

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**YARA APARECIDA MELO**

**SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA DESOXIGENAÇÃO DE  
ÓLEOS DE SOJA E MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR DE NÍOBIO  
SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

**BELO HORIZONTE - MG  
2021**

**YARA APARECIDA MELO**

**SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA DESOXIGENAÇÃO DE  
ÓLEOS DE SOJA E MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR DE NIÓBIO  
SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia Márcia Duarte Pasa.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Bastos de Rezende.

BELO HORIZONTE – MG  
2021

M528s      Melo, Yara Aparecida.  
Síntese de bio-hidrocarbonetos via desoxigenação de óleos de soja e macaúba utilizando catalisador de nióbio sobre pressão atmosférica [recurso eletrônico] / Yara Aparecida Melo. - 2021.  
1 recurso online (125f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.  
Coorientador: Daniel Bastos de Rezende.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndice: f. 109-125.  
Bibliografia: f. 98-108.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biocombustíveis – Teses.  
3. Compostos de Nióbio – Teses. 4. Óleos Vegetais – Teses.  
I. Pasa, Vânia Márcia Duarte. II. Rezende, Daniel Bastos de.  
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.  
IV. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

#### **"SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA E MACAÚBA UTILIZANDO CATALISADOR DE NIÓBIO SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA"**

**Yara Aparecida Melo**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

#### **282ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:**



Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Cristina Cren, Coordenador(a) de curso**, em 26/02/2021, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Bastos de Rezende, Servidor(a)**, em 26/02/2021, às 16:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Nunes Costa Corgozinho, Professora do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0578834** e o código CRC **C1D0F4B9**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por até aqui terem me sustentado e guiado.

Aos meus pais, Geralda e Nelson, que nunca mediram esforços para garantir que eu alcançasse meus objetivos e que são meus exemplos de fé e generosidade. Espero em breve, poder retribuir todo apoio e oportunidade que me deram.

Ao meu irmão Gabriel, por todo carinho dedicado, prometo sempre estar ao seu lado.

Ao Jonas, pela paciência, incentivo, força, companheirismo e amor. E à sua família por todo apoio e ajuda.

A todos os meus familiares e amigos que me acompanharam durante esta jornada, pelo carinho e orações.

À minha orientadora, Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa, por ter me acolhido e confiado à oportunidade de aperfeiçoar-me.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Daniel Bastos de Rezende, pelo comprometimento e apoio durante a realização desse trabalho.

Aos colegas e funcionários do LEC/UFMG pela amizade, paciência, análises e compartilhamento de conhecimentos, aprendi muito com vocês! Agradeço em particular à Julia e à Luana pelas imensas contribuições acadêmicas e de vida.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuíram para o meu aprendizado, aos técnicos do Departamento de Química pela realização de análises e de modo geral, à Universidade Federal de Minas Gerais pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros da banca de qualificação e defesa dessa dissertação de mestrado pelas contribuições, críticas e sugestões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo financiamento do desenvolvimento dessa dissertação.

E finalmente, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, estiveram ao meu lado nesta caminhada.

Muito obrigada!

“Acima de tudo, porém, revistam-se do amor, que é o elo perfeito.”  
Colossenses 3:14

## RESUMO

Esta dissertação tem como objetivo a síntese de bio-hidrocarbonetos a partir da desoxigenação de óleos de soja e da polpa de macaúba utilizando nióbio como catalisador, sob pressão atmosférica, para produção de biocombustíveis *drop-in*, os quais são isentos de oxigênio em sua estrutura e considerados os biocombustíveis mais eficientes e demandados por suas características similares às propriedades dos derivados fósseis. Os óleos usados foram caracterizados determinando-se acidez, umidade, composição em ácidos graxos, curva termogravimétrica (TG-DTG) e espectro de infravermelho (ATR-FTIR). O catalisador foi caracterizado por espectrometria de difração de raios-X, análise térmica (TG-DTG), análise de adsorção gasosa de nitrogênio, dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e adsorção de piridina. Os testes catalíticos para o estudo das reações de desoxigenação foram feitos variando-se o tempo (2,5 a 5,0 h), temperatura (250 a 400 °C) e proporção de catalisador (0 a 20 %). Os produtos foram caracterizados usando-se cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e espectroscopia na região do infravermelho médio (ATR-FTIR). Foram determinados os valores de poder calorífico dos produtos mais relevantes, sendo estes 43,32 e 44,62 MJ kg<sup>-1</sup>. Os melhores resultados foram obtidos para o processo empregando-se 20 % em massa de catalisador, temperatura de 350 °C e um tempo reacional de 2,5 horas, em processo batelada com elevados rendimentos (85 %) de bio-hidrocarbonetos, principalmente na faixa de bioquerosene de aviação (59 %), utilizando-se o óleo da polpa de macaúba e de diesel verde (67 %), para o óleo de soja. Testes de reuso do catalisador foram feitos indicando boa estabilidade de até cinco ciclos testados. Esta rota mostrou-se muito promissora para uso industrial devido aos elevados rendimentos em baixo tempo de processamento.

**Palavras-chave:** Biocombustíveis *drop-in*; desoxigenação catalítica; nióbio; óleos vegetais.

## ABSTRACT

This dissertation aims to synthesize bio-hydrocarbons from the deoxygenation of soybean oils and macauba pulp using niobium as a catalyst, under atmospheric pressure, for the production of drop-in biofuels, which are free of oxygen in its structure and considered the most efficient biofuels and demanded for their characteristics similar to the properties of fossil derivatives. The used oils were characterized by determining acidity, humidity, fatty acid composition, thermogravimetric curve (TG-DTG), and infrared spectrum (FTIR-ATR). The catalyst was characterized by X-ray diffraction spectrometry, thermal analysis (TG-DTG), nitrogen gas adsorption analysis, programmed ammonia temperature desorption (TPD-NH<sub>3</sub>), and pyridine adsorption. The catalytic tests for the study of the deoxygenation reactions were made by varying the time (2.5 to 5.0h), temperature (250 to 400 °C), and proportion of catalyst (0 to 20 %). The products were characterized using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and spectroscopy in the medium infrared region (FTIR-ATR). The calorific values of the most relevant products were determined, being 43.32 and 44.62 MJ kg<sup>-1</sup>. The best results were obtained for the process using 20 % by mass of catalyst, temperature of 350 °C and a reaction time of 2.5 hours, in a batch process with high yields (85 %) of bio hydrocarbons, mainly in the range of bio-jet fuel (59 %), using macauba pulp oil and green diesel (67 %), for soybean oil. Catalyst reuse tests were performed indicating good stability of up to five cycles tested. This route proved to be very promising for industrial use due to the high yields in a low processing time.

**Keywords:** Drop-in biofuels; catalytic deoxygenation; niobium; vegetable oils.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Perfil da matriz energética brasileira. ....	21
<b>Figura 2</b> - Evolução da produção brasileira de etanol e biodiesel. ....	22
<b>Figura 3</b> – Principais rotas para a obtenção de biocombustíveis <i>drop-in</i> . ....	30
<b>Figura 4</b> - Mecanismos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos livres..	33
<b>Figura 5</b> - Rotas de reação utilizando o fosfato de nióbio como catalisador....	36
<b>Figura 6</b> - Produtividade média anual de óleo para diferentes matérias-primas. .....	40
<b>Figura 7</b> - Macaúba. a) Palmeiras e cachos b) Corte transversal do fruto.....	41
<b>Figura 8</b> - Vaso do reator.....	51
<b>Figura 9</b> – Arranjo refluxo. a) Montagem utilizada b) Desenho esquemático da montagem (1. Nitrogênio; 2. Fluxímetro; 3. Base/Resistências do reator; 4. Vaso do reator; 5. Agitador magnético; 6. Termopar; 7. Condensador tipo bolas; 8. Resfriador de água; 9. Trap). ....	52
<b>Figura 10</b> – Arranjo destilação reativa. a) Montagem utilizada b) Desenho esquemático da montagem (1. Nitrogênio; 2. Fluxímetro; 3. Base/Resistências do reator; 4. Vaso do reator; 5. Agitador magnético; 6. Termopar; 7. Coluna de Vigrê; 8. Condensador reto; 9. Balão para coleta de compostos condensáveis; 10. Banho de água gelada; 11. Condensador tipo bolas; 12. Resfriador de água; 13. Trap).....	53
<b>Figura 11</b> - Espectro de absorção na região do infravermelho médio para o óleo de soja e para o óleo da polpa da macaúba.....	61
<b>Figura 12</b> - Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de N <sub>2</sub> do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba. ....	66
<b>Figura 13</b> - Difratoograma de raios-X do fosfato de nióbio (NbOPO <sub>4</sub> ).....	67
<b>Figura 14</b> - Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de N <sub>2</sub> do fosfato de nióbio. ....	67
<b>Figura 15</b> - Espectros de absorção na região do infravermelho médio: a) das amostras de catalisador fosfato de nióbio sem piridina adsorvida e do catalisador com piridina adsorvida b) ampliação na região referente às absorções características de adsorção de piridina nos sítios ácidos. ....	69
<b>Figura 16</b> - Perfil de dessorção à temperatura programada de NH <sub>3</sub> para o fosfato de nióbio. ....	70

<b>Figura 17</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> do fosfato de nióbio. ..	71
<b>Figura 18</b> - Diâmetro médio de poros do fosfato de nióbio. ....	71
<b>Figura 19</b> - Espectros na região de infravermelho médio dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo de soja para o arranjo com refluxo. ....	73
<b>Figura 20</b> - Espectros na região de infravermelho médio dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo da polpa da macaúba para o arranjo com refluxo. ....	73
<b>Figura 21</b> - Curvas analíticas que relacionam absorvância em número de onda 1745 cm <sup>-1</sup> e 1710 cm <sup>-1</sup> com concentrações de triglicerídeos (a) e ácidos graxos livres (b), respectivamente. ....	75
<b>Figura 22</b> - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados nos produtos líquidos, obtidos sob refluxo. ....	77
<b>Figura 23</b> - Produtos líquidos: a) Obtido do arranjo com refluxo b) Obtido por destilação reativa. ....	79
<b>Figura 24</b> - Espectros no infravermelho dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo de soja para o arranjo de destilação reativa. ....	80
<b>Figura 25</b> - Espectros na região do infravermelho dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo da polpa de macaúba para o arranjo de destilação reativa. ....	81
<b>Figura 26</b> – Composição dos produtos líquidos, obtidos por destilação reativa. Fonte: Próprio autor. ....	83
<b>Figura 27</b> - Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações do óleo de soja com o catalisador fosfato de nióbio. *Compostos oxigenados. ....	86
<b>Figura 28</b> - Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações do óleo da polpa de macaúba com o catalisador fosfato de nióbio. *Compostos oxigenados. ....	87
<b>Figura 29</b> - Classificação dos compostos oxigenados em subclasses. ....	90
<b>Figura 30</b> - Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações. ....	91
<b>Figura 31</b> - Avaliação do reuso do fosfato de nióbio como catalisador. ....	94

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja e nos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba.....	42
<b>Tabela 2</b> - Condições de síntese dos produtos da desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba, utilizando refluxo.....	54
<b>Tabela 3</b> - Condições de síntese dos produtos da desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba, empregando destilação reativa.....	54
<b>Tabela 4</b> - Perfil graxo dos óleos de soja e da polpa de macaúba.....	62
<b>Tabela 5</b> – Índice de acidez, acidez em porcentagem de ácido oleico e teor de água obtidos para os óleos de soja e da polpa da macaúba. ....	63
<b>Tabela 6</b> - Composição dos produtos sintetizados e conversões de TGL associados a cada reação utilizando arranjo com refluxo. ....	76
<b>Tabela 7</b> - Rendimento mássico de produtos líquidos obtidos a partir das reações de desoxigenação para o arranjo com refluxo.....	78
<b>Tabela 8</b> - Composição dos produtos sintetizados e conversões de Triglicerídeos (TGL) e Ácidos Graxos Livres (AGL) associados as reações utilizando destilação reativa. ....	82
<b>Tabela 9</b> - Rendimento mássico dos produtos condensados obtidos a partir das reações de desoxigenação para o arranjo de destilação reativa.....	85
<b>Tabela 10</b> - Teor de cada classe de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e total de hidrocarbonetos obtidos nos produtos líquidos das reações, de acordo com a análise por GC-MS. ....	88
<b>Tabela 11</b> - Tabela comparativa do poder calorífico superior dos produtos obtidos com os combustíveis de origem fóssil. ....	93

