a sílica, com valores acima de 75 %, semelhante ao valor obtido no craqueamento térmico. A zeólita PP 1207 foi a que apresentou maior produção de gases, indicando uma maior atividade catalítica no craqueamento secundário (de moléculas obtidas pelo craqueamento primário do triglicerídeo).

O teste com o catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (12 % p/p) apresentou a maior quantidade de resíduo sólido, influenciando negativamente o rendimento em produto líquido desejado. Este desempenho deve-se a presença de sítios ácidos de Bronsted, que pode levar reações de polimerização aumentando o rendimento em produtos não craqueados (sólidos). De acordo com REGUERA (2001) este catalisador possui $2,28 \cdot 10^{-10} \mu\text{mol NH}_3 / \text{m}^2$ de sítios ácidos fracos ($T_d < 200 \text{ }^\circ\text{C}$) e $3,01 \cdot 10^{-10} \mu\text{mol NH}_3 / \text{m}^2$ de sítios ácidos intermediários ($200 \text{ }^\circ\text{C} < T_d < 350 \text{ }^\circ\text{C}$).

Dado o que pode ser observado quanto a redução da acidez do produto do ácido fosfórico sobre sílica utilizando as condições anteriormente mencionadas foi realizado um teste preliminar utilizando 20% p/p deste catalisador num teste com temperatura final de 460°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Conseguiu-se nessas condições um produto com acidez final de $36,4 \text{ mgKOH/g}$ demonstrando a efetividade desse catalisador ácido.

4.2.2.2 – CATALISADORES BÁSICOS

Os catalisadores carbonato de cálcio, carbonato de sódio, carbonato de lítio, carbonato de potássio e carbonato de bário foram utilizados nas reações do craqueamento do óleo de soja. Os testes de craqueamento foram realizados com 10 % de catalisador e com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até uma temperatura final de $460 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio. Os produtos líquidos resultantes do craqueamento catalítico foram analisados procurando-se estabelecer uma relação entre o tipo de catalisador, o índice acidez e os rendimentos nos produtos, conforme os resultados indicados na FIG.4.31 e TAB. 4.12, respectivamente.

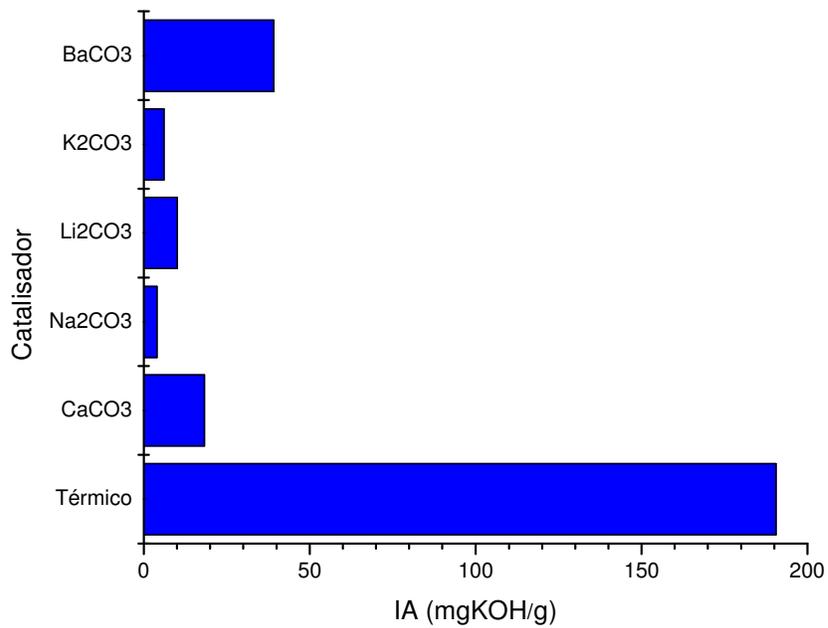


FIG. 4.31 Índice de acidez dos produtos líquidos obtidos com catalisadores básicos

TAB. 4.12 Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos

Teste	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo	-	--	-	-	-	0,45
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	Ba ₂ CO ₃	10	65,34	14,74	19,92	39,14
3	K ₂ CO ₃	10	49,09	36,01	14,9	6,11
4	Li ₂ CO ₃	10	62,65	29,46	7,89	11,11
5	Na ₂ CO ₃	10	73,9	12,56	13,54	3,93
6	CaCO ₃	10	72,28	10,56	17,16	18,18

Os catalisadores básicos foram bastante efetivos na redução do índice de acidez do produto líquido da reação de craqueamento do óleo de soja. Em termos de redução de acidez do produto, a atividade catalítica pode ser expressa na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{Ba}_2\text{CO}_3$.

O produto líquido obtido pelo craqueamento com carbonato de sódio apresentou acidez em torno de 4 mg KOH/g, indicando uma redução de acidez de 98% quando comparado com a acidez do produto de craqueamento térmico. Este valor é consideravelmente baixo e mostra o potencial para emprego industrial deste catalisador. Além disso, é provável que com a utilização desses sólidos em maiores proporções seja possível obter produtos com acidez ainda mais baixas, semelhantes a especificação de acidez atual para o biodiesel da ANP, que estabelece um índice de acidez de 0,5 mg KOH/g.

A FIG. 4.32 apresenta os espectros de infravermelho do óleo de soja, do produto líquido do craqueamento térmico a 460°C e do produto líquido do craqueamento usando carbonato de sódio. Comparando-se os espectros, observam-se bandas comuns a todos os espectros entre 2960 e 2850 cm^{-1} , associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H e também sinais comuns entre 1692 e 1631 cm^{-1} , característico das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos, lembrando que o óleo de soja é rico em ácido oléico (ácido graxo insaturado). No espectro da amostra de óleo verificou-se a banda em 1743 cm^{-1} , característica da presença das carbonilas de triglicerídeos, enquanto que no caso do produto do craqueamento térmico verificou-se uma banda importante em 1713 cm^{-1} , indicativa da presença de carbonilas de ácidos graxos e a banda em 1287 cm^{-1} associada à ligação C-O. Já para o produto do craqueamento termocatalítico do óleo de soja utilizando 10 % de carbonato de sódio há uma banda em 1719 cm^{-1} , característica da presença de cetonas. Isto confirma que a decomposição do óleo de soja na presença do catalisador básico (Na_2CO_3) proporciona a transformação do óleo em um produto promissor em termos de composição e acidez.

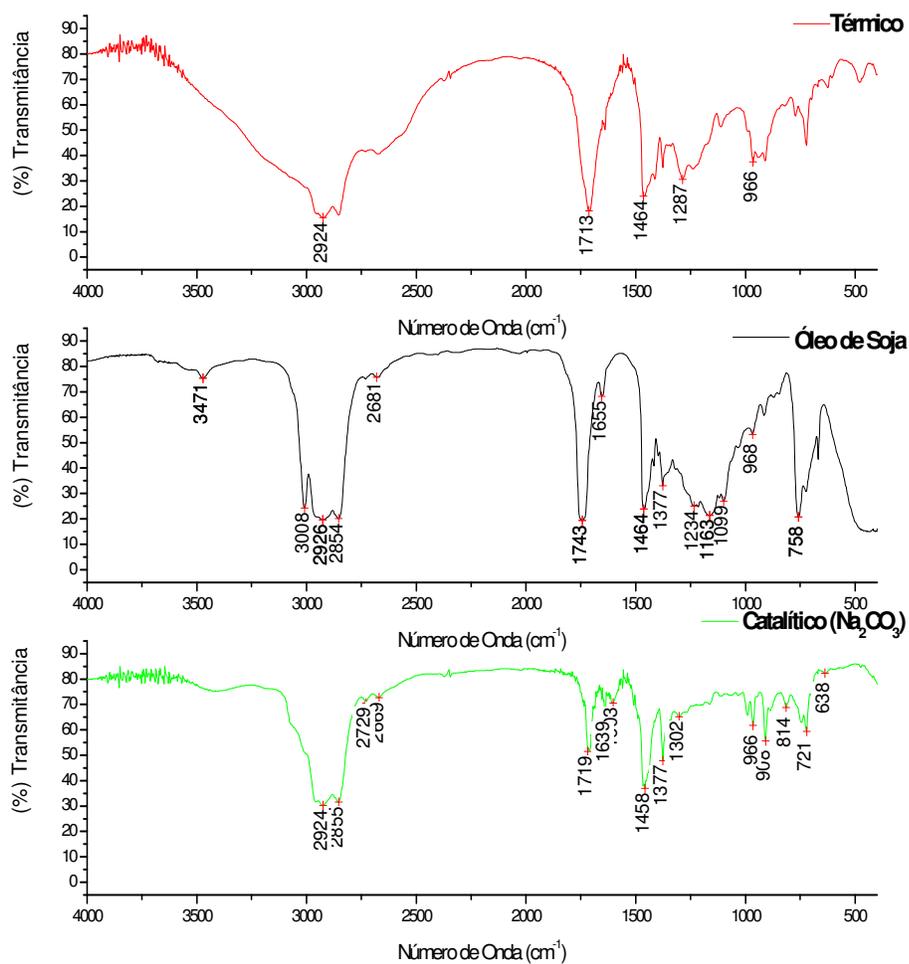


FIG. 4.32 Espectros de Infravermelho do óleo de soja (preto), do produto líquido do craqueamento térmico do óleo de soja a 460°C (vermelho) e do produto líquido do craqueamento do óleo de soja com carbonato de sódio (verde)

4.2.3 EFEITO DO TIPO DE MATERIAL GRAXO

Este trabalho utilizou principalmente o óleo de soja como matéria-prima, lembrando que este óleo responde por cerca de 90% da produção brasileira de óleos vegetais. Entretanto, alguns testes comparativos foram realizados com o sebo bovino e também com o óleo de palma bruto. As diferentes características químicas desses materiais em termos de número de insaturações e do tamanho de cadeia tornam relevante a avaliação dos produtos de craqueamento. O óleo de soja é tipicamente composto por ácidos graxos insaturados, o óleo de palma que apresenta um grau de insaturação intermediária e o sebo bovino é composto por um elevado percentual de ácidos saturados.

Os testes com estes diferentes tipos de materiais procuraram definir qual o melhor material de partida para o craqueamento em termos dos resultados em rendimento em produtos líquidos, baixo índice da acidez e das características das famílias de hidrocarbonetos presentes. O parâmetro índice de acidez dos produtos líquidos foi utilizado para a escolha dos catalisadores utilizados nessa etapa. Com base nos dados apresentados anteriormente, foram escolhidos catalisadores ácidos e básicos para estes testes com novas matérias-primas. Os resultados das TAB. 4.13 e 4.14 apresentam os valores obtidos utilizando-se o óleo de palma bruto e o sebo bovino com diferentes catalisadores ácidos e básicos.

TAB. 4.13 Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do óleo de palma bruto com catalisadores ácidos e básicos.

Testes com óleo de palma	Catalisador	% Quantidade e de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo	-	-	-	-	-	10,83
1	CaCO ₃	10	54,37	29,74	15,89	3,09
2	Li ₂ CO ₃	10	60,56	27,35	12,09	4,74
3	Na ₂ CO ₃	10	71,08	25,47	3,45	6,99
4	PP1207	10	89,59	10,03	0,38	60,19
5	PP1381	10	80,63	10,14	9,23	94,95
6	SiO ₂	10	85,32	10,2	4,48	103,58
7	Al ₂ O ₃	10	76,81	21,59	1,6	105,32

TAB. 4.14 Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do sebo bovino com catalisadores ácidos e básicos.

Testes com sebo bovino	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sebo Bovino	-	-	-	-	-	1,59
Térmico	-	-	84,36	2,97	12,67	104,18
1	CaCO ₃	10	76,49	12,79	10,72	6,38
2	Li ₂ CO ₃	10	79,99	13,47	6,54	12,12
3	PP1381	10	82,94	11,35	5,71	62,13
4	PP1207	10	68,71	23,98	7,31	76,86
5	Na ₂ CO ₃	10	78,2	11,77	10,03	4,29
6	Al ₂ O ₃	10	87,11	11,21	1,68	98,62

Os produtos líquidos das reações de craqueamento catalítico do óleo de palma bruto e do sebo bovino apresentaram valores de índice acidez relativamente baixa utilizando-se os catalisadores básicos, semelhantes aos resultados obtidos com o óleo de soja. Analogamente, os catalisadores ácidos forneceram produtos com elevada acidez. Quanto ao rendimento em produtos líquidos, ambas as matérias-primas apresentaram comportamento semelhante. As composições químicas do óleo de palma e do sebo bovino em termos de ácidos graxos saturados têm uma influência determinante na qualidade dos produtos obtidos no craqueamento, influenciando principalmente no tamanho da cadeia dos hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos, conforme abordado no tópico seguinte.

4.2.4 EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR

Nos testes iniciais de craqueamento foi utilizada uma quantidade de catalisador padrão equivalente a 10 % em peso do óleo. O objetivo inicial era avaliar o comportamento dos diferentes sistemas e identificar aqueles mais promissores. Com a evolução dos trabalhos e com a análise dos resultados anteriormente reportados, selecionou-se o catalisador com resultados mais significativos em termos de rendimento em produtos líquidos e índice de acidez, para a realização do estudo da influência da quantidade de catalisador. Nesse caso, optou-se pelo uso do carbonato de sódio variando-se a quantidade de catalisador nos percentuais de 5, 10 e 20 % em peso em relação ao óleo. Os resultados obtidos para o óleo de soja estão apresentados na TAB. 4.15

TAB. 4.15 Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do óleo de soja com diferentes percentuais de carbonato de sódio (5, 10 e 20%).

Teste	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo	-	-	-	-	-	0,45
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	Na ₂ CO ₃	5	64,21	18,08	17,71	16,09
3	Na ₂ CO ₃	10	73,9	12,56	13,54	3,93
4	Na ₂ CO ₃	20	55,31	23,15	21,54	1,33

Os dados acima mostram a redução gradativa do índice de acidez do produto líquido na medida em que se aumenta o percentual de carbonato de sódio nos testes. No entanto, em termos de rendimento em produto líquido o melhor resultado foi obtido com 10% de catalisador. O teste com 20% de catalisador apresentou grande quantidade de resíduo sólido e de produtos gasosos.

O produto menos ácido oriundo do craqueamento termocatalítico do óleo de soja com 20% de carbonato de sódio foi submetido à análise por CG-MS para avaliação de sua composição química. A FIG. 4.33 representa graficamente o perfil cromatográfico dos produtos mediante comparação com as faixas de número de carbonos.

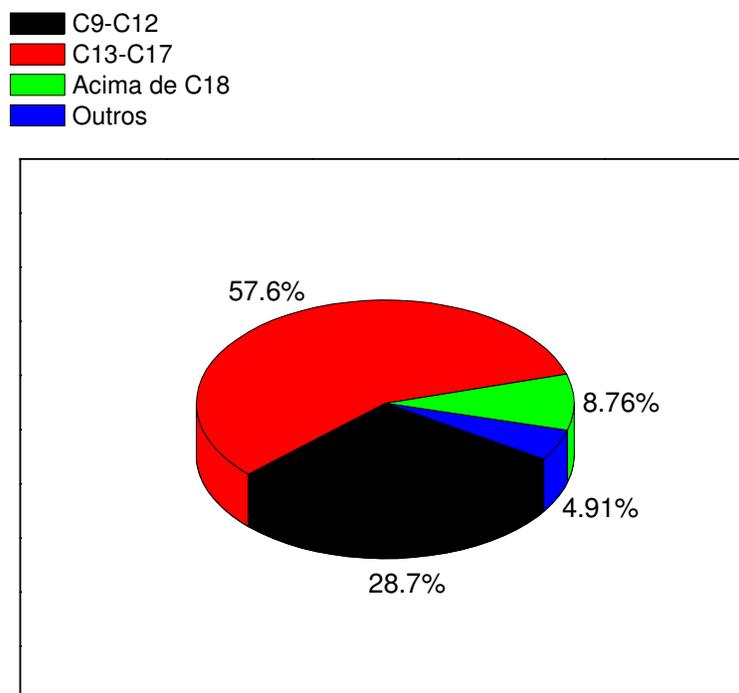


FIG. 4.33 Perfil cromatográfico do produto do líquido do craqueamento do óleo de soja com 20% de carbonato de sódio

Os valores demonstram uma maior tendência para a formação de hidrocarbonetos com cadeias variando entre 13 e 17 carbonos. Vale ressaltar que o óleo de soja apresenta elevado percentual em ácido oléico, um ácido graxo insaturado com 18 carbonos na cadeia. O percentual em hidrocarbonetos com cadeias menores, entre 9 e 12 carbonos, foi também significativo, contribuindo para um percentual geral de hidrocarbonetos acima de 80 % no produto líquido obtido, somado também neste valor o percentual atribuído as cadeias acima de C₁₈. Paralelamente, foi constatada a presença de cetonas e alcoóis, indicada na fração

denominada como outros. A TAB. 4.16 apresenta os dados referentes aos compostos identificados no espectro de massas na faixa entre C₁₃ e C₁₇

TAB. 4.16 Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do óleo de soja com 20% de carbonato de sódio na faixa entre C₁₃ e C₁₇

Compostos Identificados	Tempo de retenção (min)	(%) Percentual
1-Trideceno	10.350	1,64
Tridecano	10.501	1,27
Ciclopentene, 1-octil	11.166	0,73
1-Tetradeceno	11.722	2,01
Tetradecano	11.852	0,87
Ciclopentano, nonil	12.484	1,25
Ciclopenteno, 1-pentil	12.532	1,76
Ciclohexeno, 1-octil	12.694	1,33
1-Tetradeceno	12.938	1,33
1-Pentadeceno	13.029	2,29
pentadecano	13.148	1,34
Ciclohexeno, 1-nonil	13.354	0,62
Ciclohexeno, 1-nonil	13.451	0,61
n-Nonilciclohexano	13.791	2,86
Ciclopentane, undecil	14.094	0,51
3-Hexadeceno	14.153	1,25
Z-8-Hexadeceno	14.245	1,22
Hexadecano	14.353	1,16
Ciclohexeno, 1-decil	14.618	1,45
2,6-Dimetilbicyclo[3.2.1]octano	14.682	0,63
Cicloundeceno, 1-metil	14.947	0,72
1,15-Hexadecadieno	15.017	1,12
9-Metilbicyclo[3.3.1]nonano	15.055	0,83
6(E),8(E)-Heptadecadieno	15.152	2,27
6(Z),9(E)-Heptadecadieno	15.212	2,8
8-Heptadeceno	15.260	1,58
8-Heptadeceno	15.314	2,43
3-Heptadeceno	15.422	1,87
Heptadecano	15.514	1,22
6(Z),9(E)-Heptadecadieno	15.585	0,63
Ciclohexeno, 1-nonil	13.991	2,07

Além dos testes com óleo de soja, utilizou-se também o sebo bovino no estudo da relação entre a acidez e o rendimento dos produtos líquidos com a quantidade de catalisador. Os resultados estão apresentados na TAB. 4.17

TAB. 4.17 Rendimentos em produtos e índice de acidez dos produtos líquidos do craqueamento do sebo bovino com diferentes percentuais de carbonato de sódio (5, 10 e 20%).

Teste	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sebo	-	-	-	-	-	1,59
1	Térmica	-	84,36	2,97	12,67	104,18
2	Na ₂ CO ₃	5	80,62	8,94	10,44	20,57
3	Na ₂ CO ₃	10	76,63	13,92	9,45	3,14
4	Na ₂ CO ₃	20	73,93	18,06	8,01	0,58

Os dados mostram a redução gradativa do índice de acidez do produto líquido na medida em que se aumenta o percentual de carbonato de sódio nos testes. Diferentemente ao que foi observado para o óleo de soja, os rendimentos em produto líquido não variaram muito com o aumento da quantidade de catalisador e quantidades menores de resíduo sólido e de produtos gasosos foram observadas.

Os resultados com 20% de carbonato de sódio são muito interessantes considerando a produção de biocombustíveis para a substituição de combustíveis fósseis, em particular do óleo diesel. Dentre as diferentes características de um biocombustível, o excesso de ácidos graxos livres pode tornar inviável a utilização do mesmo em motores, devido à redução da vida útil destes.

As análises dos produtos líquidos que seguem abaixo mostram que no caso específico do sebo bovino, além da obtenção de produtos com baixa acidez, é possível se obter misturas de compostos com propriedades adequadas para o uso em motores diesel. A FIG. 4.34 mostra os espectros de infravermelho dos produtos

líquidos do craqueamento térmico do sebo bovino e dos produtos do craqueamento catalítico do sebo bovino com 5, 10 e 20% de Na_2CO_3 .

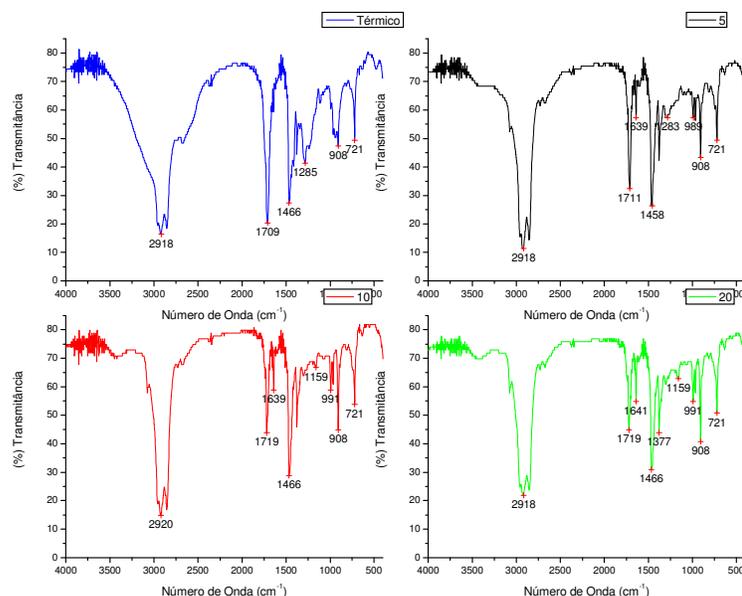


FIG. 4.34 Espectros de Infravermelho dos produtos líquidos do craqueamento térmico do sebo bovino e com 5, 10 e 20% de Na_2CO_3 .

As análises por infravermelho das amostras na ausência de catalisador e utilizando-se o catalisador apresentaram diferenças significativas, sobretudo na região característica de carbonilas. O espectro do produto do craqueamento térmico do sebo bovino confirmou a presença de elevada concentração de ácidos graxos com estiramento em 1712 cm^{-1} , sugerindo o craqueamento primário da amostra (simples quebra da molécula do triglicerídeo em glicerina e ácidos graxos). Esta banda de ácido também está presente no produto obtido com 5% de catalisador que apresenta ainda uma acidez elevada de 20 mg KOH / g. Já para os produtos obtidos com 10 e 20% de catalisador (e de menor acidez) constatou-se o surgimento de uma banda de estiramento em 1719 cm^{-1} , característica da presença de carbonilas de cetonas.

As FIG. 4.35 e 4.36 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do produto do craqueamento termocatalítico do sebo bovino com 20% de carbonato de sódio.

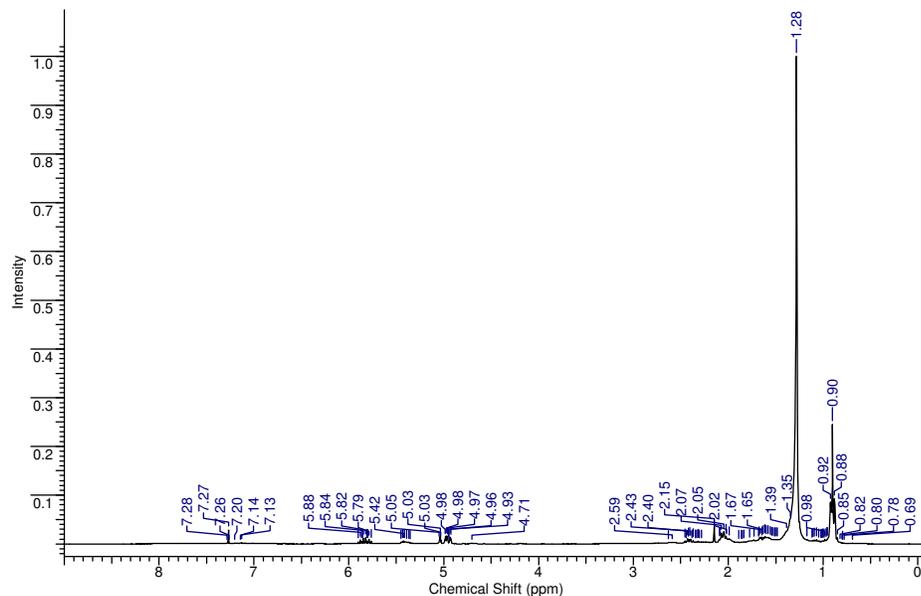


FIG. 4.35 Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sebo com 20% de Na_2CO_3

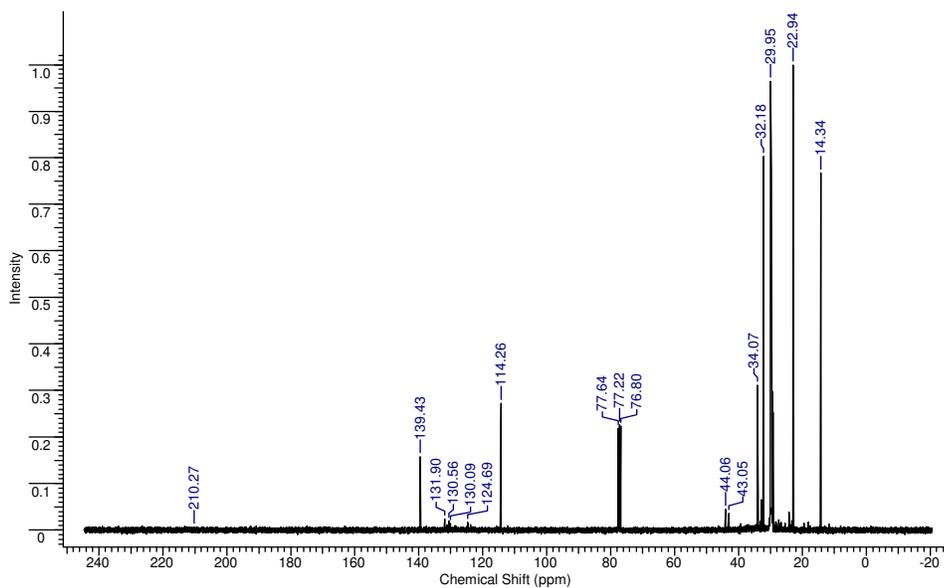


FIG 4.36 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sebo com 20% de Na_2CO_3

Os espectros de ressonância da amostra apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos. Através dos deslocamentos químicos podem-se identificar sinais característicos de longas cadeias alifáticas conforme dados de

deslocamento químicos descritos nas TAB. 4.18 e TAB 4.19, que apresentam respectivamente as faixas de deslocamento químico e a descrição dos tipos de carbonos e hidrogênios.

TAB. 4.18 Deslocamentos Químicos Característicos do Produto, RMN de ^1H (SILVERSTEIN, 1994)

Tipo de Próton	(δ – deslocamento químico em ppm)
-CH ₃ grupos acil	0,90 – 0-80
-[CH ₂] _n grupos acil	1,40 – 1,15
-CH ₂ – CH = CH – grupos acil	2,10 – 1,90
-OCO-CH ₂ - grupos acil	2,35 – 2,20
Olefinas	5,0 – 6,5
aromáticos	7 - 9

TAB. 4.19 Deslocamentos Químicos Característicos do Produto, RMN de ^{13}C (SILVERSTEIN, 1994)

Tipo de carbono	Fórmula linear	Faixa de delta (ppm)
Cetona	C=O	190-210
Alceno	H ₂ [C] = C	110-120
Alceno	H ₂ [C] = [C]Ali	110 - 150
Aleno	[C] = C = C	70 - 85
Metino	[C]H	25-60

Em ambos os espectros, não foi verificada a presença de picos nas faixas típicas de ácidos graxos e ésteres. Estes resultados são concordantes com as análises de infravermelho. Dada a complexidade da composição dos produtos obtidos, os resultados da análise por cromatografia gasosa foram utilizados como ferramenta auxiliar as técnicas anteriormente citadas. A FIG 4.37 apresenta um gráfico com a distribuição das frações de cadeias hidrocarbônicas obtidas a partir da amostra.

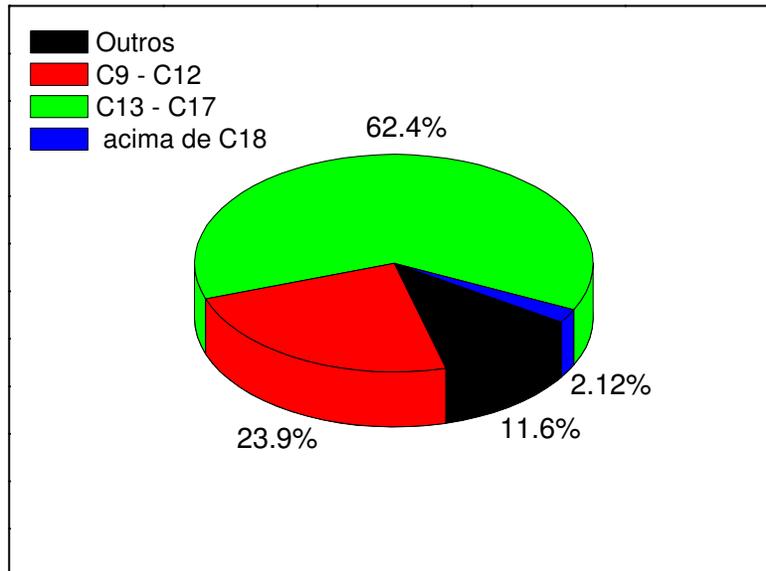


FIG. 4.37 Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do sebo bovino com 20% de carbonato de sódio

A análise por espectrometria de massas indicou presença de hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos, sendo aproximadamente 62,4 % na faixa de C₁₃ a C₁₇, 23,9 % na faixa de C₉ a C₁₂ e cerca de 2,12 % acima de C₁₈, num total superior a 80% em hidrocarbonetos. Observa-se ainda uma pequena fração de compostos oxigenados denominados como outros. A TAB 4.20 apresenta os dados referentes aos compostos identificados no espectro de massas na faixa entre C₁₃ e C₁₇ do produto líquido do craqueamento do sebo bovino com 20% de carbonato de sódio.