## LISTA DE SIGLAS

- AAO – Acidez em ácido oleico
- AGL – Ácido graxo livre
- ASTM - *American National Standards Institute* (Instituto Nacional de Normas Americanas)
- ATR – *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)
- BET – Método de Brunauer, Emmett e Teller
- BioQAv – Bioquerosene de aviação
- BJH – Método de Barrett, Joyner e Halenda
- BX – Mistura diesel/ biodiesel, onde X representa o percentual de biodiesel em volume
- CG-DIC - Cromatografia a gás com detector de ionização por chama
- CG-EM - Cromatografia a gás acoplada a Espectroscopia de Massas
- COP 21 - 21<sup>a</sup> Conferência das Partes
- DCN – Descarboxilação
- DCX – Descarboxilação
- DTG – Derivada da curva termogravimétrica
- FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- GEE – Gases de efeito estufa
- HC – Hidrocarboneto
- HDO – Hidrodesoxigenação
- HEFA – Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos
- IA – Índice de acidez
- MM – Massa molar
- OPM – Óleo da polpa da macaúba
- OSJ – Óleo de soja
- PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- Proálcool – Programa Nacional do Alcool
- TGA – Análise termogravimétrica
- TGL – Triglicerídeo

## APRESENTAÇÃO

O capítulo 1 desta dissertação é composto por uma breve introdução, contextualizando a área de biocombustíveis e a relevância deste estudo frente ao cenário energético atual. No capítulo 2 estão descritos os objetivos do trabalho, tanto geral, quanto os específicos.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão da literatura, destacando-se o cenário energético vigente, os principais tipos de biocombustíveis veiculares e de aviação existentes, suas rotas de produção e as principais matérias-primas empregadas. Além disso, esse capítulo inclui estudos sobre o uso de materiais derivados do nióbio como catalisadores em reações de conversão de biomassas para a produção de bio-hidrocarbonetos.

No capítulo 4 são apresentadas as configurações adotadas para a produção de biocombustíveis *drop-in*, bem como as metodologias empregadas na caracterização das matérias-primas, do catalisador e dos produtos obtidos através das reações de desoxigenação, os quais são o foco principal dessa dissertação.

No capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais alcançados com o uso de fosfato de nióbio como catalisador para a desoxigenação catalítica do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba, em pressão atmosférica com fluxo de nitrogênio, utilizando duas rotas de conversão distintas, refluxo e destilação reativa.

No capítulo 6 estão descritas as conclusões gerais desta dissertação. E por fim, no capítulo 7 encontram-se as sugestões para trabalhos futuros.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1 PANORAMA ENERGÉTICO .....	20
3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS .....	24
<b>3.2.1 Biocombustíveis Convencionais</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.2 Biocombustíveis <i>drop-in</i></b> .....	<b>27</b>
3.3 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS <i>DROP-IN</i> .....	29
<b>3.3.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos</b> .....	<b>31</b>
3.4 CATALISADORES .....	34
<b>3.4.1 Fosfato de Nióbio</b> .....	<b>35</b>
3.5 ÓLEOS VEGETAIS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS <i>DROP-IN</i> .....	38
<b>3.5.1 Óleos Vegetais</b> .....	<b>38</b>
3.5.1.1 Macaúba.....	40
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>44</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	44
<b>4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (ATR- FTIR)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.2 Perfil graxo</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1.3 Cálculo da massa molar média</b> .....	<b>46</b>
<b>4.1.4 Índice de acidez e acidez expressa em ácido oleico</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.5 Análise termogravimétrica</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1.6 Teor de água</b> .....	<b>48</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO.....	48
<b>4.2.1 Espectrometria de Difração de Raios-X</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2.2 Análise termogravimétrica</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2.3 Adsorção de piridina para a determinação qualitativa de sítios ácidos</b> ....	<b>49</b>
<b>4.2.4 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2.5 Adsorção gasosa de N<sub>2</sub></b> .....	<b>50</b>

4.3 ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA .....	51
4.3.1 Pré-tratamento do catalisador .....	52
4.3.2 Desoxigenação catalítica em sistema com refluxo .....	53
4.3.3 Desoxigenação catalítica por destilação reativa .....	54
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES .....	55
4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio (ATR-FTIR) .....	55
4.4.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) ...	56
4.4.3 Determinação de nióbio lixiviado por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) .....	57
4.4.4 Poder Calorífico Superior (PCS) .....	58
4.5 REUSO DO CATALISADOR E QUANTIFICAÇÃO DE COQUE .....	59
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>60</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	60
5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio .....	60
5.1.2 Perfil graxo e massa molar média .....	61
5.1.3 Índice de acidez, acidez expressa em ácido oleico (% m/m) e teor de água .....	63
5.1.4 Análise termogravimétrica .....	65
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	66
5.2.1 Espectrometria de difração de raios-X .....	66
5.2.2 Análise termogravimétrica .....	67
4.2.3 Adsorção de piridina para a determinação qualitativa de sítios ácidos....	68
5.2.4 Dessorção a temperatura programada de amônia .....	69
5.2.5 Adsorção gasosa de N <sub>2</sub> .....	70
5.3 ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES .....	72
5.3.1 Desoxigenação catalítica em sistema com refluxo .....	72
5.3.2 Desoxigenação catalítica por destilação reativa .....	79
5.3.3 Reuso do catalisador e quantificação de coque .....	93
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>95</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em um cenário mundial marcado pelo declínio das reservas de combustíveis fósseis e por impactos ambientais gerados pelas mudanças climáticas, o setor energético tem voltado seus esforços para a utilização de fontes de energia limpas e sustentáveis. Nesse contexto, o desenvolvimento e utilização de biocombustíveis, em substituição parcial aos derivados fósseis, surgem como uma necessidade para suprir a demanda por energia e reduzir as emissões globais de gases do efeito estufa (GEE) (LIMA et al., 2020; GOUSI et al., 2019; WEI; YANG; WU, 2019).

O biodiesel e o bioetanol são biocombustíveis líquidos consolidados na atualidade, apresentando produção em escala industrial e utilização rotineira no setor de transportes brasileiro. No entanto, esses biocombustíveis apresentam propriedades distintas daquelas observadas para os combustíveis de origem fóssil, visto que contém compostos oxigenados, como álcoois e ésteres, em suas estruturas. Esse fato limita os teores de blendas nos combustíveis fósseis, ou demanda modificações nas estruturas dos motores atuais para utilização desses biocombustíveis em qualquer proporção, o que acontece nos carros denominados como *flex* (AMEEN et al., 2017; OH et al., 2018; REZENDE; PASA, 2017).

Uma nova classe de biocombustíveis, denominados como biocombustíveis *drop-in*, tem ganhado destaque no cenário de combustíveis renováveis. Ao contrário dos biocombustíveis convencionais, citados anteriormente, os biocombustíveis *drop-in* são funcionalmente equivalentes aos seus análogos de origem petroquímica e isentos de compostos oxigenados. O bioquerosene de aviação (BioQAv) e o diesel verde têm se destacado entre os biocombustíveis *drop-in*, como substitutos diretos ao querosene de aviação e ao diesel de petróleo (IHA et al., 2019; KARATZOS et al., 2017; OH et al., 2018).

A desoxigenação catalítica de triglicerídeos e de seus derivados, como os ácidos graxos, presentes em matérias-primas lipídicas, especialmente em óleos vegetais e gorduras animais, consiste em uma das formas de obtenção de diesel verde e de bioquerosene de aviação (BioQAv). Os biocombustíveis líquidos advindos de biomassa, por serem matérias-primas renováveis e em sua maioria, abundantes e com baixo custo de produção, têm apresentado



grande relevância no contexto mundial (ALSULTAN et al., 2017; HONGLOI et al., 2019).

Atualmente, a soja é a principal fonte lipídica para a produção de biocombustíveis no Brasil, o que pode ser justificado pelo cultivo em larga escala dessa oleaginosa, bem como por ela possuir uma cadeia produtiva bem desenvolvida. No entanto, com o crescimento do setor de biocombustíveis, a demanda mundial por óleos está cada vez maior, exigindo, portanto, maior diversificação e chamando a atenção para a importância do emprego de matérias-primas que apresentem alta produtividade e que não sejam utilizadas para a produção de alimentos. A macaúba, uma palmeira nativa do cerrado brasileiro, atende a esses requisitos, além de possuir outras características que lhe conferem sustentabilidade e possibilidade de preço baixo, sendo considerada, portanto, como uma fonte extremamente promissora para a síntese de biocombustíveis (COELHO et al., 2019; COLOMBO et al., 2018; LIEB et al., 2019).

Um dos problemas para a produção de combustíveis *drop-in* é o elevado custo e complexidade do processo de conversão dos triglicerídeos em hidrocarbonetos. Um fator limitante associado ao processo é a exigência de altas pressões de hidrogênio para a ocorrência das reações de hidrodesoxigenação e de *upgrading*. O uso de gás hidrogênio, o qual apresenta custo elevado e características inflamáveis, bem como de pressões elevadas, interfere na sustentabilidade, demandando maiores investimentos (CAPEX) e apresentando custos operacionais altos, dificultando a entrada do processo no mercado (ALSULTAN et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

Além disso, na desoxigenação catalítica, as propriedades dos bio-hidrocarbonetos formados, bem como os processos de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis *drop-in*, são influenciados pelo desempenho dos catalisadores utilizados (SCALDAFERRI, 2019). Normalmente, o uso de catalisadores acrescenta custos elevados ao processo de síntese dos biocombustíveis. Sendo assim, a utilização de materiais de baixo custo e que sejam capazes de promover a desoxigenação e a isomerização simultânea de materiais graxos de forma efetiva deve ser priorizada. Neste trabalho, o fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) foi proposto como catalisador ácido para a conversão do óleo de soja e da polpa de macaúba em bio-hidrocarbonetos devido à eficiência

catalítica, o preço acessível quando comparado com outros catalisadores contendo metais nobres, a possibilidade de recuperação, e, especialmente, a abundância e disponibilidade em nosso país.

A importância dessa dissertação está associada à viabilidade econômica dos biocombustíveis *drop-in* no mercado, por serem de excelente desempenho, os quais precisam apresentar preços competitivos, considerando que os setores de transporte, tanto rodoviário, quanto aeronáutico, não têm interesse nem capacidade de absorver custos superiores aos já praticados para os combustíveis fósseis. Dessa forma, os estudos desenvolvidos nesta dissertação priorizaram matérias-primas renováveis e de grande disponibilidade no Brasil, prezando pela utilização de catalisador abundante e de custo competitivo e por processos independentes de hidrogênio, buscando, dessa forma, rotas de conversão eficientes e mais rentáveis para a produção de bio-hidrocarbonetos.

Trata-se de um grande desafio, uma vez que o uso do hidrogênio a elevadas pressões 50 a 300 bar tem sido amplamente descrito na literatura como rota adequada. Pesquisadores do Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais, têm se dedicado ao desenvolvimento de rotas mais baratas, com baixas pressões iniciais de 10 a 30 bar de H<sub>2</sub>, levando a resultados promissores (SCALDAFERRI; PASA, 2019c; SILVA et al., 2016; SOUSA et al., 2018). Desse modo, a possibilidade de geração “*in situ*” de hidrogênio, com ausência de uso externo de H<sub>2</sub> é aqui investigado através de desoxigenação catalítica, empregando dois arranjos distintos, sistema com refluxo e destilação reativa.