TAB. 4.20 Compostos identificados no espectro de massas do produto líquido do craqueamento do sebo bovino com 20% de carbonato de sódio, faixa entre C₁₃ e C₁₇

Compostos Identificados	Tempo de retenção (min)	(%) Percentual
1-Trideceno	10.366	3,52
Tridecano	10.528	3,02
Ciclododecano	11.225	0,57
1-Tetradeceno	11.744	4,46
Tetradecano	11.879	2,65
Ciclopentano, nonil	12.473	0,62
Ciclopenteno, 1-octil	12.516	0,96
1-Pentadeceno	13.056	5,7
Pentadecano	13.181	3,68
Ciclohexeno, 1-nonil	13.975	1,03
1,15-Hexadecadieno	14.013	0,85
3-Hexadeceno	14.142	0,66
3-Hexadeceno	14.510	0,76
1-Hexadeceno	14.266	4,05
Hexadecano	14.380	2,45
6(Z),9(E)-Heptadecadieno	15.120	1,12
1,15-Hexadecadieno	15.179	1,01
8-Heptadeceno	15.228	0,75
8-Heptadeceno	15.287	1,56
3-Heptadeceno	15.439	5,15
Heptadecano	15.536	2,72

De forma similar, foram realizados testes com óleo de palma bruto. A análise do produto de craqueamento do óleo de palma bruto utilizando 20% de carbonato de sódio indicou um percentual em produtos líquidos de 59,65%. Os dados estão apresentados na FIG.4.38.

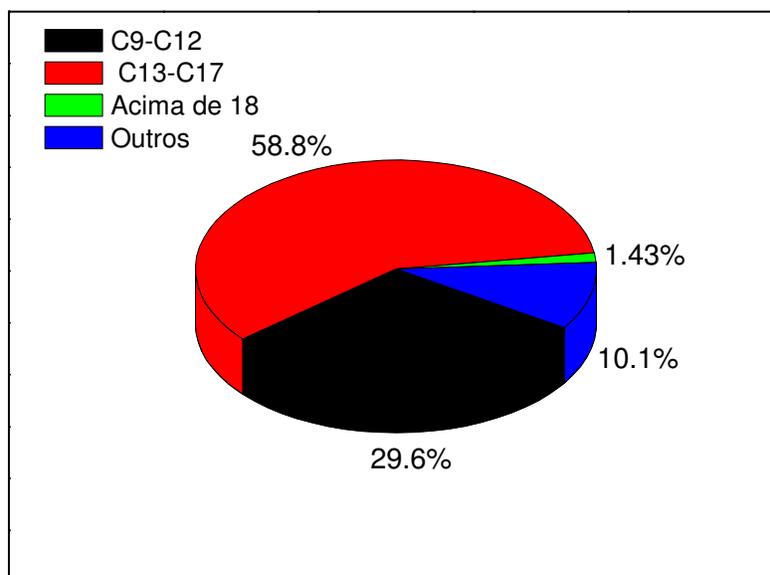


FIG. 4.38 Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do óleo de palma bruto com 20% de carbonato de sódio

Os valores acima mostram uma maior tendência para a formação de hidrocarbonetos com cadeias variando entre 13 e 17 carbonos. Vale ressaltar que o óleo de palma bruto apresenta elevado percentual em ácido palmítico, um ácido graxo saturado com 16 carbonos na cadeia. O percentual em hidrocarbonetos com cadeia entre 9 e 12 carbonos foi também significativo, contribuindo para um percentual geral de hidrocarbonetos (considerando também as cadeias acima de C₁₈) em torno de 80 % no produto líquido obtido. Foi constatada também a presença de oxigenados na fração denominada como outros. A TAB.4.21 apresenta os dados referentes aos compostos identificados no espectro de massas do produto líquido do craqueamento do óleo de palma com 20 % de carbonato de sódio na faixa entre C₁₃ e C₁₇.

TAB. 4.21 Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do óleo de palma com 20% de carbonato de sódio, faixa entre C₁₃ e C₁₇

Compostos Identificados	Tempo de retenção (min)	(%) Percentual
1-Trideceno	10.355	3,06
Tridecano	10.528	3,41
1-Tetradeceno	11.749	5,15
Tetradecano	11.884	2,86
Ciclopentano, nonil	12.473	0,94
Ciclopenteno, 1-octil	12.516	0,87
Ciclohexeno, 1-octil	12.678	0,61
Ciclododecano	12.932	0,8
1-Pentadeceno	13.062	7,14
Nonadecano	13.181	3,28
n-Nonilciclohexano	13.780	1,6
Ciclohexeno, 1-nonil	13.975	1,31
1,13-Tetradecadieno	14.013	1,0
7-Hexadeceno	14.083	0,64
7-Hexadeceno	14.142	0,95
Z-8-Hexadecene	14.240	1,63
Hexadecano	14.358	1,61
1,13-Tetradecadieno	15.125	1,35
1,15-Hexadecadieno	15.185	1,41
8-Heptadeceno	15.233	1,01
8-Heptadeceno	15.288	1,39
3-Heptadeceno	15.401	1,8
Hexadecano	15.504	1,3

Na tentativa de entender a influência do grau de insaturação dos óleos vegetais sobre a qualidade dos produtos foram realizados testes complementares com ácidos graxos modelos, tanto insaturado (oléico) como saturado (palmítico), utilizando catalisadores básicos. Utilizando-se 20% de carbonato de sódio, o produto líquido

do craqueamento do ácido oléico apresentou valor de acidez de 1,49 mg KOH/g e aspecto líquido. Já o produto da reação do craqueamento do ácido palmítico também com 20% de carbonato de sódio apresentou características semelhantes às parafinas pesadas, com aparência viscosa, e índice de acidez de 1,53 mg KOH/g. Optou-se por realizar a análise por CG-MS desse último produto a fim de avaliar sua composição, sobretudo quanto aos hidrocarbonetos presentes. A FIG 4.39 apresenta o perfil do produto líquido do craqueamento do ácido palmítico com 20% de carbonato de sódio. A TAB.4.22 apresenta os dados referentes aos compostos identificados no espectro de massas do produto líquido do craqueamento do ácido palmítico com 20 % de carbonato de sódio na faixa entre C₁₃ e C₁₇.

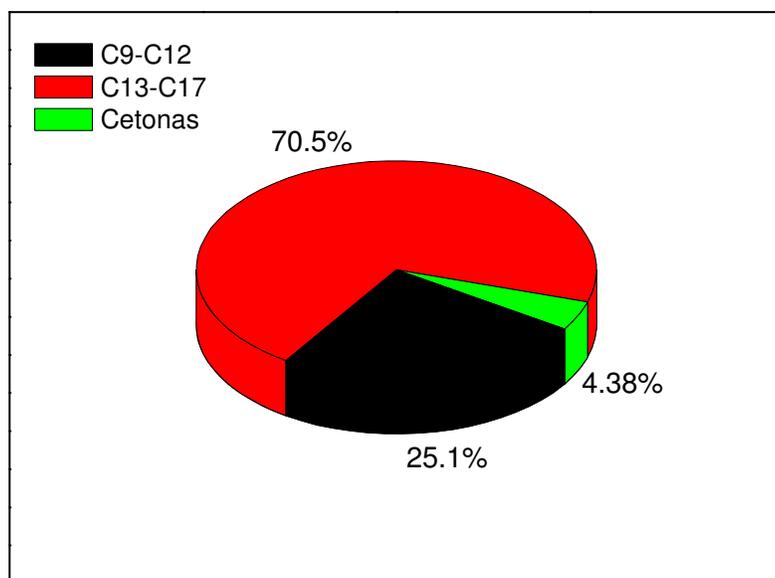


FIG. 4.39 Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do ácido palmítico com 20% de carbonato de sódio

TAB. 4.22 Compostos identificados no espectro de massas do craqueamento do ácido palmítico com 20% de carbonato de sódio, faixa entre C₁₃ e C₁₇

Compostos Identificados	Tempo de retenção (min)	(%) Percentual
1-Trideceno	10.323	4,64
Tridecano	10.485	7,5
2-Tetradeceno	11.706	14,01
Tetradecano	11.836	2,81
1-Pentadeceno	13.013	23,48
pentadecano	13.121	4,89
trans-7-pentadeceno	13.272	0,6
1-Hexadeceno	14.202	1,51
Hexadecano	14.326	0,85
3-Heptadeceno	15.363	2,22
Heptadecano	15.476	0,93

Os valores obtidos mostram uma maior tendência na formação de hidrocarbonetos olefínicos, predominando o 1-pentadeceno. Observou-se também a presença de oxigenados na composição dos produtos, principalmente de cetonas (2-Heptadecanona e 3-Octadecanona).

4.2.5 EFEITO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A (re)utilização de um catalisador em vários ciclos reacionais é uma proposta interessante, pois possibilita a redução dos custos e do tempo de operação. Nessa etapa do trabalho foi selecionado o sistema com 20% de carbonato de sódio e sebo bovino para se determinar as características dos produtos obtidos com a reutilização do catalisador. Inicialmente foi realizado um teste no reator de 2 litros utilizando sebo bovino e 20 % de carbonato de sódio fresco como catalisador. Após a realização desse teste, o resíduo sólido no vaso reacional foi separado e sem nenhum pré-tratamento foi pesado na proporção de 20% para ser utilizado em três ciclos no

reator de vidro pequeno, alimentando-se o reator com uma quantidade adicional de sebo após cada teste. Os resultados de índice de acidez dos produtos líquidos e dos rendimentos estão apresentados na FIG.4.40 e TAB 4.23, respectivamente.

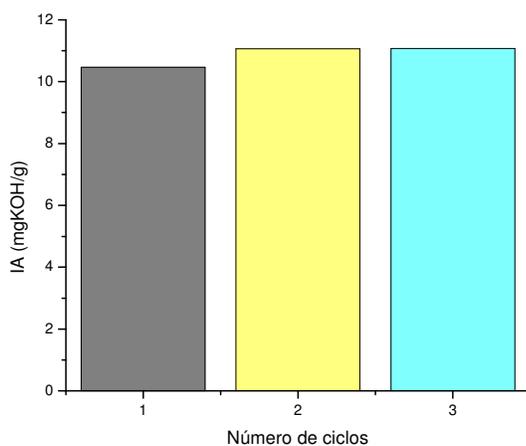


FIG. 4.40 Índice de acidez do produto líquido em função do número de ciclos de (re)utilização de 20 % de carbonato de sódio.

TAB. 4.23 Rendimentos e índices de acidez dos testes de reutilização do carbonato de sódio

Teste	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
1	20	68,39	11,28	20,33	10,46
2	15	64,60	16,66	18,74	11,06
3	15	61,84	16,00	22,16	11,07

A análise dos resultados dos 3 ciclos indica que os valores de índice da acidez ficaram acima dos resultados esperados quando utilizava-se carbonato fresco. Para

avaliar as características do carbonato reutilizado, efetuou-se um TGA da amostra que foi utilizada nos testes. A FIG. 4.41 apresenta o termograma da amostra de carbonato de sódio depois de usado no reator piloto e antes do primeiro reuso no reator pequeno.

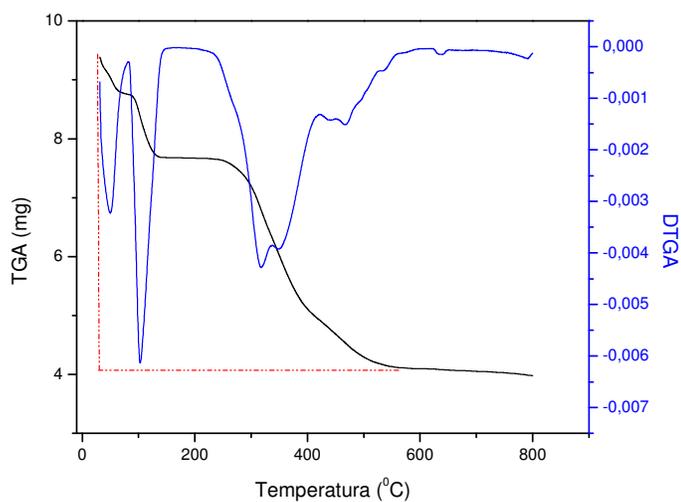


FIG. 4.41 Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de sódio usado

A análise termogravimétrica da amostra apresentou perdas de massa em temperaturas inferiores a 100 °C associadas possivelmente à perda de água, enquanto as outras perdas subseqüentes podem ser atribuídas a perda de matéria orgânica. Nesse caso, os resultados um pouco elevados da acidez dos produtos podem ser atribuídos à elevada quantidade de matéria orgânica presente no carbonato de sódio retirado do reator piloto. Este fato prejudicou o processamento dos testes de reuso. Em outras palavras, a quantidade de carbonato de sódio (re)utilizado no reator pequeno não era equivalente a 20 %. No entanto, cabe destacar que o valor da acidez não sofreu modificações nos 3 testes, indicando que o reuso do carbonato de sódio no mesmo reator é possível, apresentando resultados muito promissores.

4.3 CRAQUEAMENTO DE SABÕES

Os testes com sabões foram realizados utilizando-se principalmente sabões de ácido oléico como composto modelo nas reações de craqueamento. Os dados reportados a seguir estabelecem uma relação entre vários parâmetros reacionais com os tipos de produtos líquidos obtidos pelo craqueamento de sabões visando obter produtos com características compatíveis com uso como biocombustível. Neste estágio do trabalho de tese foram preparados sabões de sódio, potássio, cálcio e bário. Uma amostra comercial de sabão de cálcio derivado de ácidos graxos de soja também foi testada. A TAB. 4.24 apresenta a acidez dos produtos líquidos obtidos e o balanço de massa dos produtos do craqueamento.

TAB. 4.24 Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico – índice de acidez do produto líquido e balanço da massa

Amostra	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sabão sódico de ácido oléico	63,10	16,40	20,50	4,8
Sabão potássico de ácido oléico	66,20	33,55	10,25	5,4
Sabão de bário de ácido oléico	70,26	21,53	8,21	28,28
Sabão de cálcio comercial	62,07	28,22	9,71	0,05

Os valores da acidez dos produtos líquidos dos sabões de sódio e de potássio apresentaram-se promissores, com acidez bem abaixo dos valores apresentados na literatura para o craqueamento de óleos vegetais e gorduras. Cabe destacar o valor de acidez, abaixo da especificação da ANP para o biodiesel de 0,5 mg KOH/g, obtido no caso do produto da pirólise do sabão de cálcio comercial.

Para fins de confirmação do potencial de utilização do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial, foram realizadas diferentes análises do produto. Inicialmente, a FIG. 4.42 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C dessa amostra.

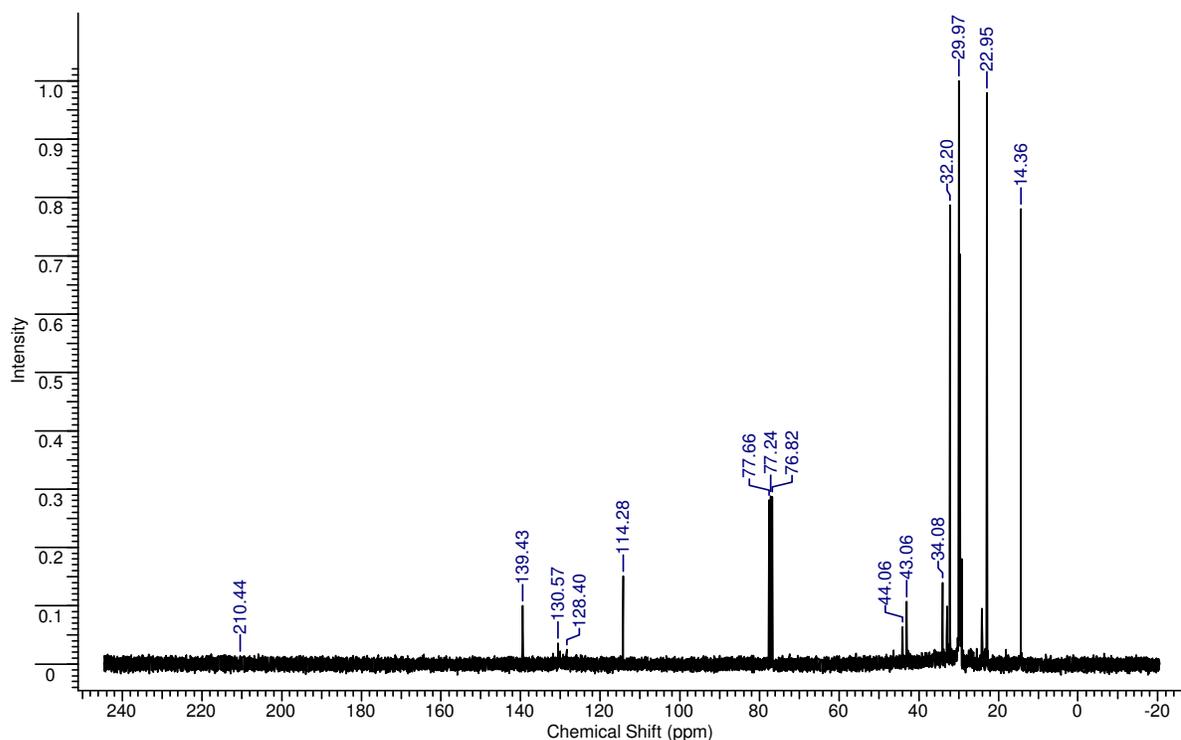


FIG 4.42 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial

O espectro do produto líquido oriundo do craqueamento do sabão de cálcio comercial apresentou sinais em 210 ppm referentes à presença de cetonas, entre 110 e 150 ppm, sinais que podem ser atribuídos à presença de alcenos e sinais entre 14 e 44 ppm indicativos da presença de ligações C-H. Para fins de

comparação, foi realizada a análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial. Os resultados estão apresentados na TAB. 4.25 e na FIG. 4.43

TAB. 4.25 Perfil cromatográfico do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial

C4 – C10 Olefinas e Parafinas	C11-C12 Olefinas e Parafinas	C13-C17 Olefinas e Parafinas	>C17 Olefinas e Parafinas	1- dodecanol	1- nonanol	2- heptadecanona
10,11 %	7,26%	64,36%	6,65%	3,65%	2,18%	5,79%
88,38 %				5,83 %		5,79%

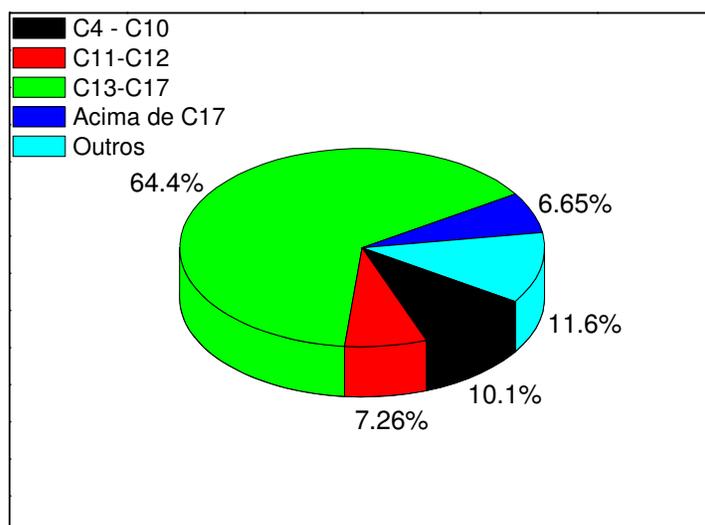


FIG. 4.43 Representação gráfica da composição do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial

A comparação entre os dados obtidos por CG/MS com a análise por RMN de ^{13}C , confirma um alto percentual de hidrocarbonetos, com destaque para o percentual de 64,36 % relativo à presença de hidrocarbonetos olefínicos e parafínicos na faixa de 13 e 17 carbonos. A análise de CG/MS indica ainda que o produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio contém cadeias em diferentes faixas de combustíveis. Os dados foram distribuídos graficamente dentro das faixas de combustíveis, sendo atribuído o termo outros para os álcoois superiores presentes. Esse bom resultado motivou a realização de análises das propriedades físico-químicas dessa amostra que estão comparadas com as especificações do óleo diesel comercial na TAB. 4.26

TAB. 4.26 Propriedades físico-químicas do produto líquido do craqueamento do sabão de cálcio comercial

Amostra	IA (mgKOH/g)	Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /s) ABNT NBR 10441	Poder Calorífico Superior (Cal/g) ASTM 2015
Produto Líquido do Craqueamento do Sabão de Cálcio	0,05	4,15	11578
Óleo diesel (ANP)	-	2-5	10100

Pode-se verificar que os valores de índice de acidez, viscosidade cinemática e poder calorífico da amostra do craqueamento estão dentro das especificações estabelecidos na norma vigente para o óleo diesel de petróleo. Destaca-se o poder calorífico da amostra que alcançou valores superiores aos do combustível fóssil.

A FIG. 4.44 apresenta os perfis de TGA de uma amostra de óleo diesel (S500) e do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial (PLSC).

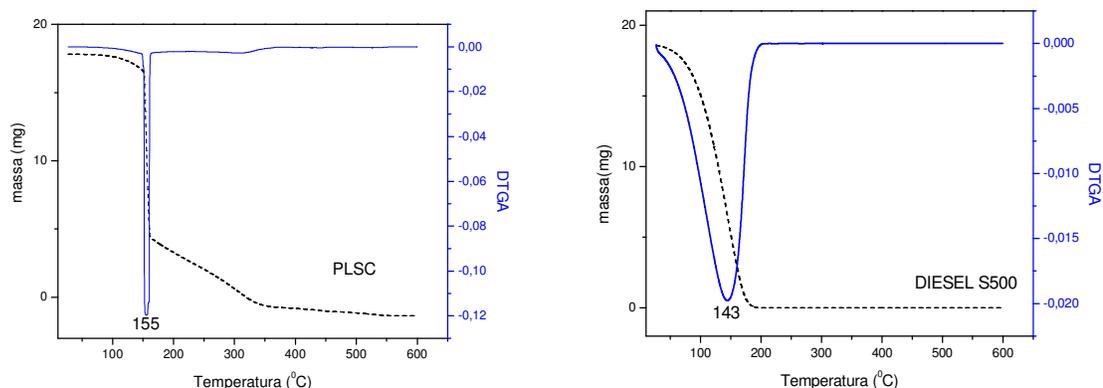


FIG. 4.44 Análise termogravimétrica do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de cálcio comercial(PLSC) e de uma amostra de óleo diesel (S500)

O TGA do produto líquido do sabão de cálcio comercial indica uma forte perda de massa (evaporação) em torno da temperatura de 155 °C e uma perda menos acentuada na faixa de 160 a 300 °C. A curva referente a amostra do óleo diesel apresentou uma única região de perda de massa, centrada em 143 °C. A segunda faixa de evaporação da amostra craqueada pode ser atribuída a presença de cetonas e álcoois superiores no produto. Dados da literatura indicam as temperaturas de ebulição do 1-nonanol, 1-dodecanol e da 2-heptadecanona como sendo 215, 259 e 318 °C, respectivamente.

Em função destes bons resultados, produziu-se uma amostra de oleato de cálcio visando avaliar as características do produto da reação. Neste caso, o produto líquido do craqueamento do oleato de cálcio apresentou um índice de acidez de 0,7 mg KOH/g e percentual em produto líquido de 74,92%.

O espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento do oleato de cálcio está representado na FIG. 4.45. Observa-se bandas em 3421 cm^{-1} característica da presença de hidroxilas, bandas entre 2924 e 2852 cm^{-1} associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H e também o sinal em 1641 cm^{-1} , característico das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos, associadas às

insaturações do ácido oléico. Verificou-se ainda uma banda importante em 1716cm^{-1} que indica a presença de carbonilas de cetonas.

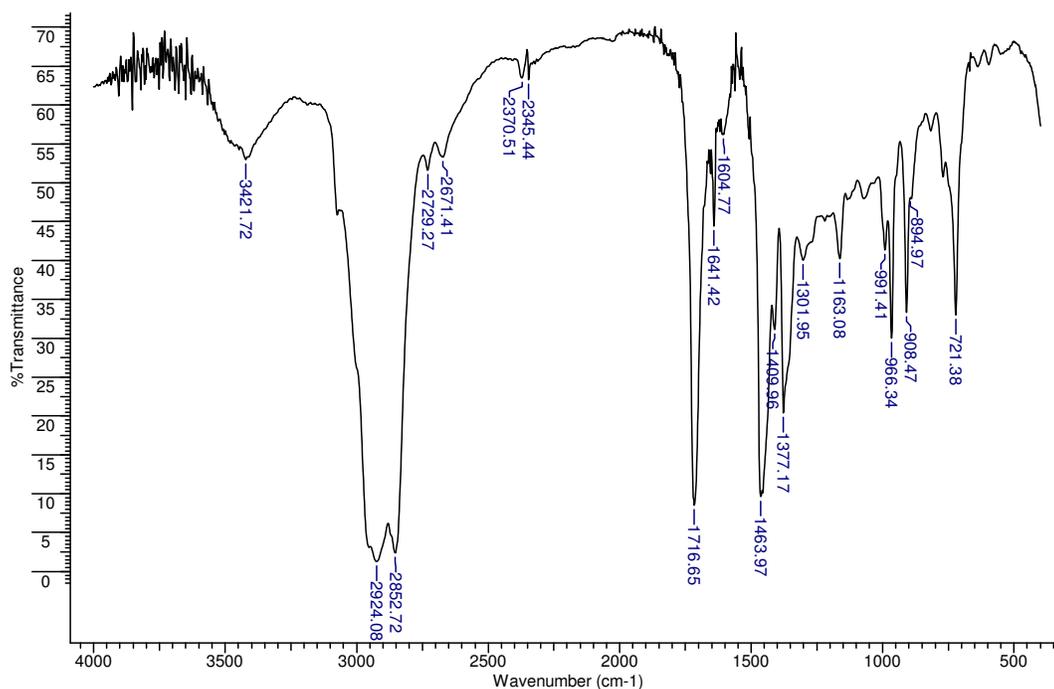


FIG. 4.45 Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio.

A FIG. 4.46 apresenta o espectro de RMN de ^1H da amostra proveniente do craqueamento do oleato de cálcio. O espectro apresentou sinais de hidrogênios típicos de misturas de hidrocarbonetos, com picos nas regiões características de aromáticos (7 a 9 ppm), olefinas (5 a 6,5 ppm), grupos acil ($-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} -$, de 1,9 a 2,1 ppm), grupamento $[-\text{CH}_2]_n$ (1,1 a 1,4 ppm) e grupamentos $-\text{CH}_3$ (0,8 e 0,9 ppm).

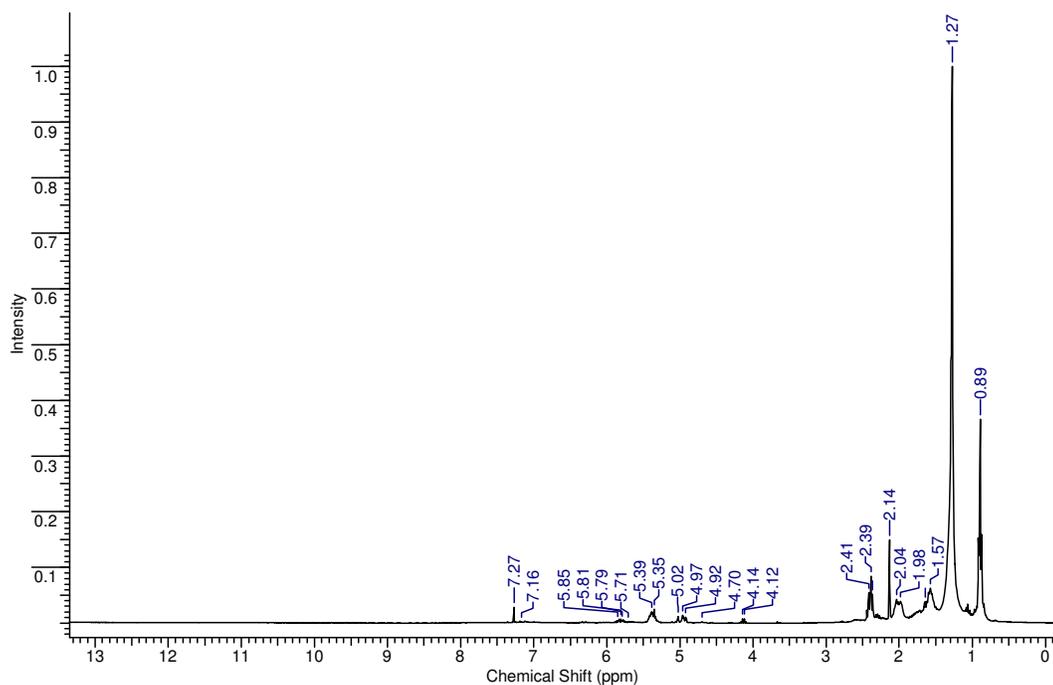


FIG 4.46 Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio

A FIG 4.47 mostra o espectro de RMN de ^{13}C da amostra proveniente do craqueamento do oleato de cálcio. O espectro apresenta sinais nas faixas atribuídas a presença de aromáticos (110 a 170 ppm), olefinas (80 a 145 ppm), grupos $-\text{CH}_2$ (25 a 60 ppm) e de grupos $-\text{CH}_3$ (0 a 30 ppm). Os resultados das análises por RMN e por infravermelho são concordantes.