Trata-se de estudo inédito e inovador, com possibilidade de aplicação industrial envolvendo custos operacionais reduzidos e investimentos baixos, além de rendimentos elevados.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar o desenvolvimento do processo de produção de bio-hidrocarbonetos de baixo custo, para geração de biocombustíveis *drop-in*, a partir da desoxigenação catalítica de óleos vegetais de soja e da polpa de macaúba, em condições brandas de operação, utilizado fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) como catalisador.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Caracterizar os óleos de soja e da polpa de macaúba em relação ao perfil graxo e as suas propriedades físico-químicas, visando à utilização dos mesmos como matérias-primas para a obtenção de biocombustíveis;
- II. Avaliar a atividade catalítica, especialmente quantidade de catalisador e reuso, para reações de desoxigenação do fosfato de nióbio comercial ( $\text{NbOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) como catalisador no processo de conversão do óleo de soja e óleo da polpa da macaúba em bio-hidrocarbonetos, em atmosfera de nitrogênio e pressão atmosférica;
- III. Otimizar as condições de reação, em especial, tempo e temperatura, para se obter maior rendimento nos produtos de interesse, considerando as duas configurações em estudo, refluxo e destilação reativa;
- IV. Quantificar e caracterizar os produtos obtidos pelas reações de desoxigenação catalítica.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PANORAMA ENERGÉTICO

Um aumento contínuo no consumo de energia caracteriza tanto o cenário energético mundial, quanto o brasileiro. Em 2018, a demanda de energia aumentou 2,3 % no mundo, maior crescimento anual da última década e as emissões globais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) sofreram uma elevação de 1,7 %, atingindo um limite histórico de 33,1 Gton em 2018 (EIA, 2019). Como decorrência da dependência de combustíveis fósseis, os índices de emissões de gases do efeito estufa (GEE) têm se elevado e esses gases vêm sendo considerados como os principais responsáveis por impactos danosos à saúde humana e pelas mudanças climáticas, especialmente pelo indesejado aquecimento global (LIMA et al., 2020).

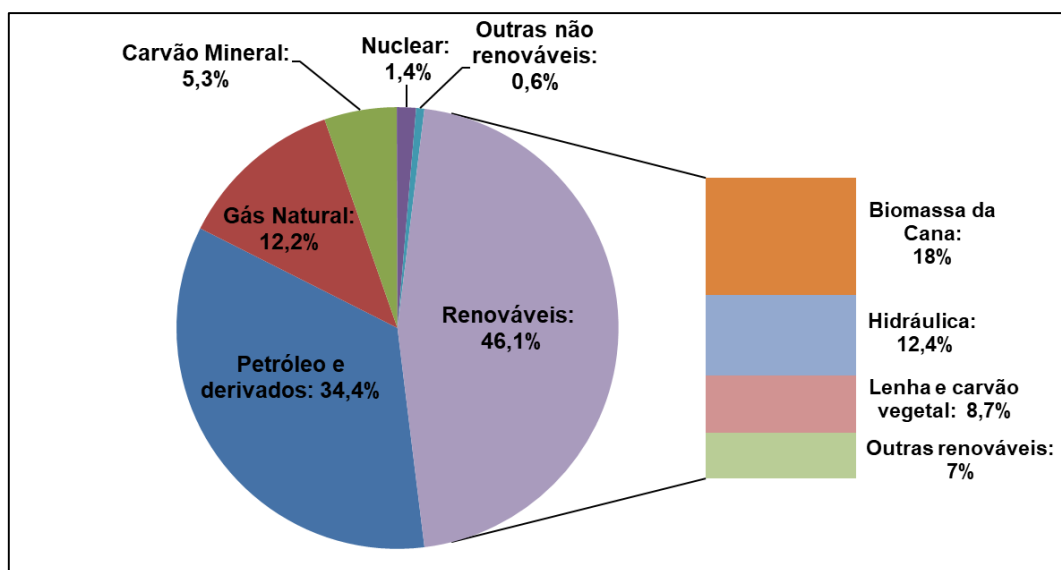
Em contrapartida, estudos de alternativas energéticas mais sustentáveis estão sendo desenvolvidos e o emprego de combustíveis renováveis em substituição aos combustíveis fósseis tem sido considerado a principal alternativa para minimizar esses problemas, visto que permitem o estabelecimento de um ciclo fechado de carbono, reduzindo, assim, as emissões líquidas de GEE (CHERUBINI; STRØMMAN; HERTWICH, 2011; HILLIER et al., 2009).

Com base neste cenário e levando em consideração todos os esforços globais, políticas ambientais têm ganhado espaço e vêm sendo amplamente discutidas, a fim de minimizar as mudanças climáticas e viabilizar alternativas ecologicamente corretas. Deve-se destacar o Acordo de Paris, que foi assinado em 2015, durante a 21ª Conferência das Partes (COP-21) e apresenta como intenção a redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE), para barrar o aquecimento do planeta (BRASIL, 2020a).

Nesse acordo, o Brasil responsabilizou-se por uma meta de redução de 37 % das emissões de GEE até 2025, tendo como base o ano de 2005, almejando ainda, restringir as emissões de carbono em 43 % até 2030. Para tanto, o país assumiu como propósito um salto de 40 % para 45 % na participação das fontes renováveis na matriz energética e uma elevação da contribuição da bioenergia de 16 % para 18 % até o ano de 2030 (BRANCO; BARTHOLOMEU; VETTORAZZI, 2020; BRASIL, 2020a).

Sendo assim, visando efetivar os compromissos estabelecidos no Acordo de Paris, o Brasil criou, através da Lei nº 13.576 de 2017, a Política Nacional de Biocombustíveis, denominada RenovaBio, que tem como finalidade principal fomentar o uso de biocombustíveis na matriz energética nacional, bem como impulsionar a inovação, colaborando de modo a intensificar o desenvolvimento, a competitividade energética e o uso de novas tecnologias relacionadas aos biocombustíveis (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; BRASIL, 2019).

As diferentes fontes de energia na matriz do Brasil encontram-se representadas na Figura 1. A participação atual de energia renovável na matriz energética brasileira (46,1 %) é consideravelmente maior que o percentual dessas fontes na matriz energética mundial, que era de apenas 13,9 % em 2017 (EPE, 2020). Por substituir quase 50 % de energia fóssil por renovável e pelo seu pioneirismo na criação de alternativas para a produção de energias eficientes e sustentáveis do ponto de vista ambiental, o Brasil é reconhecido mundialmente como uma potência energética.



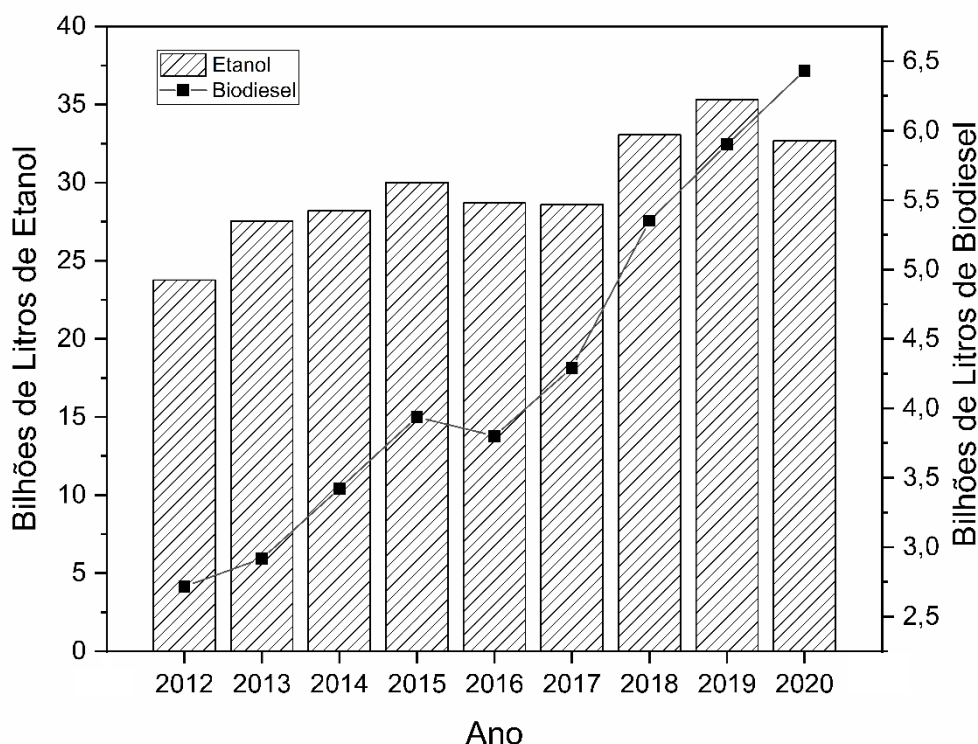
**Figura 1** – Perfil da matriz energética brasileira.  
Fonte: Adaptado de EPE (2020).

Entretanto, se tratando do consumo de energia, o setor de transportes superou, atipicamente, o setor industrial pelos dois últimos anos consecutivos, sendo responsável por 32,7 % do consumo de energia no país em 2019 (EPE, 2020), o qual esteve diretamente ligado ao uso de combustíveis de origem fóssil. O óleo diesel e a gasolina são os combustíveis mais utilizados no

transporte rodoviário brasileiro, enquanto que para o transporte aeronáutico, o querosene de aviação é o mais empregado (SOUSA, 2016).

Considerando agora as fontes renováveis de energia, deve-se salientar, a participação do etanol e do biodiesel, biocombustíveis amplamente utilizados no setor de transporte brasileiro. Analisando ainda a Figura 1, a cana-de-açúcar destaca-se pelos avanços tecnológicos, tanto na fase agrícola quanto na industrial, proporcionando competitividade para o etanol e a bioeletricidade no país (TROMBETA; FILHO, 2017). O biodiesel, por sua vez, preenche um espaço mais tímido nesse cenário, ocupando 23,6 % do setor de “outras renováveis” (EPE, 2020).

A Figura 2 apresenta uma tendência de avanço na produção nacional de biodiesel e etanol nos últimos anos. Um dos principais incentivos governamentais para o uso do etanol no Brasil, teve relação com a implementação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), em 1975, o qual teve como finalidade fomentar técnicas e desenvolver melhorias para as matérias-primas utilizadas no processo de produção de álcool etílico (AGUIAR, 2017; SILVA; MIGOT; SILVA, 2018).



**Figura 2** - Evolução da produção brasileira de etanol e biodiesel.  
Fonte: Adaptado de ANP (2020a).

Em 2019 a fabricação de etanol cresceu 5,9 % em comparação ao ano anterior. Entretanto, em 2020, o volume produzido desse biocombustível apresentou queda de 7,6 % ante 2019, sendo que 68,7 % do total produzido, referem-se ao etanol hidratado (ANP, 2020a). Essa redução na produção de etanol pode ser relacionada ao mix menos alcooleiro adotado pelas usinas brasileiras devido aos efeitos da pandemia de COVID-19 (USDA, 2020).

Por sua vez, a cadeia produtiva do biodiesel recebeu incentivos efetivos apenas em 2005, através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o qual possibilitou a introdução do biodiesel na matriz energética do país, definindo prazos e percentuais de mistura desse biocombustível ao óleo diesel (SILVA; POLLI, 2020). Em 2020, a produção de biodiesel no país cresceu 9,17 % em relação ao ano anterior, o que pode ser relacionado ao percentual de biodiesel adicionado compulsoriamente ao diesel mineral, atingindo 12 % (BRASIL, 2020b).

Apesar da contribuição do etanol e do biodiesel para o aumento de matrizes renováveis no setor de transportes, a utilização desses biocombustíveis encontra-se limitada em baixos teores de blendas nos combustíveis fósseis, demandando modificações estruturais em motores, turbinas, em tanques de armazenamento e dutos de distribuição, visto que apresentam propriedades distintas às observadas para os combustíveis fósseis. Destaca-se também um agravante do biodiesel, pois por ser oxigenado, é higroscópico, tendo tendência de absorver água e degradar a mistura, formando sólidos que também podem advir dos intermediários das reações de transesterificação e de macromoléculas dos óleos como os esteróis glicosídeos ou fosfolipídios (OH et al., 2018). Estes compostos indesejados provavelmente não existirão nos bio-hidrocarbonetos, não oxigenados e produzidos em processos que permitem um *upgrading* do óleo vegetal.

Além disso, outra limitação está no fato dos biocombustíveis oxigenados não serem capazes de atender as normas rígidas estabelecidas para os combustíveis de aviação, especialmente no que diz respeito às propriedades de desempenho a frio (SILVA et al., 2016). Desse modo, visando a redução de emissões de carbono pelo setor da aviação, os bio-hidrocarbonetos aparecem como a única alternativa ao querosene fóssil.

Diante desse contexto, o aperfeiçoamento de tecnologias visando à produção de biocombustíveis *drop-in* faz-se necessário para uma diversificação significativa da matriz energética brasileira, influenciando na busca por misturas com maiores teores e com produtos de maior homogeneidade e estabilidade.

### 3.2 BIOCMBUSTÍVEIS

Os combustíveis líquidos ou gasosos derivados de biomassa, de origem vegetal ou animal, são identificados como biocombustíveis e as principais matérias-primas utilizadas para sua obtenção são a biomassa lignocelulósica, as fontes lipídicas e as fontes de açúcares e amidos (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014; SCALDAFERRI, 2019). Tais combustíveis são empregados principalmente na área de transportes, podendo atuar como substitutos, totais ou parciais, dos combustíveis fósseis, dependendo das suas características físico-químicas (PATTANAIK; MISRA, 2017).

Os principais biocombustíveis existentes na forma gasosa compreendem os gases hidrogênio (bio-hidrogênio), o gás de síntese, o propano ( $C_3H_8$ ) e o metano ( $CH_4$ ), comumente chamado de biogás (AGUIAR, 2017; MONTOYA; DIAZ; ARRIETA, 2018). Os biocombustíveis líquidos mais relevantes na atualidade são o bioetanol e o biodiesel, que já são produzidos e utilizados em larga escala no transporte rodoviário brasileiro (REZENDE; PASA, 2017).

Recentemente, as pesquisas têm se concentrado em uma nova classe de biocombustíveis líquidos, os chamados biocombustíveis *drop-in*, que englobam principalmente o diesel verde e o bioquerosene de aviação (BioQAv), os quais apresentam características similares aos seus equivalentes de origem fóssil (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014).

De um modo geral, as principais vantagens da utilização de biocombustíveis encontram-se relacionadas ao caráter renovável e ciclo fechado de carbono, no qual todo o  $CO_2$  liberado durante a combustão é neutralizado pela sua utilização durante a fotossíntese dos vegetais, equilibrando, portanto, o nível líquido de  $CO_2$  presente na atmosfera (PATTANAIK; MISRA, 2017).

A utilização de biocombustíveis envolve ainda outros aspectos positivos, como a geração de empregos e renda no campo, bem como a sua contribuição para a diversificação da matriz energética, fato esse que reflete diretamente na



redução da instabilidade dos preços dos combustíveis, pois minimiza a dependência do mercado internacional, garantindo segurança energética nos processos de expansão das atividades econômicas do país (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; SCALDAFERRI, 2019; SILVA; POLLI, 2020).

### **3.2.1 Biocombustíveis Convencionais**

O bioetanol e o biodiesel são os biocombustíveis convencionais com maior utilização no setor de transportes em nível global e exercem papel importante na diversificação da matriz energética mundial.

O bioetanol é um combustível de origem renovável alternativo à gasolina que apresenta fórmula molecular  $C_2H_5OH$ , sendo que a fermentação do melaço da cana-de-açúcar é a principal rota de obtenção desse biocombustível no país (SILVA, 2016). O Brasil é o segundo maior produtor mundial de bioetanol, empregando esse produto tanto puro, em sua forma hidratada, quanto misturado à gasolina, em sua forma anidra (ANP, 2020b). Nesse último caso, a adição de etanol à gasolina, proporciona um aumento da octanagem do combustível, podendo ser utilizado em motores com compressão elevada, resultando em um aumento de potência (LORA; VENTURINI, 2012).

O principal produtor de etanol no mundo são os Estados Unidos, entretanto, lá a produção é baseada na fermentação de açúcares do milho. Esta rota já começa a surgir no Brasil, especialmente na região Centro-oeste, onde há abundância desta matéria-prima, entretanto é considerada menos eficiente que a rota de cana (FRANCESCHINI; CAVICHIOLI, 2019; MAFIOLETTI; MARTINS; TURRA, 2011; MILANEZ, et al., 2014).

O biodiesel, por sua vez, é um biocombustível alternativo ao diesel de origem fóssil que pode ser definido quimicamente como uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (ASTM, 2016a). Esse biocombustível é comumente obtido por processos de transesterificação homogênea alcalina de óleos vegetais e/ou de gordura animal, no qual o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol, na presença de catalisador, para a formação de ésteres alifáticos e glicerina (PATTANAIK; MISRA, 2017; SOUSA, 2016).

Apesar do bioetanol e do biodiesel serem utilizados comercialmente no Brasil e suas tecnologias de produção serem dominadas, esses combustíveis

apresentam propriedades distintas em comparação com as matrizes derivadas do petróleo. Esse fato restringe o uso desses biocombustíveis em blends com os combustíveis fósseis, ou demandam alterações nos motores para serem utilizados sozinhos, como nos carros *flexfuel* (OH et al., 2018; SOUSA, 2016).

No Brasil, toda a gasolina comercializada nos postos revendedores contém etanol anidro combustível. Segundo a legislação vigente, Portaria MAPA nº 75/2015, o teor de etanol anidro deve ser de 27 % v/v para gasolina comum e de 25 % para gasolina *premium* (ANP, 2020c). Por sua vez, o percentual mínimo em volume, de biodiesel utilizado em blends em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel), teve um acréscimo de 11 % para 12 % a partir do dia 01 de março de 2020, devendo atingir 15 % até 2023 (BRASIL, 2020b). Entretanto, diante da atual situação de pandemia de COVID-19, medidas de redução temporárias foram tomadas com a finalidade de dar continuidade ao abastecimento nacional. A medida vigente, foi sancionada em 07 de outubro, sinalizando uma redução do percentual de mistura obrigatória do biodiesel ao óleo diesel dos atuais 12 % para 11 % no último bimestre de 2020 (ANP, 2020d).

A presença de compostos oxigenados nos biocombustíveis convencionais, como álcoois e ésteres, acarreta uma série de limitações para o seu uso, visto que aumenta a afinidade dos combustíveis por água. Estudos indicam que o caráter higroscópico do biodiesel puro pode ser até 30 vezes maior em comparação com os combustíveis fósseis (ARGÔLO, 2017). Diante disso, existe uma propensão à corrosão das partes metálicas presentes em tanques de estocagem, motores e oleodutos em razão da elevada acidez gerada pela hidrólise dos ésteres presentes no biodiesel (HASEEB et al., 2011; OH et al., 2018). A presença de água, no caso do biodiesel, pode levar ainda a uma proliferação de micro-organismos nos tanques de armazenamento, degradando o combustível estocado por meio de oxidação e polimerização. Essa degradação do biodiesel favorece a formação de sólidos, gerando assim, custos com trocas prematuras de peças, especialmente de filtros de combustível (SCALDAFERRI, 2019; SOUSA, 2016).

Além disso, a presença de contaminantes como os monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerol livre, esteróis, etc. podem causar danos quando os teores de biodiesel se elevam nas blends com o diesel de petróleo.

Outra possibilidade é a formação de sólidos por oxidação das duplas ligações presentes nos óleos vegetais em presença de umidade, tornando-se mais crítico para maiores teores de biodiesel no BX (abreviatura comumente empregada para indicar a mistura diesel/biodiesel, onde X representa o percentual de biodiesel em volume) (BEZERRA; ANTONIOSI FILHO, 2014; FILHO et al., 2013; TOLENTINO et al., 2014). Os sólidos também podem ser formados pela polimerização ou precipitação dos glicerídeos, esteróis ou produtos de maior massa molar como os produtos de degradação, solúveis no B100 mas insolúveis na blenda BX.

Outro ponto negativo refere-se ao menor poder calorífico apresentado pelo etanol em comparação com a gasolina, resultando em um maior consumo de combustível. Além disso, ressalta-se que, para se utilizarem maiores quantidades de etanol na gasolina, modificações como aumento da taxa de compressão, atraso do ponto de ignição e modificações nos materiais utilizados, precisam ser feitas para que o funcionamento dos motores seja adequado (PEREIRA; PASA, 2005; LORA; VENTURINI, 2012).

Outra limitação considerável dos biocombustíveis convencionais está relacionada ao fato dos mesmos não poderem ser empregados como combustíveis de aviação, os quais são regulamentados por normas rígidas que exigem baixas temperaturas de congelamento e elevado poder calorífico e, principalmente, ausência de oxigênio em suas moléculas. Essas propriedades não são atingidas para biocombustíveis com estrutura distintas dos combustíveis derivados de petróleo, ou seja, há necessidade de que o bioquerosene constitua-se de uma mistura de bio-hidrocarbonetos (OROZCO et al., 2017; SOUSA et al., 2018).

### **3.2.2 Biocombustíveis *drop-in***

Biocombustíveis *drop-in* são hidrocarbonetos líquidos funcionalmente equivalentes aos combustíveis derivados do petróleo (SCALDAFERRI; PASA, 2019a). Essa equivalência funcional pode ser obtida através da comparação das propriedades dos combustíveis em relação a especificações próprias, como o número de carbono, a faixa do ponto de ebulição, ponto de

congelamento e conteúdo de aromáticos, por exemplo (KARATZOS et al., 2017).

Os biocombustíveis *drop-in* não possuem compostos oxigenados em suas composições e devido a isso apresentam miscibilidade em qualquer proporção com os combustíveis fósseis, ao contrário dos biocombustíveis convencionais. Além disso, por apresentarem caráter hidrofóbico, são compatíveis com a infraestrutura de abastecimento e armazenamento existente para os derivados fósseis e podem ser utilizados sem a realização de alterações significativas em motores e turbinas. Essas vantagens proporcionam uma redução do custo necessária para o investimento em novas tecnologias e modificações estruturais, facilitando a inserção desses biocombustíveis na matriz energética mundial (BRUDER et al., 2019; OH et al., 2018; REZENDE; PASA, 2017; SANAHUJA-PAREJO et al., 2018).

Os principais biocombustíveis *drop-in* são o bioquerosene de aviação (BioQAv) e o diesel verde, os quais vêm ganhando cada dia mais destaque como alternativas aos biocombustíveis convencionais.

O bioquerosene de aviação é um biocombustível equivalente ao querosene fóssil, composto principalmente por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos na faixa de C9-C16, incluindo tanto cadeias lineares e ramificadas, bem como compostos cíclicos e aromáticos (SCALDAFERRI; PASA, 2019a; WEI et al., 2019). Com a finalidade de garantir a segurança e a confiabilidade, os combustíveis de aviação apresentam altos requisitos em relação às propriedades químicas e físicas, como uma elevada estabilidade térmica, baixo teor de enxofre, volatilidade adequada, elevado poder calorífico e boas propriedades de fluxo a frio, devendo a temperatura de congelamento ser igual ou menor que -47 °C (ASTM, 2019b; GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; MOLEFE; NKAZI; MUKAYA, 2019; WEI et al., 2019).