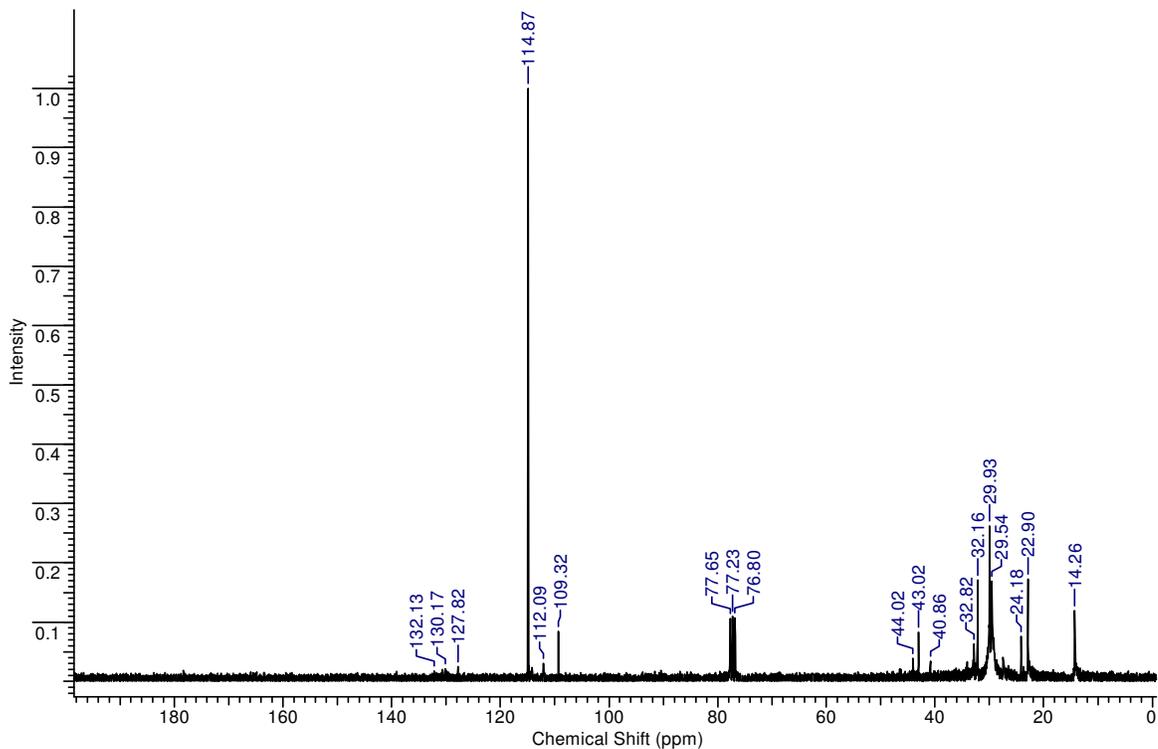


FIG 4.47 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do oleato de cálcio

Além da preparação do oleato de cálcio, foi realizada ainda a síntese de um sabão de cálcio utilizando o óleo de soja refinado como matéria-prima. O produto líquido do craqueamento do sabão de óleo de soja apresentou índice de acidez correspondente a 5,7 mg KOH/g e percentual em produto líquido de 85,37%. A FIG. 4.48 apresenta o espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão cálcico do óleo de soja.

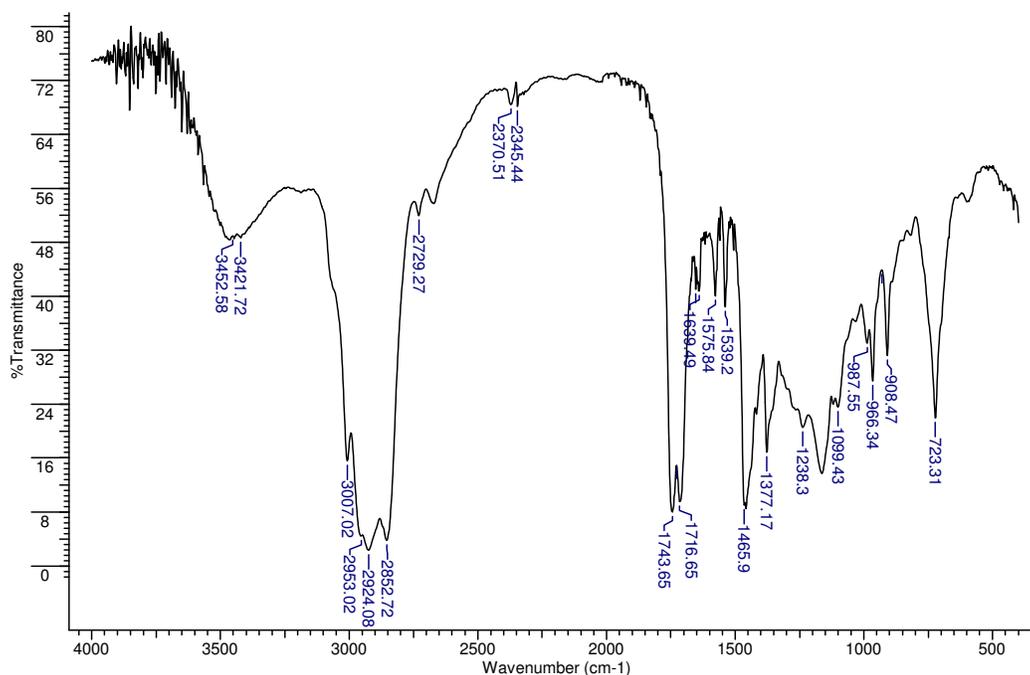


FIG. 4.48 Espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão cálcico de óleo de soja

Analisando o espectro, observam-se bandas em 3421 cm^{-1} característica da presença de hidroxilas, bandas entre 2924 e 2852 cm^{-1} associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H e também um sinal em 1641 cm^{-1} característico das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos associadas as insaturações dos ácidos graxos do óleo de soja (poli-insaturado). O espectro apresenta ainda uma banda em 1743 cm^{-1} característica da presença de carbonilas de triglicerídeos, fato que demonstra que a amostra não foi totalmente craqueada, além de uma banda em 1716 cm^{-1} , característico da presença de cetonas. Para confirmação das características desse produto foi realizada análise por RMN de ^{13}C apresentada na FIG. 4.49

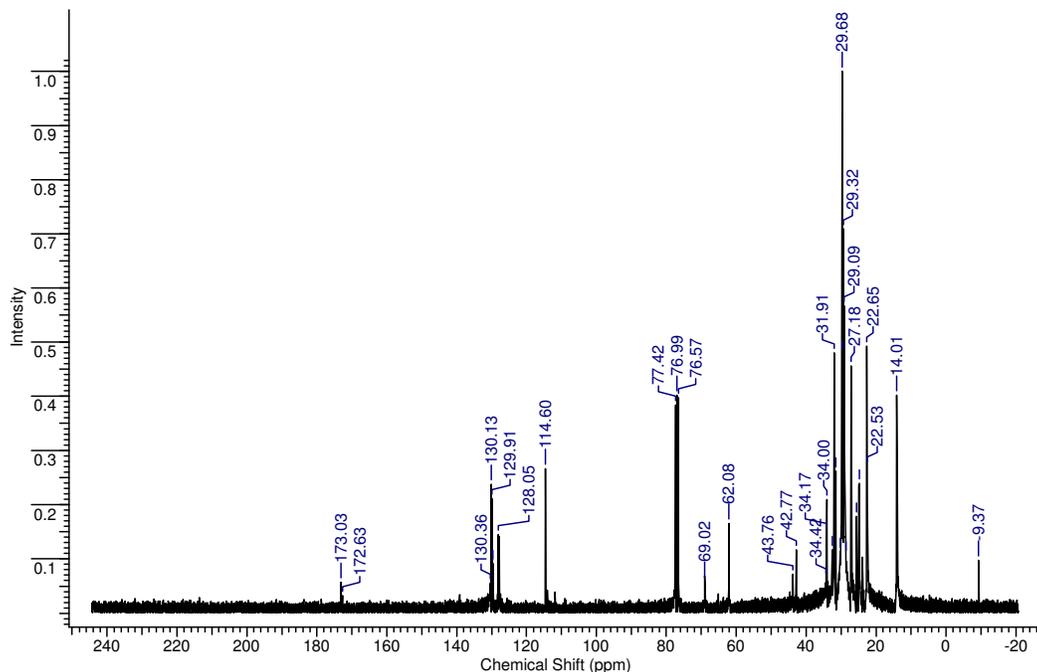


FIG 4.49 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento térmico do sabão cálcico do óleo de soja

A amostra proveniente do craqueamento do sabão cálcico do óleo de soja apresentou sinais em 173 e 172 ppm característicos da presença de ácidos graxos da composição química do óleo de soja, a presença de aromáticos (110 a 170 ppm) e olefinas (80 a 145 ppm). Além disso, os sinais presentes entre 45 e 75 ppm seriam referentes à presença de alcoóis e os sinais abaixo de 60 ppm seriam relativos ao restante das cadeias carbônicas saturadas. A análise por RMN corrobora as informações obtidas pelo espectro de infravermelho. Vale ressaltar que nesse caso, existe a presença confirmada de triglicerídeos na amostra demonstrando que o teste de craqueamento não foi plenamente eficiente na quebra do material graxo e também no processo de descarboxilação do mesmo.

4.3.1 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE SABÕES

Os bons resultados discutidos anteriormente para os produtos contendo cálcio motivaram a realização de testes exploratórios utilizando o óxido de cálcio (catalisador básico) e alumina (catalisador ácido) no craqueamento da amostra de sabão de sódio, forma de sabão normalmente encontrada em resíduos disponíveis em diferentes indústrias. Os resultados das análises das propriedades físico-químicas dessa amostra estão apresentados na TAB. 4.27.

TAB. 4.27 Propriedades dos produtos líquidos do craqueamento catalítico de sabão de sódio

Amostra	Catalisador	IA (mgKOH/gde óleo)	Viscosidade Cinemática 40°C(mm ² /s ²) ABNT NBR 10441	Poder Calorífico Superior (Cal/g) ASTM 2015
Sal sódico de ácido graxo	CaO	0,03	2,32	9595
Sal sódico de ácido graxo	Al ₂ O ₃	1,92	2,46	9485
Óleo diesel	-	-	2-5	10100

Comparativamente as amostras de sabões apresentaram valores da viscosidade cinemática dentro da faixa estabelecida para o diesel, mas os dados relativos ao poder calorífico superior ficaram abaixo dos valores do diesel fóssil.

A FIG. 4.50 apresenta o espectro de infravermelho do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio. Observam-se bandas comuns a todos entre 2924 e 2854 cm⁻¹ associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H, também sinais comuns em 1643 cm⁻¹ característicos das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos e uma banda em 1720 cm⁻¹, característica da presença de cetonas.

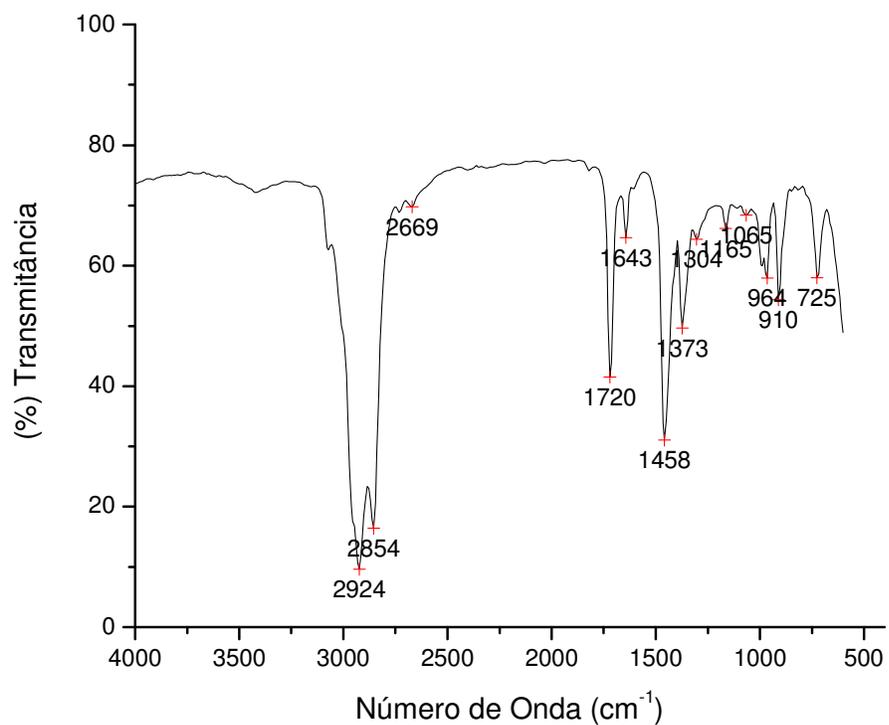


FIG. 4.50 Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio

FIG 4.51 apresenta o espectro de RMN de ¹³C do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio. O espectro apresentou sinais em 210 ppm, referentes à presença de cetonas, entre 110 e 150 ppm, que podem ser atribuídos à presença de alcenos e/ou aromáticos e sinais entre 14 e 44 ppm indicativos da presença de ligações C-H .

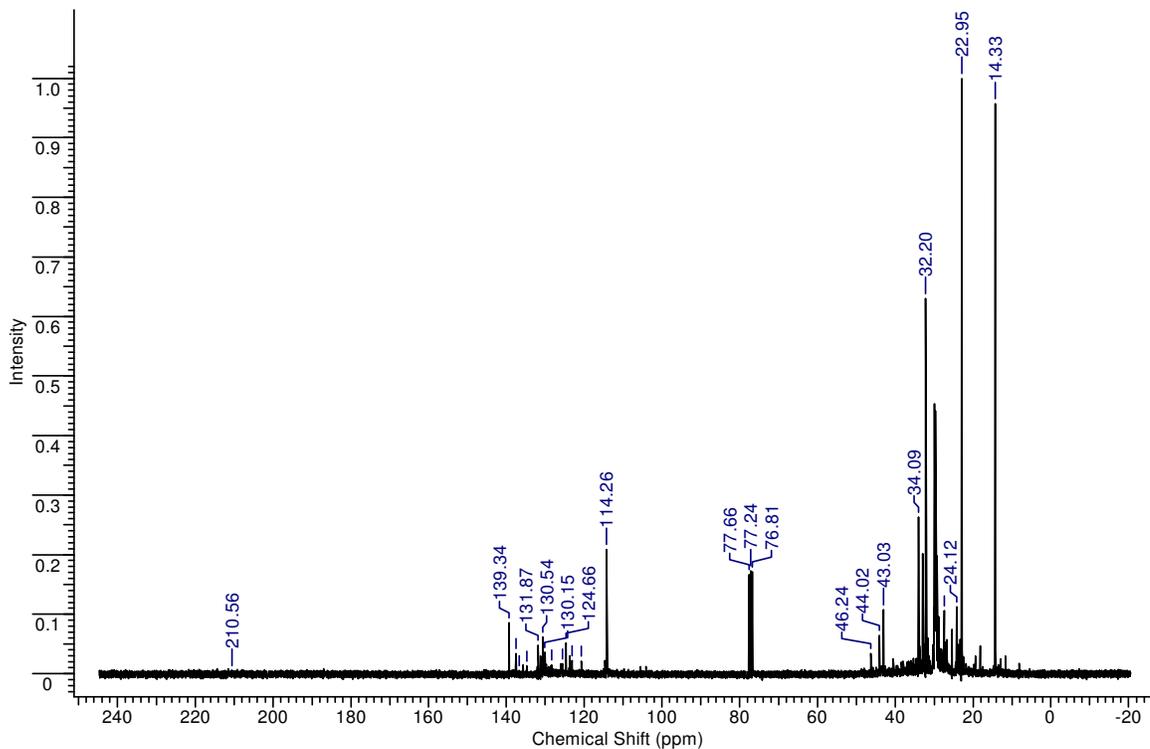


FIG. 4.51 Espectro de RMN de ^{13}C do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio

A FIG 4.52 mostra o espectro de RMN de ^1H do produto líquido proveniente do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio. O espectro apresentou sinais de hidrogênios típicos de misturas de hidrocarbonetos, com picos nas regiões características de aromáticos (7 a 9 ppm), olefinas (5 a 6,5 ppm), grupos acil ($-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} -$, de 1,9 a 2,1 ppm), grupamento $[-\text{CH}_2]_n$ (1,1 a 1,4 ppm) e grupamentos $-\text{CH}_3$ (0,8 e 0,9 ppm).