A aviação é responsável por cerca de 2 % das emissões globais de carbono a cada ano. Entretanto, segundo a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), esse setor visa alcançar uma redução de 50 % nas emissões líquidas de CO<sub>2</sub> até 2050, em comparação com o nível de 2005 (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; YANG et al., 2019). Diante disso, o uso de BioQAv tem sido considerado como a estratégia mais promissora para que essa meta

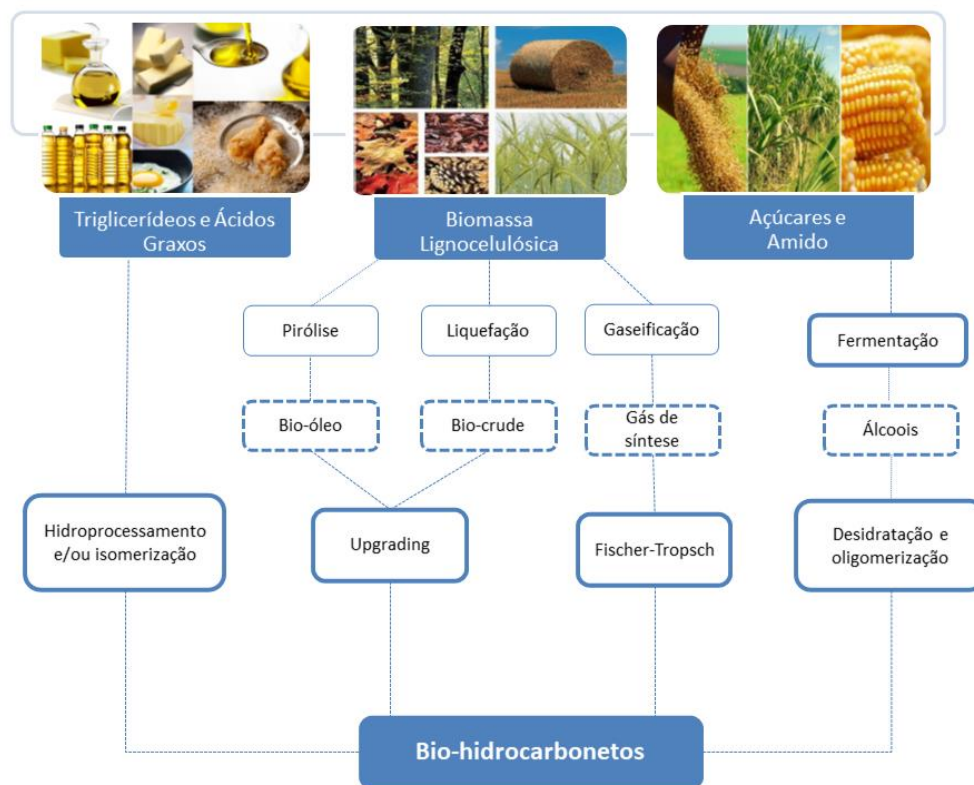
possa ser atingida, reduzindo assim, de forma significativa, as emissões de gases do efeito estufa atribuídas ao setor de aviação.

O diesel verde, por sua vez, é um biocombustível composto por biohidrocarbonetos alifáticos com cadeias de 10 a 25 átomos de carbono, semelhante a faixa de destilação do diesel de petróleo, podendo ser utilizado como uma alternativa ao diesel fóssil (SILVA, 2016; SOUSA, 2016). Por conter um alto número de cetano ( $C_{16}H_{34}$ ), o diesel verde vem apresentando propriedades de fluxo a frio mais desejáveis que seu análogo fóssil, podendo ser considerado um diesel premium (AMEEN et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

As vantagens desses biocombustíveis e os avanços para a inserção dos mesmos no setor de transportes mostram-se bastante promissores. Entretanto, o principal desafio envolvido no desenvolvimento de biocombustíveis *drop-in* encontra-se relacionado à necessidade de obtenção de um biocombustível a um preço competitivo e com elevada escala de produção. Diante disso, a utilização de matérias-primas de baixo custo, com grande disponibilidade regional e obtidas a partir de materiais residuais, degradados ou sem interesse comercial, por exemplo, facilitam a inserção competitiva desses biocombustíveis no mercado. Essas matérias-primas, entretanto, possuem caráter mais desafiador do ponto de vista de tecnologias adequadas de conversão.

### 3.3 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS *DROP-IN*

A tendência atual para a produção de biocombustíveis é a utilização de biomassa como matéria-prima, podendo ser empregado tanto biomassa lignocelulósica, quanto biomassa derivada de amido e açúcar ou ainda as de origem lipídicas, especialmente os óleos vegetais, os quais são o foco desse estudo. Para tanto, diversas tecnologias de conversão de biomassa em biocombustíveis *drop-in* vêm sendo empregadas, como as apresentadas na Figura 3, levando em consideração o tipo de biomassa utilizada e o produto que se deseja obter. Neste sentido, destacam-se o processo *Fischer-Tropsch* e a desoxigenação catalítica (MOLEFE; NKAZI; MUKAYA, 2019; SILVA, 2016; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).



**Figura 3** – Principais rotas para a obtenção de biocombustíveis *drop-in*.  
 Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ-ANTONIO et al. (2017) e SCALDAFERRI (2019).

Dentre as principais rotas de produção de bio-hidrocarbonetos através da conversão de biomassa lignocelulósica estão: a) o Processo de *Fischer-Tropsch*, no qual, inicialmente, a biomassa é convertida através de gaseificação em um combustível gasoso, gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), o qual serve como precursor dos hidrocarbonetos obtidos pelas reações de *Fischer-Tropsch* com auxílio de catalisadores metálicos; b) a pirólise, que consiste na degradação térmica de materiais lignocelulósicos na ausência de oxigênio ou em quantidades limitadas deste, gerando além de produtos gasosos e sólidos, produtos líquidos (bio-óleo), o qual após etapas subsequentes pode ser convertido em hidrocarbonetos. c) a liquefação, na qual biomassa é convertida em produtos líquidos, em temperaturas moderadas e elevadas pressões na presença de água ou solvente orgânico, exigindo também etapa posterior de *upgrading* para a conversão dos produtos oxigenados em hidrocarbonetos (AKALIN et al., 2019; CAI et al., 2018; DONGIL, 2019). Já para a conversão de matérias-primas baseadas em açúcares, a principal via compreende a fermentação dos açúcares, resultando na produção de álcool, o qual pode ser

convertido em hidrocarbonetos através de reações de desidratação e oligomerização (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017; MOLEFE; NKAZI; MUKAYA, 2019; SCALDAFERRI, 2019; YANG et al., 2019).

A produção de biocombustíveis *drop-in* envolvendo a conversão em bio-hidrocarbonetos, de matérias-primas lipídicas como os óleos vegetais, as gorduras animais e as algas, é facilitada pois esses materiais apresentam baixo conteúdo de oxigênio e elevada proporção de hidrogênio para carbono (H/C) (AMEEN et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019a). O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) é o processo de conversão para óleos vegetais homologado pela ASTM D7566 que permite a utilização do produto obtido como BioQAv comercial (ASTM, 2019b).

### **3.3.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos**

O processo HEFA para a obtenção de biocombustíveis *drop-in*, envolve especialmente reações de desoxigenação de óleos e gorduras, na presença de catalisador, a elevadas temperaturas (variando entre 250 a 450°C) e alta pressão de hidrogênio (entre 50 a 300 bar) (PATTANAIK; MISRA, 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

Esse processo pode ser realizado em estruturas destinadas apenas para esse fim. Entretanto, normalmente são empregadas as já existentes nas refinarias, pois o hidroprocessamento é um conjunto de processos realizados durante o refino do petróleo. Além disso, existe uma grande dependência da indústria petroquímica, pois, geralmente, é ela quem fornece as elevadas pressões de hidrogênio necessárias para esse tipo de processo (SCALDAFERRI; PASA, 2019a; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017; XIAO et al., 2018).

O processo de desoxigenação é requerido tanto para a obtenção de diesel verde, quanto de bioquerosene de aviação. Entretanto, para esse último, uma etapa adicional é necessária, envolvendo reações de craqueamento e isomerização, que no BioQAv, são empregadas para se atingir a faixa de destilação de seu análogo fóssil e para adequar o biocombustível às rígidas especificações de desempenho, visto que a isomerização converte hidrocarbonetos lineares em espécies ramificadas e/ou cíclicas, as quais

apresentam menor temperatura de congelamento (SCALDAFERRI; PASA, 2019c; SILVA et al., 2016; SOUSA et al., 2018).

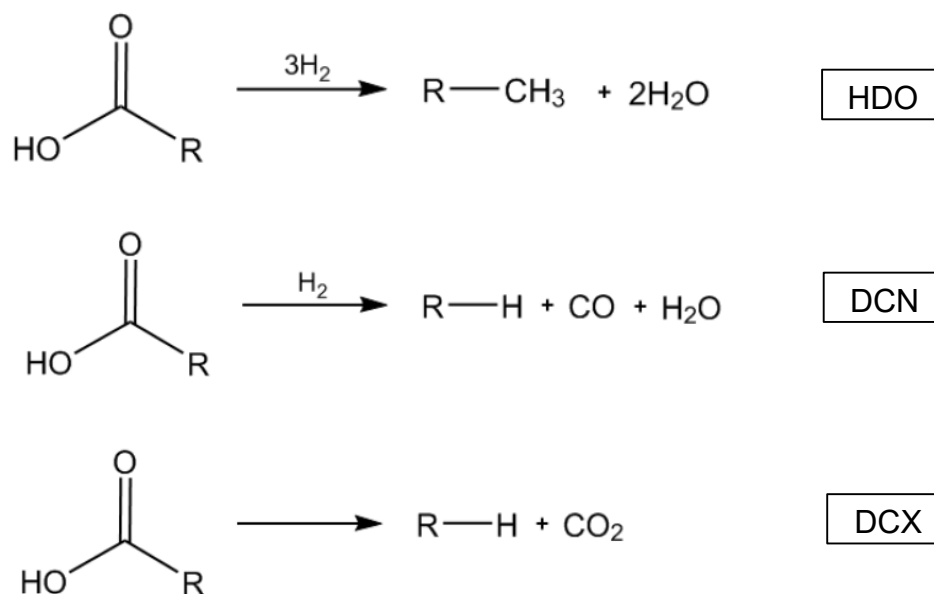
Os óleos e gorduras, sejam eles de origem vegetal ou animal, são compostos majoritariamente por triglicerídeos. No início do processo HEFA, a decomposição desses triglicerídeos pode ocorrer por três vias distintas,  $\beta$ -eliminação; transferência de H- $\gamma$ ; ou por desoxigenação direta. A eliminação de H- $\beta$  é a via mais comum em reações com atmosfera de H<sub>2</sub> e, através dela, três moléculas de ácidos graxos livres e um propano são formados a cada molécula de triglicerídeo processada. A transferência de H- $\gamma$ , por sua vez, é relatada apenas em decomposições térmicas que ocorrem a temperaturas iguais ou superiores a 450 °C, enquanto que a desoxigenação direta, sem a formação intermediária de ácidos graxos, foi mencionada exclusivamente para reações que utilizam NiMoS<sub>2</sub> (dissulfeto de níquel e molibdênio) como catalisador (CHOUDHARY; PHILLIPS, 2011; GOSSELINK et al., 2013; SOUSA et al., 2018).

Levando em consideração a eliminação H- $\beta$ , a próxima etapa do processo HEFA, consiste na desoxigenação catalítica dos ácidos graxos livres formados. Essa desoxigenação pode ser definida como a remoção de átomos de oxigênio na forma de água e/ou de óxidos de carbono, podendo ocorrer por hidrodesoxigenação (HDO), descarbonilação (DCN) e descarboxilação (DCX)(HONGLOI et al., 2019). Os três mecanismos possíveis para a desoxigenação catalítica encontram-se esquematizados na Figura 4.

A desoxigenação da molécula de ácido graxo livre por HDO ocorre pela remoção do oxigênio na forma de duas moléculas de água a partir de uma sequência de hidrogenações. Através da DCN, o oxigênio é removido devido a hidrogenação do grupo hidroxila, através da eliminação de uma molécula de água, seguida da eliminação do grupo carbonila pela formação de uma molécula de monóxido de carbono. Já pela DCX, CO<sub>2</sub> é formado, eliminando ao mesmo tempo dois átomos de oxigênio da molécula de ácido graxo livre. A HDO forma alcanos com o mesmo número de carbonos do ácido graxo livre original, enquanto que a DCN e a DCX originam alcanos com um átomo de carbono a menos que os ácidos graxos livres de partida. Do ponto de vista econômico, a DCX e a DCN são mais atraentes, pois, necessitam de nenhuma



(DCX), ou pouca (DCN) quantidade de H<sub>2</sub> em comparação com o processo HDO (AMEEN et al., 2017; PATTANAIK; MISRA, 2017; SOUSA et al., 2018). O tipo de mecanismo de desoxigenação predominante depende diretamente das condições de operação e do catalisador empregado. Sendo assim, o tipo do catalisador influencia de forma direta na composição e nas propriedades dos produtos formados (LI et al., 2018).