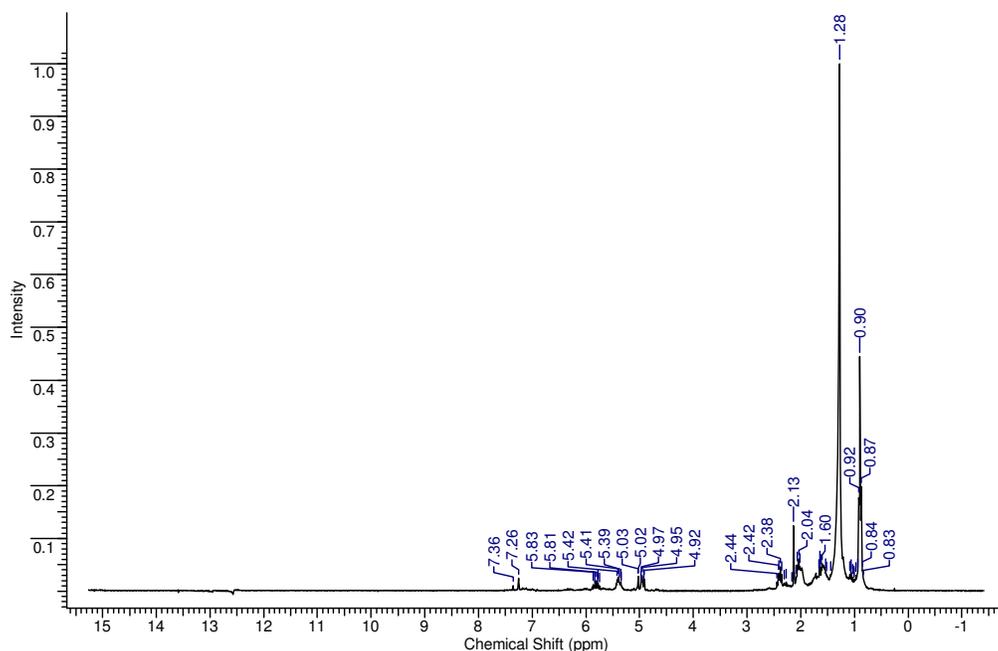


FIG. 4.52 Espectro de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do sabão sódico de ácido oléico usando óxido de cálcio

As etapas de refino dos óleos vegetais brutos incluem o processo de neutralização para separação dos ácidos graxos livres nas matérias primas. A produção desses resíduos é dependente da acidez relativa do óleo, mas no caso do óleo de palma bruto produzido na Embrapa Amazônia Ocidental, no pré-tratamento do óleo de palma são gerados de 4 a 10% desse material. Assim, com a idéia de valorizar todos os materiais da cadeia produtiva do óleo de dendê, foram realizados testes de craqueamento preliminares com o material residual proveniente de Manaus, esse teste apresentou um produto com acidez de 55 mgKOH/g de óleo quando realizado simplesmente o tratamento térmico.

4.4 TESTES COM OUTROS REATORES

Nessa fase do trabalho, após a realização de vários testes utilizando o reator de vidro, efetuou-se um estudo preliminar sobre o desempenho de outros dois reatores de aço de maior porte (FIG. 3.2 e 3.3). Foram avaliadas a qualidade e a quantidade dos produtos obtidos, utilizando-se como catalisador o carbonato de sódio na proporção de 10% (p/p) e como matéria-prima o sebo bovino. Os testes foram realizados com valores aproximados de taxa de aquecimento e temperatura final de 10 °C/min e 460 °C, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na TAB. 4.28

TAB. 4.28 Avaliação do desempenho de diferentes reatores de craqueamento (10% de carbonato de sódio e sebo bovino)

Amostra	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Reator de vidro	78,2	11,77	10,03	4,29
Reator de aço	78,4	12,5	9,1	5,23
Unidade Piloto	76,63	13,92	9,45	3,14

Os resultados obtidos para os três tipos de reatores foram muito similares, tanto em relação ao índice de acidez do produto líquido como em relação aos rendimentos dos produtos. Este fato é um bom indicativo da possibilidade de aumento de escala do processo, sem perda de rendimento nem qualidade do produto.

Em função destes bons resultados, foram realizados ainda testes comparativos com o reator de aço e o reator de vidro empregando a quantidade de 20% (p/p) de carbonato de sódio. Com o reator de aço obteve-se um rendimento de 68,89 % de produto líquido, com um índice de acidez de 0,45 mg KOH/g. Já o teste com o reator de vidro gerou 73,93 % de produto líquido com um índice de acidez de 0,58 mg KOH/g. Esses valores confirmam, mais uma vez, o comportamento semelhante dos reatores.

Finalmente, realizou-se um teste comparativo de craqueamento térmico do óleo de soja na unidade piloto e no reator de vidro. Os testes foram realizados com temperaturas finais próximas a 400 °C. O produto obtido em ambos os casos apresentou acidez de 170 mg KOH/g, contudo o rendimento percentual em produtos líquidos no reator de vidro foi de 69,63 %, enquanto que na unidade piloto foi de 58,0 %. Os resultados foram novamente similares, com uma diferença maior no rendimento em produto líquido. Este fato pode ser explicado não só pelo maior tamanho da unidade piloto como também por sua geometria mais complexa, o que acaba levando a uma maior perda de produto.

4.5 TESTE MOTOR

Em função dos bons resultados obtidos nos testes realizados no reator de vidro (bons rendimentos, baixos valores de acidez e características químicas apropriadas), foi escolhido um sistema para a realização de testes preliminares em motor diesel. Para se obter o volume necessário para a realização do teste foi realizada uma corrida no reator piloto de 2 L. A matéria-prima escolhida foi o sebo bovino e o catalisador empregado foi o carbonato de sódio (20%p/p). A TAB. 4.29 apresenta os resultados de algumas análises do produto líquido obtido (diesel verde).

TAB. 4.29 Caracterização preliminar da amostra de diesel verde (DV) e comparação com as especificações do óleo diesel mineral

Propriedade	DV	Norma diesel
Viscosidade, 40°C (mm/s ²)	1,8	2,0 - 5,0
Ponto de fulgor (°C)	40	38
Água e sedimentos (%)	0,05	0,00
Poder calorífico (cal/g)	11.357,5	10100
Corrosividade ao cobre	1	1

Os dados indicam que os produtos obtidos apresentam características similares ao óleo diesel mineral, com destaque para o resultado de poder calorífico que foi superior ao do óleo diesel.

A avaliação do desempenho motor do diesel verde foi realizada empregando-se uma mistura de 11% (v/v) de diesel verde em óleo diesel comercial (DV11). A densidade a 20 °C do óleo diesel empregado era de 0,835 kg/L, enquanto a mistura DV11 apresentou um valor de 0,840 kg/L. Para fins de comparação, foi realizado também um teste com a amostra de óleo diesel comercial, sem mistura.

A FIG. 4.53 apresenta o consumo do óleo diesel comercial e do diesel verde (DV11) em função da potência gerada pelo gerador. Observa-se que as variações no consumo das amostras foram semelhantes para as três conduções testadas, com um consumo ligeiramente maior para a mistura nas potências de 3000 e 4500 W.

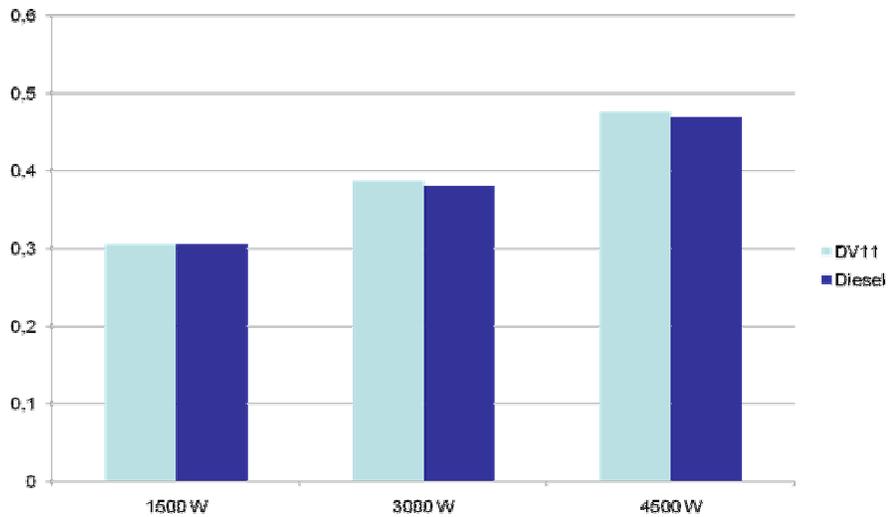


FIG. 4.53 Avaliação do consumo do diesel verde (DV11) e do óleo diesel comercial (em ml/s)

Com relação aos gases emitidos, foram analisados os teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. Os resultados obtidos para a mistura e para o óleo diesel estão indicados nas FIG. 4.54, 4.55, 4.56 e 4.57, respectivamente.

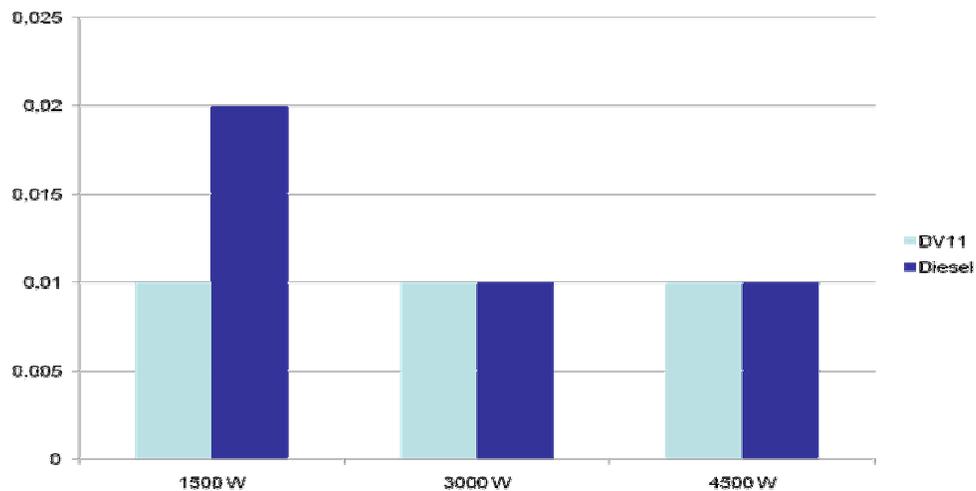


FIG. 4.54 Percentual de monóxido de carbono nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.

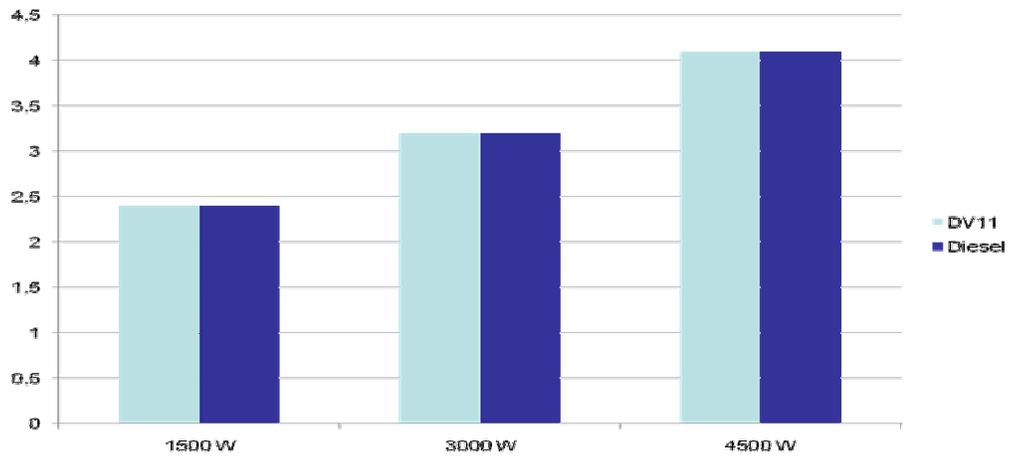


FIG. 4.55 Percentual de dióxido de carbono nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial

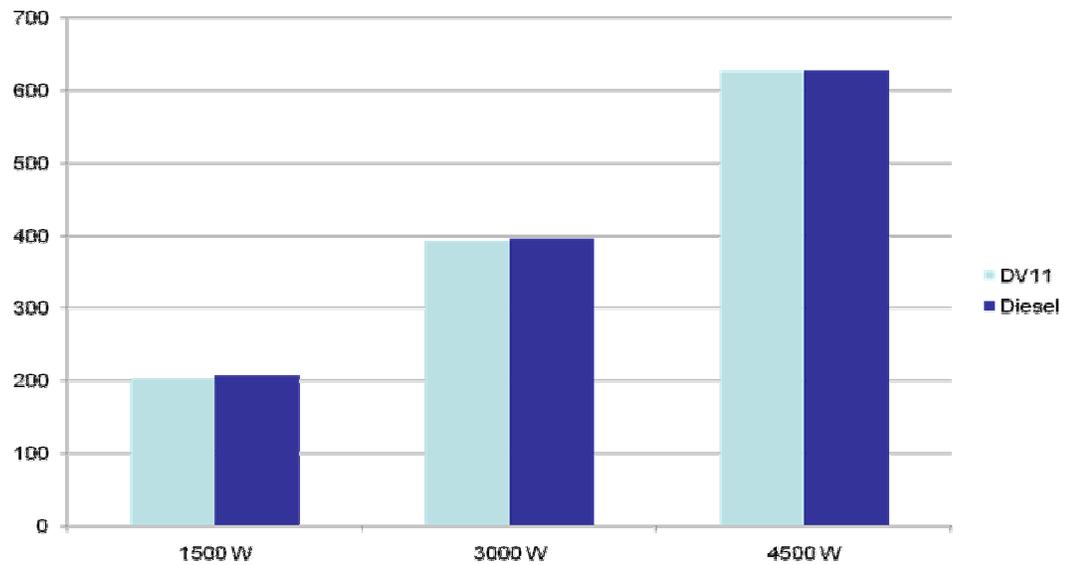


FIG. 4.56 Quantidade de NO_x nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial (em ppm).