**Figura 4** - Mecanismos de desoxigenação catalítica de ácidos graxos livres.  
 Fonte: Adaptado de (AMEEN et al., 2017).

A produção de biocombustíveis *drop-in* através do processo HEFA apresenta como limitação a exigência de altas pressões de hidrogênio para a ocorrência das reações. Diante disso, alguns autores têm estudado processos de desoxigenações nos quais pressões menores são empregadas e gás nitrogênio é utilizado no lugar de H<sub>2</sub>. Essas mudanças, garantem maior sustentabilidade, redução de custos, necessidade de menos investimentos estruturais, facilidade de projeto e maior segurança aos processos de conversão (ALSULTAN et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019a). Entretanto, o uso do hidrogênio será sempre necessário devido à necessidade de hidrogenar os hidrocarbonetos, conferindo a estes uma maior estabilidade térmica.

### 3.4 CATALISADORES

Diversos catalisadores são empregados nos processos de desoxigenação e no *upgrading* de bio-óleos, podendo influenciar de forma direta na composição e nas propriedades dos produtos obtidos. Na maioria das reações de desoxigenação, catalisadores à base de metais costumam ser mais eficientes, enquanto que as reações de craqueamento, isomerização e ciclização, são favorecidas pela presença de catalisadores ácidos (LI et al., 2018; WANG et al., 2014).

De acordo com a literatura, os principais catalisadores empregados nas reações de desoxigenação são os metais sulfonados, os metais nobres (Pd, Pt, Ru e Rh) e os catalisadores bimetálicos. Além disso, metais como níquel, cobalto, molibdênio e tungstênio suportados em materiais porosos como zeólitas, óxidos, aluminas e carvões são frequentemente utilizados nos processos de desoxigenação (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; LI et al., 2018; PATTANAIK; MISRA, 2017).

Os metais sulfonados, apesar de apresentarem boa atividade catalítica, não são bem aceitos do ponto de vista ambiental, visto que podem ocasionar a contaminação dos produtos com enxofre, devido à lixiviação do catalisador, resultando em emissões de óxido de enxofre. O uso de metais nobres, por sua vez, são os mais promissores para os processos HEFA e de pirólise, apresentando grande eficiência, mesmo quando poucas quantidades são empregadas. Entretanto, o elevado custo é uma limitação para o uso em larga escala desses materiais como catalisadores. Sendo assim, a utilização de metais não sulfonados e não nobres, como o níquel e o cobalto, por exemplo, surge como uma alternativa mais viável, visto que esses metais podem apresentar atividades catalíticas desejáveis dependendo das condições operacionais empregadas (ALSULTAN et al., 2017; ARUN; SHARMA; DALAI, 2015; LI et al., 2018; PATTANAIK; MISRA, 2017).

Outra categoria de materiais que vêm ganhando espaço nas pesquisas de catálise heterogênea e que têm sido empregados como catalisadores ácidos em reações de desoxigenação, desidratação, hidratação, craqueamento e isomerização, por exemplo, são os materiais contendo nióbio. Esses materiais envolvem cinco classes principais de compostos, óxidos, carbetos, sulfetos,

nitretos e fosfatos (LOPES et al., 2014; SOUSA, 2016). O fosfato de nióbio será o foco nesse trabalho.

### 3.4.1 Fosfato de Nióbio

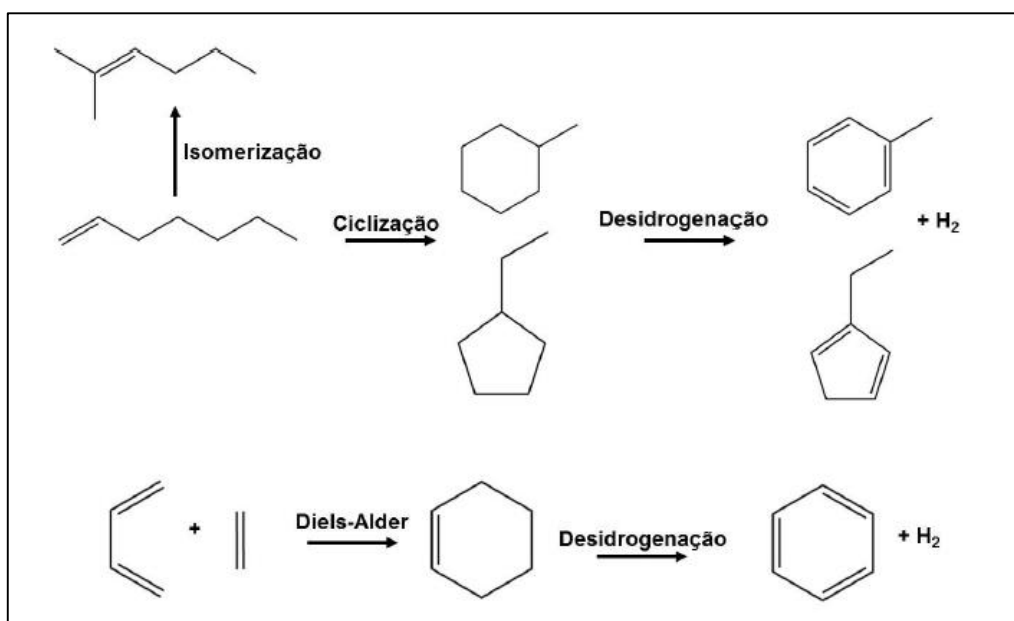
O nióbio (Nb) é um metal conhecido pelas suas propriedades de resistência quando submetido a alta temperatura e a corrosão, sendo por isso, amplamente utilizado pelas indústrias aeroespacial, bélica e nuclear, especialmente na fabricação de turbinas de aviões, automóveis, oleodutos e gasodutos, bem como materiais eletrônicos (MELO, 2017).

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, sendo responsável por cerca de 93 % da produção mundial e detendo 98,2 % das reservas mundiais desse minério em seu território. As reservas de nióbio no país encontram-se distribuídas do seguinte modo: 75 % em Minas Gerais, nos municípios de Araxá e Tapira, onde são extraídos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), empresa líder do mercado de nióbio; 21 % no estado do Amazonas e 4 % em Goiás. A extração do nióbio pela CBMM ocorre através do mineral pirocloro  $(\text{Na}_3\text{Ca})_2(\text{Nb},\text{Ti})(\text{O},\text{F})_7$ , de modo a obter, com elevada pureza, o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ). Em outras regiões do país, o nióbio é extraído de outros minerais como a columbita e a tantalita (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018; DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015).

O fosfato de nióbio pode apresentar estrutura tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, além disso, este composto pode existir na forma hidratada ( $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) exibindo, neste caso, estruturas lamelares nas quais octaedros distorcidos de  $\text{NbO}_6$  estão conectados a planos equatoriais por tetraedros de  $\text{PO}_4$ . O fosfato de nióbio apresenta características desejáveis para atividades catalíticas, especialmente por possuir alta força ácida, apresentando sítios ácidos de Brønsted e Lewis, tolerância à água e estabilidade térmica (LOPES et al., 2014; RADE et al., 2019; SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

A característica ácida do fosfato de nióbio, relacionada à presença de sítios de Lewis e Brønsted na estrutura do catalisador, promovem, principalmente, reações de craqueamento catalítico e isomerização (SCALDAFERRI, 2019). Desse modo, através do craqueamento das cadeias alifáticas dos ácidos

graxos, bem como dos triglicerídeos, é possível se obter alcanos e olefinas de cadeias curtas. Já através das reações de isomerização, obtém-se alcanos ramificados e compostos cíclicos, oriundos da ciclização de olefinas ou via reação de Diels-Alder (GOSSELINK et al., 2013; SCALDAFERRI, 2019; SHIMADA et al., 2017; SOUSA et al., 2018). Além disso, outra característica peculiar do fosfato de nióbio, está relacionada ao fato deste conduzir de forma efetiva reações de oxidação, gerando  $H_2$  *in situ*, através da formação de compostos aromáticos por meio de desidrogenação (oxidação) de compostos cíclicos saturados, advindos da isomerização (SCALDAFERRI, 2019; XIAO et al., 2018). O esquema para as rotas de reação, ilustrando a formação de isoalcanos, de compostos cíclicos e aromáticos empregando o fosfato de nióbio como catalisador encontra-se representado na Figura 5.



**Figura 5** - Rotas de reação utilizando o fosfato de nióbio como catalisador.  
 Fonte: Scaldaferrri (2019).

Em contrapartida, catalisadores ácidos apresentam uma propensão à formação de coque sobre o catalisador, devido às reações de polimerização de compostos insaturados. Essa é uma característica indesejável do fosfato de nióbio, visto que a deposição do coque sobre o catalisador acaba por promover a sua desativação. Nesse caso, a utilização de catalisadores a base de metais básicos em reações de desoxigenação, resulta em menor formação de coque do que quando metais ácidos são empregados (ALSULTAN et al., 2017; PRIMO; GARCIA, 2014; SCALDAFERRI, 2019; VANDICHEL et al., 2010).

A potencialidade dos catalisadores à base de nióbio para a conversão de biomassa e seus derivados em biocombustíveis encontra-se expressa em alguns estudos. Scaldaferrri e Pasa (2019) relataram a obtenção de biocombustíveis *drop-in* a partir do óleo de soja empregando fosfato de nióbio como catalisador. Bioquerosene de aviação foi o principal produto produzido, apresentando rendimentos na faixa de 62 % em reação conduzida atmosfera de H<sub>2</sub> (SCALDAFERRI; PASA, 2019c). O rendimento foi de 58 % em atmosfera de N<sub>2</sub> (SCALDAFERRI; PASA, 2019a), sob condições reacionais de temperatura variando entre 300 e 350°C e pressões iniciais de 10 bar em reator batelada tipo Parr.

Reguera et al. (2004) propuseram o uso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NbOPO<sub>4</sub> como catalisadores para a produção de combustíveis líquidos a partir de pirólise catalítica do ácido oleico. Pressões entre 1 e 10 bar de nitrogênio e temperaturas de 350°C foram empregadas em reator contínuo. Combustíveis líquidos foram obtidos com rendimentos de até 32 % para o óxido e de 82 % para o fosfato de nióbio (REGUERA et al., 2004).

Carvalho et al. (2018) avaliaram o desempenho de alguns compostos derivados do nióbio (NbCl<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>·xH<sub>2</sub>O, NbPO<sub>4</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na produção de biocombustíveis através de reações de transesterificação do óleo de soja com metanol. Os maiores rendimentos de conversão (41 %) foram apresentados para o NbCl<sub>5</sub> como catalisador (CARVALHO; BREGADIOLLI; FILHO, 2018).

Além disso, Rade et al. (2019) investigaram o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades do fosfato de nióbio e o desempenho desses catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico. Nesse trabalho, amostras de fosfato de nióbio foram calcinadas em diferentes temperaturas (300, 350, 400, 450, 500 e 600 °C). Os resultados demonstraram que o fosfato de nióbio apresenta melhores propriedades para a esterificação quando calcinado a 300°C, exibindo maior área superficial, acidez e estabilidade térmica (RADE et al., 2019).

Apesar dos trabalhos acima, o número de estudos com este catalisador é bastante reduzido, em especial para a produção de bio-hidrocarbonetos, o que confere maior relevância ao trabalho desenvolvido nesta dissertação.