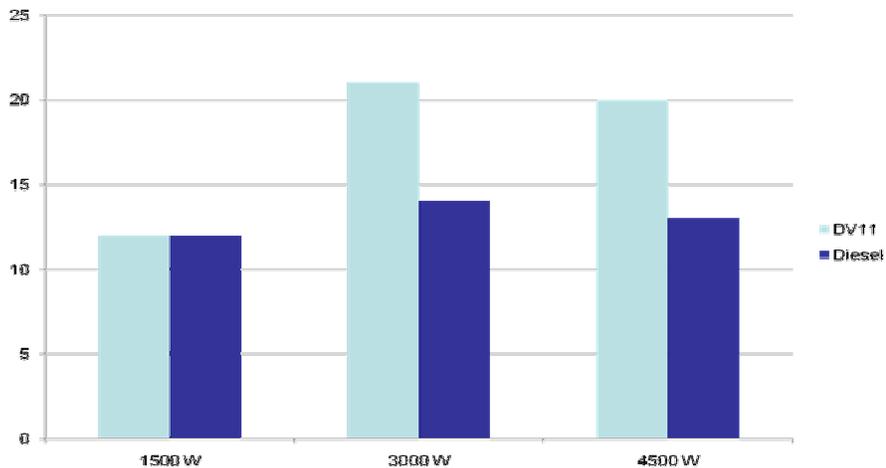


FIG. 4.57 Percentual de hidrocarbonetos nas emissões do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.

Os resultados de CO, CO₂ e NO_x obtidos para os dois combustíveis são bastante semelhantes entre si, a exceção do teor de hidrocarbonetos nos gases de emissão que foram substancialmente maiores para o diesel vegetal nas potências de 3000 e 4500 W. Estes resultados são provavelmente consequência do fato do motor estar ajustado para queimar óleo diesel e, nestas condições, não conseguir queimar completamente o diesel vegetal.

Outro parâmetro avaliado foi a opacidade, que mede o teor de fuligem gerado pelo combustível. A FIG. 4.58 apresenta os valores de opacidade obtidos para as duas amostras. À semelhança do teor de hidrocarbonetos, a opacidade das emissões do DV11 foram mais elevadas que as emissões medidas para o óleo diesel, reforçando a hipótese de queima incompleta da mistura.

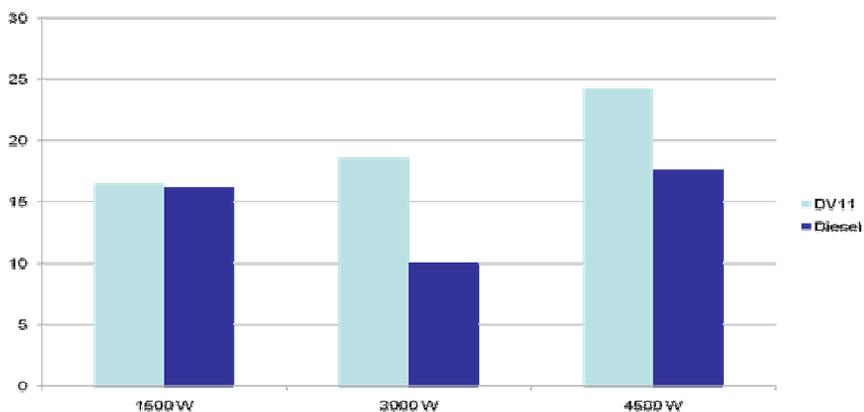


FIG. 4.58 Opacidade do diesel vegetal (DV11) e do óleo diesel comercial.

Apesar de se tratar apenas de um primeiro teste preliminar com 11% (v/v) de produto craqueado, os resultados obtidos indicam um grande potencial para a aplicação de produtos obtidos pelo craqueamento catalítico de óleos vegetais e gorduras animais em substituição parcial ou total ao óleo diesel mineral. Os dados relativos a emissões reportados na literatura são relacionados a testes utilizando biodiesel nos motores. Neste sentido, o controle das emissões dos produtos de craqueamento quando testados em motores tem assumido um papel importante quanto aos estudos recentes.

5. CONCLUSÃO

As reações de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais e gorduras animais utilizando os catalisadores ácidos apresentaram rendimentos elevados, mas os produtos apresentaram elevada acidez. No caso específico do catalisador de ácido fosfórico sobre sílica, observou-se uma significativa redução na acidez dos produtos líquidos quando comparado aos demais catalisadores ácidos utilizados no escopo da tese. Contudo, o emprego dos produtos líquidos da reação com tal catalisador necessitariam passar por etapas de transformação tais como: a utilização de reagentes químicos para separação dos hidrocarbonetos (ácido sulfúrico) ou até mesmo a derivatização dos ácidos graxos livres em outras funções químicas (ésteres). Estas etapas adicionais requeridas para o aproveitamento do produto líquido da reação ocasionariam um ônus adicional ao processo.

A utilização de catalisadores básicos no craqueamento de materiais graxos apresentou resultados muito interessantes, principalmente quanto ao baixo índice de acidez dos produtos líquidos. Estes produtos apresentaram também várias características necessárias para a utilização dos mesmos como biocombustíveis. Dentre os sólidos básicos testados, pode-se destacar os produtos obtidos utilizando o carbonato de cálcio e o carbonato de sódio. Apesar do carbonato de sódio ser mais caro, existe a possibilidade de utilização deste último em vários ciclos de reação, o que aponta para um saldo positivo em termos econômicos e ambientais. (reuso do sódio)

A rota de craqueamento de sabões preparados no laboratório e obtidos comercialmente apresentou também resultados muito promissores quanto a aplicação dos produtos líquidos do craqueamento como biocombustível. Essa proposta de utilização abre perspectivas para novas soluções de aproveitamento de resíduos industriais, incluindo a utilização dos sabões residuais provenientes da etapa de neutralização dos óleos vegetais oriundos das indústrias de refino de óleos vegetais, agregando valor a esse material.

Os testes comparativos com os diferentes reatores serviram para validar o processo, mostrando que é possível se obter o mesmo tipo de produto com o mesmo rendimento em reatores de diferentes escalas e geometrias.

Os resultados do teste motor preliminar com o DV 11 foram muito interessantes confirmando o potencial para utilização do produto líquido craqueado como substituto total ou parcial do óleo diesel mineral.

Sugestões

Neste trabalho foram utilizados vários tipos de carbonatos, contudo foram realizados apenas testes de reutilização do carbonato de sódio. Caberia também estudar a reutilização do carbonato de cálcio na reação de craqueamento, já que seus produtos apresentaram características interessantes.

A utilização da unidade piloto de 2 litros em reações contínuas e/ou com a utilização de um leito fixo após o reator de craqueamento possibilitaria um estudo mais aprofundado do processo de craqueamento, utilizando condições diferentes daquelas utilizadas nesse trabalho de tese. Em particular, a utilização em série de catalisadores ácidos (em leito fixo) para descarboxilação dos ácidos graxos produzidos pelo craqueamento térmico (em reator agitado) seria um estudo muito interessante.

Com relação ao desempenho motor do produto líquido craqueado (diesel vegetal), seria importante complementar o teste preliminar realizado, empregando-se diferentes misturas do produto com óleo diesel mineral, indo até o teste com diesel vegetal puro (DV100). Este estudo multidisciplinar deveria focar tanto os aspectos relacionados ao desempenho mecânico como as emissões de gases geradas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H., WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. **Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004; 209: 29-33
- AGARWAL, A. K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines.** Progress in Energy and Combustion Science 2007;33:233-271.
- AKDENIZ, F., KÜÇÜK, M.M. e DEMIRBAS. **Liquids From Ouve Husk by Using Supercritical Fluid Extraction and Thermochemical Methods.** Energy Edu. Sci. Technol 1998;2:17-22.
- ALENCAR, J.W., ALVES, P.B., e CRAVEIRO, A.A. **Pyrolysis of Tropical Vegetable oils.** J. Agric. Food Chem 1983;31:1268-1270.
- ANJOS., J.R.S, **Estudo da Degradação Catalítica de Óleo Vegetal, Tese de mestrado,** Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1981.
- BAHADUR, N. P., BOOCOOCK, D. G. B., KONAR, S. K. **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties.** Energy & Fuels. 1995;9:248
- BAJPAI, S., SAHOO, P.K., DAS, L.M. **Feasibility of blending karanja vegetable oil in petro-diesel and utilization in a direct injection diesel engine.** Fuel 2009;88:705-711.
- BALAT, M., e BALAT, H. **A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel.** Energy Conversion and Management 2008;49:2727-2741.
- BARNWAL., B.K. e SHARMA., M.P. **Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification.** Bioresource Technology 2005;9: 363-378.
- BESSLER, K.E., RODRIGUES, L.C. **Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita.** Química Nova 2008;31:171-180
- CARRE, S., TAPIN, B., GNEP, N.S., REVEL, R. e MAGNOUX, P. **Model reactions as Probe of the Acid-Base Properties of Aluminas: Nature and Strenght of**

- Active Sites. Correlation with Physicochemical Characterization.** Applied Catalysis A: General 2010; 372:26-33
- CAVALETT., **O.Análise do Ciclo de Vida da Soja**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.
- CHANG, C.C., e WAN, S.W. **China's Motor Fuels from Tung Oil.** Industrial and Engineering Chemistry 1947;39:1543-1548
- CHARUSIRI, W.; YONGCHAREON, W.; VITIDSANT, T. **Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts.** Korean J. Chem. Eng. 2006;;23: 349.
- CORLEY,R.H.V. **How Much Palm Oil Do You Need?** Environmental Science&Policy.2009;12:134-139
- CORMA, A. **Solid Acid Catalysts.** Solid State & Materials Science 1997;2:63-75
- DANDIK, L. AKSOY. H. A. **Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor.** Renewable Energy, 1999;16:1007-1010
- DANDIK, L., AKSOY, H.A. e SENATALAR, A. E. **Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor.** Energy & Fuels 1998;12:1148-1152
- DANDIK, L., e AKSOY, H.A.. **Pyrolysis of used Sunflower Oil in the Presence of Sodium Carbonate by Using Fractionating Pyrolysis Reator.** Fuel Processing Technology 1998;57:81-92.
- DEMIRBAS, A. **Biofuels sources, biofuels policy, biofuels economy and global biofuels projections.** Energy Conversion and Management 2008; 49:2106-906.
- DEMIRBAS, A. **Diesel Fuel from Vegetable Oil via Transesterification and Soap Pyrolysis.** Energy Sources 2002;24:835-841
- DEMIRBAS., A. **Biodiesel from Vegetable Oil Via Transesterification in Supercritical Methanol.** Energy Conversion and Mananger 2002;43:2349-2356.

Disponível em www.basf.com.br [Capturado em outubro de 2009].

Disponível em www.biodieselbr.com [Capturado em outubro de 2009].

Disponível em www.campestre.com.br [Capturado em novembro de 2009].

Disponível em www.embrapa.br [Capturado em novembro de 2009].

Disponível em www.epe.gov.br [Capturado em abril de 2010].

Disponível em www.ibge.gov.br [Capturado em novembro de 2009].

Disponível em www.oilseed.org [Capturado em outubro de 2009].

Disponível em www.planetaorganico.com.br [Capturado em outubro de 2009].

DOLL, K.M., SHARMA, B. K., SUAREZ, P.A.Z e ERHAN, S.Z. **Comparing Biofuels Obtained from Pyrolysis, of Soybean Oil or Soapstock, with Tradicional Soybean Biodiesel: Density, Kinematic Viscosity and Surface Tensions.** Energy & Fuels 2008;22:2061-2066

ESCOBAR, J.C., LORA, E.S., VENTURINI, O.J., YAÑES, E.E., CASTILLO, E.F., ALMAZAN., OSCAR. **Biofuels: Environment, technology and food security.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009;13:1275-1287.

FERNANDEZ., G.M.A, **Acidez de Catalisador Sólido e Craqueamento de Óleo Vegetal**, Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1982.

FORTES, I.C.P. e BAUGH, P.J. **Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (Acrocomia sclerocarpa M) via GC/MS.** J.Braz. Chem. Soc., 1999;10:460-477.

GOMES., M ET AL. **O Brasil dos Agrocombustíveis, Gordura Animal, Dendê, Algodão, Pinhão Manso, Girassol e Canola.** ONG Repórter Brasil, 2009;1-69.

- GONZALEZ., W.A, **Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas do Nb₂O₅ Preparado por Diferentes Métodos**, Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1990.
- GONZALEZ, W.A et al. **Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura**. Brasília. Ministério de Minas e Energia 2008:1-170.
- GUNSTONE, F.D. **High Resolution 13 C-NMR Spectra of Long-chain Acids, Methyl Esters, Glycerol Esters, Wax Esters, Nitriles, Amides, Alcohols and Acetates**. Chem. Phys. Lipids 1993;66:189-193
- HAO, D., SHOU-CI, L., YAN-XI, D., GAO-XIANG, D. **Mechano-activated Surface Modification of Calcium Carbonate in Wet Stirred Mill and it Properties**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007:17:1100 -1104
- HARTMAN, L., e ESTEVES, W. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982;13
- HATTORI, H. **Heterogeneous Basic Catalysis**. Chem. Rev. 1995; 95 :537.
- HIGMAN, E.B., SCHMELTZ, I., HIGMAN, H.C. e CHORTYK,. O.T. **Studies on Thermal Degradation of Naturally Occurring Materials – Products from Pyrolysis of Triglycerides at 400°C**. J. Agr. Food Chem1973; 21:202-204.
- HSU, H.L., OSBURN,J.O., e GROVE,C.S. **Pyrolysis of the Salts of Fatty Calcium Acids**. Industrial and Engineering Chemistry 1950;42:2141-2145
- HU, Y., MA, Y., ZHOU, Y., NIE, F., DUAN, X., PEI, C. **Hen eggwhite mediated stack crystallization of calcium carbonate**. Journal of Crystal Growth 2010:312:831-836
- HUNT, R.L e AULT, B.S. **Spectroscopic influences of ion pairing: Infrared matrix isolation spectra of the M+BF₄ ion pair and its chlorine-fluorine analogs**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 1981:37:63-69
- IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R. e BAKHSHI, N.N. **Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam**. Energy & Fuels 1996;10:1150-1162.