### 3.5 ÓLEOS VEGETAIS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS *DROP-IN*

O Brasil, por possuir grande extensão territorial, conta com uma gama enorme de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biocombustíveis, entre as quais se destacam as oleaginosas como a soja, a macaúba, o girassol, a mamona, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti e a palma (dendê), por exemplo, além de matérias-primas de origem animal como a gordura de frango, de suínos e o sebo bovino. Óleos e gorduras residuais, obtidos de vísceras de peixes e empregados na fritura de alimentos, bem como microalgas, também têm sido propostos como fontes lipídicas para a produção de biocombustíveis (RAMOS et al., 2017; SCALDAFERRI; PASA, 2019b).

Para garantir a viabilidade econômica do processo produtivo, é necessário que as matérias-primas utilizadas apresentem baixo custo e disponibilidade regional elevada, evitando a utilização de insumos que podem ser empregados pela indústria alimentícia. Diante disso, óleos não comestíveis como os provenientes da macaúba, da camelina e do licuri, ganham destaque como matérias-primas promissoras para a síntese de biocombustíveis (SCALDAFERRI; PASA, 2019b; SILVA, 2016; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

#### 3.5.1 Óleos Vegetais

Oleaginosas é o nome dado às plantas que contêm elevado teor de óleo, seja em seus grãos ou em seus frutos. Quando comparadas a outras fontes naturais de obtenção de óleo, as oleaginosas apresentam como vantagens o fato de serem abundantes, renováveis e inesgotáveis, desde que processadas racionalmente. Diante disso, os óleos de origem vegetal são uma alternativa proeminente à utilização dos derivados fósseis, atuando como matérias-primas com potencial para suprir a produção de biocombustíveis *drop-in* como o diesel verde e o bioquerosene de aviação ( MONCADA, 2016; SCALDAFERRI, 2019).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos (ou triacilglicerídeos), que estruturalmente estão conformados por uma molécula de glicerol unida através de ligação éster a três ácidos graxos. Além disso,

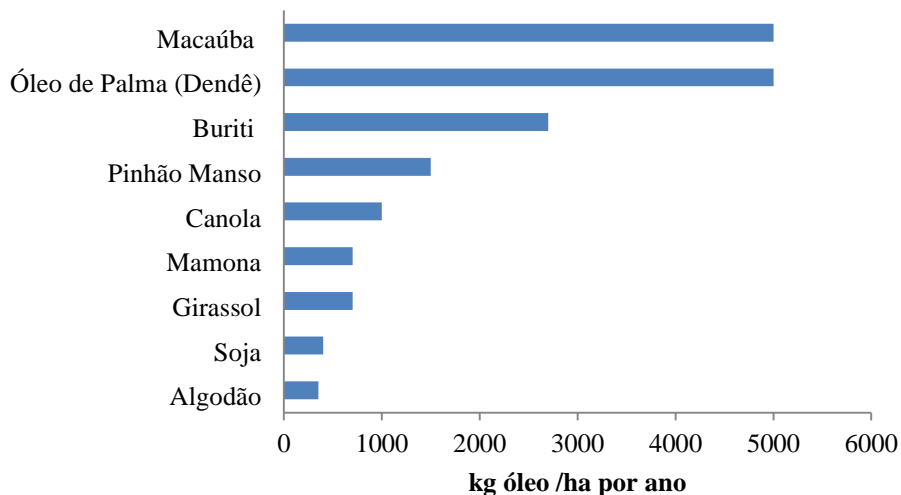
monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres, entre outros componentes, também são encontrados, como constituintes minoritários dos óleos vegetais (RUDNICK, 2013; VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

Os ácidos graxos por sua vez são ácidos orgânicos lineares compostos por hidrocarbonetos com um grupo carboxila terminal. Eles diferem entre si pela variação no número de carbonos, bem como pela presença ou não de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica. Os triglicerídeos dos óleos vegetais são compostos principalmente por ácidos graxos insaturados, que conferem ao óleo um menor ponto de fusão, garantindo assim, que o mesmo esteja líquido em condições ambientes, mas reduzindo a sua estabilidade à oxidação. (MONCADA, 2016; RAMALHO; SUAREZ, 2013; RAMOS et al., 2017).

No Brasil, aproximadamente 90 % do óleo produzido advém da cultura da soja, a qual possui uma cadeia produtiva bem estabelecida e de grande destaque no agronegócio do país. O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo, fonte de proteína, e atualmente, é um dos óleos vegetais mais produzidos no mundo (MITTAINE, 2018; RAMOS et al., 2017).

Em relação à aplicabilidade do óleo de soja como matéria-prima para o setor bioenergético, a principal desvantagem está no fato desse óleo apresentar finalidades alimentícias. Além disso, a quantidade de óleo possível de ser extraída é um fator determinante para a viabilidade da matéria-prima, uma vez que influencia diretamente na extensão de área a ser plantada e no custo de produção. Diante disso e observando os dados da Figura 6, pode-se dizer que a produtividade de óleo de soja é muito baixa em comparação com outras culturas, em especial as palmeiras, exigindo assim, grandes plantios para atender ao setor bioenergético. Mesmo diante dessas limitações, a elevada disponibilidade, o cultivo em larga escala e por ser uma tecnologia agrícola já bem desenvolvida, tornam a soja a principal fonte de óleo para a produção de biocombustíveis no Brasil atualmente (COLOMBO, 2017).

Ressalta-se que grande parte da produção brasileira de soja é exportada para a China na forma de grãos (JÚNIOR, 2019), não havendo grande disponibilidade do óleo propriamente dito no Brasil, o que ficou evidente durante a pandemia de COVID-19 em que o preço do óleo foi duplicado por pressões do mercado internacional e/ou variação cambial.



**Figura 6** - Produtividade média anual de óleo para diferentes matérias-primas.  
Fonte: Adaptado de SILVA (2016).

Portanto, o uso do óleo de soja para a produção de bioquerosene ou diesel verde requer um redesenho deste cenário ou expansão dessa cultura. Neste caso, o plantio de oleaginosas de maior produtividade como as palmáceas, parece ser mais adequado. Nesse contexto, matérias-primas que apresentam alta produtividade e que não são utilizadas na produção de alimentos como a macaúba por exemplo, é uma alternativa mais viável para a indústria de biocombustíveis (SILVA et al., 2016). A palma (dendê), embora tenha também grande produtividade, é uma cultura mais exigente de clima e solo, ao contrário da macaúba (COLOMBO et al., 2018).

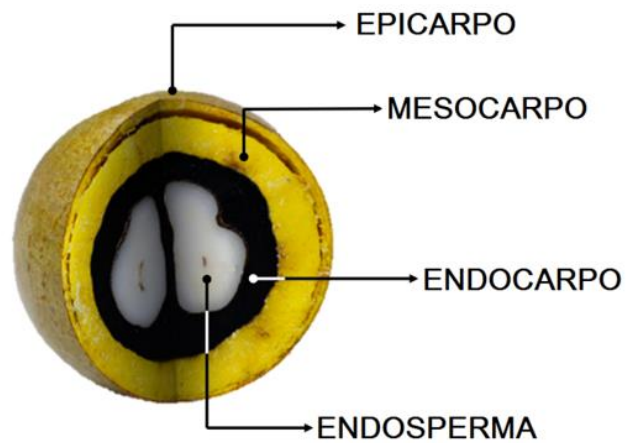
### 3.5.1.1 Macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), é uma palmeira tropical nativa da América do Sul, sendo a palmácea de maior dispersão no Brasil, onde as maiores concentrações estão localizadas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo espalhadas principalmente pelas regiões de cerrado. A palmeira da macaúba, Figura 7-a, apresenta característica arborescente e espinhosa, podendo atingir cerca de 20 m de altura. Os frutos da macaúba se distribuem em cachos e apresentam configuração esférica de 2,5 a 5 cm de diâmetro, Figura 7-b, sendo compostos por mesocarpo fibroso e endosperma rico em óleo, enquanto que o epicarpo e o endocarpo são compostos lignocelulósicos (CARDOSO et al., 2017; CÉSAR et al., 2015; COELHO et al., 2019; LIEB et al., 2019; RENCORET et al., 2018).





(a)



(b)

**Figura 7** - Macaúba. a) Palmeiras e cachos b) Corte transversal do fruto.  
Fonte: a) JUNQUEIRA (2014) b) Adaptado de MONCADA (2016).

A macaúba tem atraído grande interesse como possibilidade de uso para a produção de biocombustíveis, sendo considerada uma cultura energética promissora devido ao alto teor de óleo que pode ser extraído de seus frutos, podendo produzir até 40.000 kg de fruto por hectare plantado, o que equivale a 6000 kg/há/ano de óleo (CÉSAR et al., 2015; COELHO et al., 2019; PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019). Isso ocorre porque o espaçamento requerido entre as árvores é pequeno, podendo haver um maior adensamento (CARDOSO et al., 2017; PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019).

Além disso, outras vantagens da utilização da macaúba encontram-se, primeiramente, no fato dessa palmeira atuar como alternativa para o reflorestamento e recuperação de áreas degradadas, visto que possui capacidade de melhorar a qualidade dos solos, reduzindo a ocorrência de doenças e pragas, e também na possibilidade existente de integrar o cultivo da macaúba com sistemas agropecuários ou com outros tipos de lavoura, eliminando, assim, um dos principais dilemas relacionados a produção de biocombustíveis, que é o uso de terras agricultáveis para alimentos (CARDOSO et al., 2017; PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019; RENCORET et al., 2018).

A viabilidade da macaúba também encontra-se relacionada como o uso integral do fruto, que além de ser utilizado para a produção de biocombustíveis (óleo da polpa), também é comumente empregado na alimentação animal (torta) e na indústria de cosméticos e farmacêutica (óleo da amêndoa). Os resíduos gerados no processamento dos frutos também são utilizados para a obtenção de outros produtos com maior valor comercial, como para a produção de carvão vegetal e de briquetes, ambos materiais de alta densidade energética (CARDOSO et al., 2017; RENCORET et al., 2018).

Na macaúba, o óleo pode ser extraído tanto da polpa, quanto da amêndoa, apresentando composições químicas em ácido graxo distintas. Como observado na Tabela 1, o óleo advindo da polpa é formado, principalmente, por ácidos graxos insaturados, sendo o ácido oleico (C18:1) o seu principal constituinte. No óleo extraído da amêndoa, pode-se observar a predominância de cadeias carbônicas saturadas e curtas, com elevado teor de ácido láurico (C12:0).

**Tabela 1** - Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja e nos óleos da polpa e da amêndoa da macaúba.

<b>Ácidos Graxos</b>	<b>Óleo de soja (%)</b>	<b>Óleo da polpa da macaúba (%)</b>	<b>Óleo da amêndoa de macaúba (%)</b>
Ácido láurico (C12:0)	-	2,0	37,8
Ácido mirístico (C14:0)	0,1	0,5	9,7
Ácido palmítico (C16:0)	10,8	16,0	7,9
Ácido esteárico (C18:0)	4,0	6,0	3,3
Ácido oleico (C18:1)	23,8	65,9	28,5
Ácido linoleico (C18:2)	53,3	5,1	4,4
Ácido linolênico (C18:3)	7,6	2,5	-

Fonte: Adaptado de CICONINI (2012) e DUPRAI (2010).

Em geral, o óleo da amêndoa da macaúba apresenta grande potencial para a indústria de cosméticos, enquanto que o óleo da polpa é mais adequado para a produção de biocombustíveis. Essa diferenciação está associada ao tamanho das cadeias, uma vez que os óleos mais leves e saturados são mais usados para a química fina. Outro aspecto é o maior índice de acidez observado para o óleo da polpa da macaúba, normalmente entre 28 e 93 mg KOH g<sup>-1</sup>, tornando-o um produto de menor valor agregado quando comparado ao óleo da amêndoa da macaúba, cujo o índice de acidez encontra-se na faixa de 0,9 à 1,9 mg KOH

g<sup>-1</sup> (ANÍSIO, 2016; DE MATOS et al., 2018; MONCADA, 2016; SILVA et al., 2016; SOUZA; RODRIGUES; RODRIGUES, 2013; TILAHUN et al., 2019).