- JÚNIOR., C.L.H., **Transformação Catalítica de Ácidos Graxos em Hidrocarbonetos**, Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1989.
- JUNMING, X ., JIANCHUN, J ., YANJU, LU e JIE, C .**Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean ois**. *Bioresource Technology* 2009; 100, 4867-4870
- KATIKANENI, S.P.R.; ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N.. **Performance of Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts for the Production of Hydrocarbons from Wood-Derived and Vegetable Oils**. *Energy & Fuels* 1995;9:1065.
- KATIKANENI, S.P.R.; ADJAYE, J. D.; BAKHSHI, N. N.. **Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalysts and Steam**. *Energy & Fuels*. 1995;9:599
- KOBAYASHI, K e YAMAGUCHI, F. **Artificial Petroleum from Fish Oils**. *J. Chem. Ind. Japan*, 1921;24:1399-1420
- KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. **Liquid fuels from Messua ferra L. seed oil**. *J. Am. oil Chem. Soc* 1989;66:223- 226.
- LAPPI, H., e ALÉN, R. L. **Production of Vegetable Oil-Based Biofuels- Thermochemical Behavior of Fatty Acid Sodium Salts during Pyrolysis**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009;86:274-280
- LEGODI, M.A., WAAL, D., POTGIETER, J.H., POTGIETER, S.S. **Rapid Determination of CaCO₃ in Mixtures Utilizing FT-IR Spectroscopy**. *Mineral Engineering* 2001;14:1107-1111
- LEHMAN, R.L., GENTRY, JEFFREY., GLUMAC, N.G. **Thermal Stability of Potassium Carbonate Near its Melting Point**. *Thermochemica Acta* 1998;316:1-9
- LEUNG, A. **Pathways for the Catalytic Conversion of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Activated Alumina**. Thesis, Dept. of Chem. Eng., University of Toronto, 1994

- LEUNG, A., BOOCOCK, D.G.B E KONAR, S.K **Pathway for the Catalytic Conversion of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Activated Alumina.** Energy & Fuels, 1998;12:1148-1152
- LI, H., SHEN, B., KABALU.J.C e NCHARE,M. e MOMINOU, NCHARE. **Echancing the Production of Biofuels from Cottonseed Oil by Fixed-Fluidized Bed Catalytic Cracking.** Renewable Energy 2009;34:1033-1039
- LUGSTEIN, A., JENTYS, A., VINEK, H. **Hydroconversion of n-Heptano over Co/Ni containing HZSM-5.** Applied Catalysis A: General 1997;152:93-105
- LUNA, F. e SCHUCHARDT,U. **Modificação de Zeólitas para o Uso em Catálise.** Química Nova 2001;24:885-892
- MA, F., e HANNA, M.A.. **Biodiesel Production: a Review.** Bioresource Technology 1999;70:1-15.
- MA, C., CHANG, Y., YE, W., SHANG, W., WHANG, C. **Supercritical Preparation of Hexagonal γ -Alumina Nanosheets and its Electrocatalytic Properties.** Journal of Colloid and Interface Science 2008;317:148-154
- MAHER, K.D., BRESSLER, D.C. **Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals.** Bioresource Technology 2007;98:2351-2368.
- MAIA, A. S., OSÓRIO, V.K.L. **Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo ELLINGHAM.** Química Nova 2003;26:595-601.
- MAKKI, Y., SATO, K. , A, ISOBE., IWASA, N., FUJITA, S., SHIMOKAWABE, M., TAKEZAWA, N. **Structure of H_3PO_4/SiO_2 Catalysts and Catalytic Performance in the Hydration of Ethene.** Applied Catalysis A: General 1998;170:269-275.
- MARIQUEZ, M.E., LOPEA, T., GOMEZ, R., PICQUART., M., CORTEZ, J.G.H. **Sol-Gel Sílica Modified With Phosphate and Sulfate Ions.** Journal of Non-Crystalline Solids 2004;345:643-646.

- MEHER, L.C., SAGAR, V.D, e NAIK, S.N. **Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review. Renewable and Sustainable. Energy Reviews** 2006;10:248-268.
- MELLO, R. **Como Fazer Sabões e Artigos de Toucador**. São Paulo: Ícone Editora Ltda. Comércio, 1990;49.
- MIRANDA., A.L.G ET AL. **Descrição, Produtividade e Estabilidade da Cultura de Soja IAC-23, Resistente a Insetos**. Bragantia 2003;62:19-27.
- MORENO, E.L. e RAJAGOPAL, K. **Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido**. Química Nova 2009;32:538-542
- MORETTO, R.B.; **Matérias primas: óleos**. In. **Seminário de Emulsões Alimentícias de Baixa Calorias: Inovações e Tendências Mercadológicas**. São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras 1998;1-49
- NA, J.G., YI, B.E.,KIM,J.N., YI,K.B.,PARK,S.Y., PARK, J.H.,KIM,J.N.,KO,C.H. **Hydrocarbon Production from Decarboxylation of Fatty Acid Without Hydrogen**. Catalysis Today 2009
- NAWAR, W.W. **Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing** Journal of Chemical Education 1984;61:299-302.
- NETO, P.R.C., ROSSI, L.F.S., ZAGONEL, G.F., e RAMOS, L.P.. **Produção de Biocombustíveis Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras**. Química Nova 2000;23:1-15.
- NG, W.K., LIM,P.K., LEE, I., e BOEY, P.L. **Dietary Lipid and Palm Oil Source Affects Growth, Fatty Acid Composition and Muscle α -Tocopherol Concentration of African Catfish, Clarias gariepinus** Aquaculture. 2003;215:229:243
- NICKOLOV, Z.S., OZCAN, O., MILLER, J.D. **FTIR Analysis of Water Structure and its Significance in the Flotation of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate Salts**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003;224:231-239

- ONİYAMA, E., WAHLBECK, P.G. **Application of Transpiration Theory to TGA data: Calcium Carbonate and Zinc Chloride.** Thermochimica Acta, 1995;250:41-43
- OOI, Y.S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A., BHATIA, S. **Catalytic Conversion of Palm Oil-Based Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel.** Biomass and Bioenergy 2004;27:477-484
- PARSIEB, P., KOMORNICKI, S., ROKITA, M., REKAS, M. **Structural Properties of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ System Derived from IR and RAMAN Spectroscopy.** Journal of Molecular Structure 2001;596:151-156
- PASTURA., R.N.M, **Degradação de Óleo Vegetal por Catalisadores de Níquel-Molibdênio,** Tese de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 1982.
- PERGHER, S.B.C., OLIVEIRA,L.C.A.,SMANIOTTO,A e PETKOWICZ, D.L **Materiais Magnéticos Baseados em Diferentes Zeólitas para a Remoção de Metais em Água.** Química Nova 2005;28:751-755
- PINES, H. J.A., VESELEY, V.N. E IPATIEFF. J. Am. Chem. Soc. 1955; 77: 6314
- RAKOTTYAY, K., KASZONYI, A., VAJICEK, S. **Oxidation of Amines over Alumina Based Catalysts.** Applied Catalysis A: General 2010; 198:33-41
- REGUERA, F.M., **Avaliação de Catalisadores a Base de Nióbio no Processo de Descarboxilação de Ácidos Carboxílicos.** Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro 2001.
- SADRAMELI, M., e GREEN, A.E.S. **Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007; 78:445-451.
- SANTOS, F.R., FERREIRA, J.C.N., e da COSTA S.R.R.. **Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas.** Química Nova 1998; 21:560-563.

- SCHUCHARDT, U., VARGAS, R.M. e GELBART, G. **Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Alkylguanidines Heterogenized on Different Substituted Polystyrenes.** Journal of Molecular Catalysis A 1996;109:37-44.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1994
- STOICA, G., ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Na-dawsonite derived aluminates for DMC Production by Transesterification of Ethylene Carbonate.** Applied Catalysis A: General 2009;365: 252-260
- STROBEL, R., MACIEJEWSKI, M., PRATSINIS, S.E., BAIKER, A. **Unprecedented Formation of Metastable Monoclinic BaCO₃ Nanoparticles.** Thermochemica Acta 2006;445:23-26
- SCHWAB, A.W, BAGBY, M.O. e FREEDMAN, B. **Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils.** Fuel 1987; 66:1372-1378
- SHARMA, B.K., SUAREZ, P.A.Z., PEREZ, J.M e ERHAN, S.Z. **Oxidations and Low Temperature Properties of Biofuels obtained from Pyrolysis and Alcoholysis of Soybean Oil and their Blends with Petroleum Diesel.** Fuel Processing Technology 2009; 90:1265-1271.
- SUAREZ, P.A.Z., MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., WOLF, C.R. **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica.** Química Nova 2007;30: 667-676.
- SUAREZ, P.A.Z. MOSER, B..R., SHARMA, B. K, E ERHAN,SERVIM. **Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel.** Fuel 2009; 88:1143-1147
- TAI, C.Y., TAY,C., LIU, H. **Synthesis of Submicron Barium Carbonate Using a High-Gravity Technique.** Chemical Engineerig Science 2006;61:7479-7486.
- TROMBETTA, M., ALEJANDRE, A.G., SOLIS, J.R., BUSCA, GUIDO. **An FT-IR of the Reactivity of Hydrocarbons on the Acid Sites of HZSM-5 Zeolite.** Applied Catalysis A: General 2000;198:81-93.

TWAIQ, F. A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA,S. **Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals.***Fuel Processing Technology*, 2004; 85: 1283-1300

TWAIQ, F. A. ZABIDI., N. A. M. e BHATIA S. **Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999;3:, 3230-3237

TWAIQ, F. A. ZABIDI., N. A. M., MOHAMED, A. R. S. B. **Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels.** *Fuel Processing Technology* 2003; 84:105.

VONGHIA, E., BOOCOCK, D.G.B., KONAR, SAMIR, e LEUNG.A. **Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina.** *Energy & Fuels* 1995;9:1090-1096

WU, G., WANG, Y., ZHU, S., WANG, J. **Preparation of Ultrafine Calcium Carbonate Particles with Micropore Dispersion Method.** *Powder Technology* 2007;172:82-88

7. APÊNDICES

7.1 APÊNDICE 1: GRÁFICOS DE TPD-NH₃

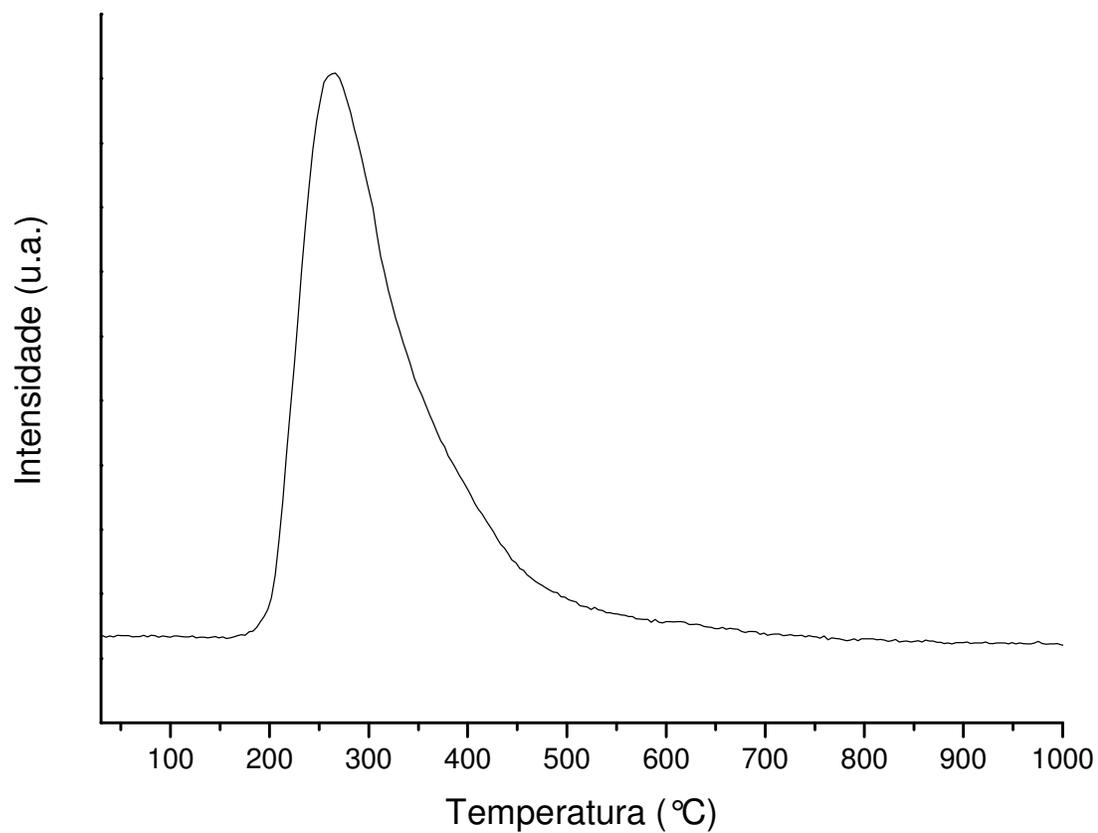


FIG. 7.1 Gráfico de TPD-NH₃ do catalisador 12% H₃PO₄/SiO₂

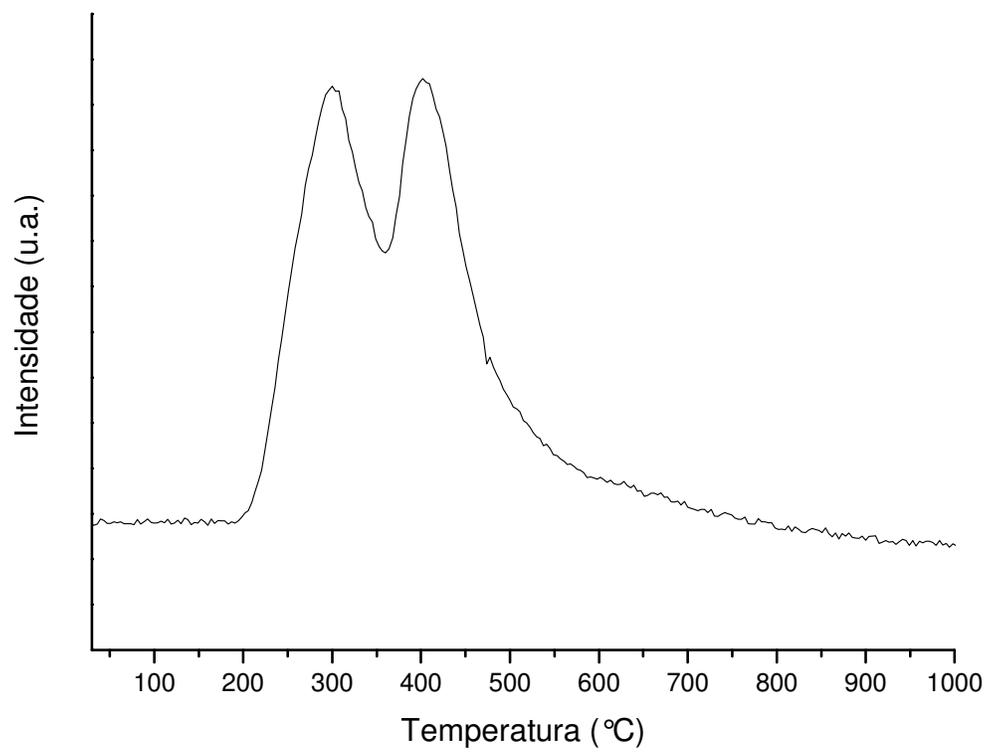


FIG. 7.2 Gráfico de TPD-NH₃ do catalisador 12% H₂SO₄/SiO₂

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)