A diferença de acidez existente entre os óleos da polpa e da amêndoa da macaúba se dá devido a polpa ser mais externa que a amêndoa e, conseqüentemente, estar mais exposta a ação de enzimas, a umidade, a luz e a altas temperaturas, fatores esses que aceleram processos de degradação, como a hidrólise e a oxidação, enquanto a amêndoa encontra-se protegida por um envoltório rígido, que é o endocarpo. Além disso, o processo de colheita do fruto, que tem por base o recolhimento dos frutos que caíram da palmeira após amadurecimento, proporciona um contato direto com o solo, podendo resultar na contaminação da polpa por microrganismos que produzem enzimas do tipo lipase, favorecendo a hidrólise e formação de ácidos graxos livres. O próprio fruto também possui enzimas que são mais ativas quando há calor, luz e umidade. Um alto teor de ácidos graxos livres é indesejável, principalmente na indústria alimentícia ou de biodiesel, em contrapartida, para a síntese de bio-hidrocarbonetos, a alta acidez não é considerada um problema (LIEB et al., 2019; NUNES et al., 2015; SILVA; CARDOSO; PASA, 2016; SILVA et al., 2016; TILAHUN et al., 2019).

Nesta dissertação, a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo de soja e no óleo da polpa da macaúba em bio-hidrocarbonetos é investigada usando-se a desoxigenação catalítica, sob fluxo de N<sub>2</sub> e à pressão atmosférica, em presença do fosfato de nióbio como catalisador. O óleo de soja foi empregado como matéria-prima referência, considerando sua produção em larga escala e facilidade de acesso no Brasil. O óleo da polpa da macaúba foi utilizado por ser uma fonte alternativa e promissora para a produção de biocombustíveis no Brasil e, em especial, no estado de Minas Gerais, principalmente devido a sua alta produtividade e por ser uma planta nativa do país, apresentando, assim, elevada capacidade de adaptação.

A grande inovação deste trabalho, entretanto, é o uso de um processo simplificado, à pressão atmosférica, e livre de hidrogênio como reagente, gerando grande redução de custo ao processo. Trata-se do primeiro trabalho nesta linha de processo, tendo um caráter exploratório em que várias alternativas estão sendo testadas. Os resultados são totalmente inéditos e promissores, possuindo grande possibilidade de aplicação industrial.

## 4. METODOLOGIA

Neste tópico serão abordados os materiais e as metodologias utilizadas nessa dissertação, visando o desenvolvimento das reações de desoxigenação e caracterizações das matérias-primas e do catalisador empregado, bem como dos produtos obtidos.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas foram o óleo de soja comercial da marca Liza e o óleo da polpa da macaúba, cedido pela Paradigma Óleos Vegetais LTDA, empresa localizada no estado de Minas Gerais. Os óleos de soja e de macaúba foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (ATR-FTIR), por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama para a determinação do perfil de ácidos graxos e massa molar média, por titulação ácido-base para quantificação do índice de acidez e por titulação coloumétrica Karl Fischer para obtenção do teor de água. Análises termogravimétricas também foram realizadas para avaliar o teor de umidade e comportamento térmico (volatilidade e temperatura de degradação) dos óleos em estudo.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

#### 4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (ATR-FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) foi utilizada para determinação dos grupos funcionais presentes nos óleos de soja e no óleo da polpa da macaúba. Os espectros para esses óleos foram obtidos em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca Thermo Fisher. Foram acumuladas 32 leituras por espectro, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com acessório ATR (Reflexão Total Atenuada) de diamante. Em todas as análises, o *background* foi obtido na ausência de amostra e branco foi descontado nos espectros amostrais.

#### 4.1.2 Perfil graxo

Os perfis graxos dos óleos de soja e da polpa de macaúba foram determinados através de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC) de acordo com a norma DIN EN 14103: 2011 (DIN, 2011). Nesse procedimento, faz-se necessária a conversão dos triglicerídeos em componentes mais voláteis. Para isto, etapas de hidrólise dos triglicerídeos e metilação dos ácidos graxos livres foram realizadas, a fim de se obter seus respectivos ésteres metílicos que são compostos com menor polaridade e massa molar reduzida (AUED-PIMENTEL; ZENEBON, 2009).

A hidrólise dos triglicerídeos ocorreu através da dissolução de 10 mg das amostras de óleo em 100 µL de uma solução de etanol (95 %) e hidróxido de potássio (5 %) 1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 10 segundos e, em seguida, foi aquecida a 70°C por 20 minutos em banho termostático. Após o resfriamento, 400 µL de solução de ácido clorídrico 20 % v/v, aproximadamente 20 mg de cloreto de sódio e 600 µL de acetato de etila foram adicionados à mistura. Depois disso, agitou-se a mistura por 10 segundos e, após 5 minutos de repouso, uma alíquota de 300 µL da fase orgânica foi retirada, transferida para um tubo criogênico e seca, através de evaporação, obtendo-se desse modo, os ácidos graxos livres.

Para a metilação dos ácidos graxos obtidos na etapa anterior, 100 µL de BF<sub>3</sub> (trifluoreto de boro) com 14 % de metanol foram adicionados à fase orgânica. Depois disso, a mistura foi aquecida a 70 °C durante 10 minutos e após o resfriamento, 500 µL de metanol grau HPLC e aproximadamente 100 mg de sulfato de sódio anidro foram adicionados à solução obtida. A mistura foi posta em agitação e posteriormente foi feita a filtração utilizando uma seringa com filtro de politetrafluoretileno com diâmetro de poros de 0,2 µm. Por fim, injetou-se a amostra no cromatógrafo para análise, de acordo com as seguintes condições cromatográficas.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo modelo GC-2010 da marca Shimadzu equipado com detector por ionização de chama. Uma coluna capilar de fase estacionária de poli(biscianopropilsiloxano) (SP-2340) com dimensões de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,20 µm foi utilizada. Empregou-se uma temperatura inicial do forno

de 70 °C e aqueceu-se até 230 °C com uma taxa de aquecimento de 4 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura final foi mantida por 10 minutos. Em relação ao injetor e ao detector, as temperaturas utilizadas foram 250 °C e 260 °C, respectivamente. Injetou-se uma alíquota de 1 µL, sendo que o hélio foi o gás de arraste empregado, com um fluxo de 1,5 mL min<sup>-1</sup> no modo split (1/50). A identificação das substâncias foi feita por comparação com o cromatograma obtido para o padrão de ésteres metílicos SUPELCO37® no *software* GCsolution.

#### 4.1.3 Cálculo da massa molar média

A partir do perfil graxo obtido pela metodologia descrita no item anterior, calculou-se a massa molar média ( $MM_{médiaTGL}$ ) expressa em g mol<sup>-1</sup> do óleo de soja com base na Equação 1, na qual  $m_{AG,i}$  corresponde à massa molar do ácido graxo *i* (SCALDAFERRI; PASA, 2019a). Essa equação, faz uso dos resultados da porcentagem relativa dos ácidos graxos identificados e das suas respectivas massas molares para formar uma molécula de triglicerídeo.

$$MM_{médiaTGL} = \left\{ 3 * \sum \left[ (m_{AG,i} - 1) * \frac{C\%_{AG,i}}{100} \right] \right\} + 41 \quad (1)$$

O valor 1 subtraído de  $m_{AG,i}$  corresponde à massa molar de um átomo de hidrogênio do grupo carboxílico que é retirado do ácido graxo para formar o triglicerídeo. A concentração percentual, determinada no perfil graxo, para cada ácido graxo *i* é indicada por  $C\%_{AG,i}$ . O valor 3 é um multiplicador que equivale à combinação de três ácidos graxos para formar um triglicerídeo e por fim, o valor 41 que é adicionado a massa, refere-se à massa molar da cadeia carbônica (-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-) a qual liga os três ácidos graxos formando uma molécula de triglicerídeo.

Apenas a contribuição dos triglicerídeos foi considerada para o cálculo da massa molar média do óleo de soja. Entretanto, no caso do óleo da polpa da macaúba, devido ao teor significativo de ácidos graxos livres comumente observado para esse tipo de óleo, faz-se necessário considerar também, a fim de obter uma  $MM_{média}$  mais realista, a contribuição dos ácidos graxos livres na composição da matriz. Para tanto, a massa molar média dos ácidos graxos livres foi calculada de acordo com a Equação 2, onde  $m_{AG,i}$  corresponde à

massa molar do ácido graxo  $i$  e  $C\%_{AG,i}$  indica a concentração percentual de cada ácido graxo  $i$ , determinada no perfil graxo.

$$MM_{médiaAGL} = \sum \left( m_{AG,i} * \frac{C\%_{AG,i}}{100} \right) \quad (2)$$

Com base nisso, e considerando os valores da  $MM_{médiaTGL}$ ,  $MM_{médiaAGL}$  e da acidez em ácido oleico (AAO) obtida pelo método descrito no item subsequente (4.1.4), calculou-se a massa molar média ponderada do óleo da polpa da macaúba ( $MM_{médiaOPM}$ ) de acordo com a Equação 3.

$$MM_{médiaOPM} = \left[ MM_{médiaAGL} * \frac{AAO\%}{100} \right] + \left[ MM_{médiaTGL} * \frac{100-AAO\%}{100} \right] \quad (3)$$

#### 4.1.4 Índice de acidez e acidez expressa em ácido oleico

A acidez expressa em percentual em massa de ácido oleico (AAO), utilizada para o cálculo da massa molar média do óleo da polpa da macaúba, pode ser obtida através do índice de acidez (IA). O qual por sua vez, é definido como a quantidade, em mg, de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Nesse trabalho, o método AOCS Cd3d-63 foi empregado para determinação do IA do óleo da polpa da macaúba através de titulação ácido-base. De acordo com esse método, aproximadamente 1 g de amostra foi pesada em erlenmeyer de 125 mL, com posterior adição de 25 mL de solução neutra de éter etílico e etanol (2:1 vol.), juntamente com 3 gotas de fenolftaleína 1 % em solução alcoólica. A mistura foi agitada e a titulação foi realizada com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup> (AOCS, 2017). A titulação ácido-base foi realizada em triplicata.

O índice de acidez, em mg KOH g<sup>-1</sup>, foi calculado através da Equação 4, enquanto que a Equação 5 apresenta a fórmula de conversão de IA para AAO em % m/m de ácido oleico. Nessas equações,  $v$  é o volume em mL de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação,  $f$  representa o fator de correção da solução de hidróxido de sódio,  $m$  corresponde a massa em gramas de amostra titulada e o valor de 2,805 é obtido pela multiplicação de 56,105 (massa molar do KOH, em g mol<sup>-1</sup>) pela concentração 0,05 mol/L, indicando a massa de KOH a partir do volume gasto na titulação.

$$IA (mg KOH/g) = \frac{v*f*2,805}{m} \quad (4)$$

$$AAO(\% m/m) = \frac{IA}{1,99} \quad (5)$$

#### 4.1.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas TG e DTG das matérias-primas empregadas foram obtidas em termobalança modelo Q50 da TA Instruments, que foi operada a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 900 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com fluxo de 60 mL min<sup>-1</sup> no forno e 40 mL min<sup>-1</sup> na termobalança, utilizando cerca de 10 mg da amostra em cadinho de platina (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

#### 4.1.6 Teor de água

Para a determinação do teor de água presente no óleo de soja e no óleo da polpa da macaúba, realizou-se titulação Karl Fischer em coulômetro 831 KF da marca Metrohm, observando protocolo apresentado na norma ASTM D6304 (ASTM, 2016b)

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO

O fosfato de nióbio (NbOPO<sub>4</sub>) utilizado nesse trabalho foi gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM, situada na cidade de Araxá, no estado de Minas Gerais, apresentando 98 % de pureza.

A caracterização do fosfato de nióbio se deu pelas técnicas de espectroscopia de difração de raios-X, análise termogravimétrica e por adsorção de piridina seguida de análise por espectroscopia na região do infravermelho médio. Além disso, o catalisador foi submetido à adsorção gasosa de N<sub>2</sub>, para determinar a área superficial e volume de poros do catalisador, bem como a experimentos de dessorção a temperatura programada de amônia, visando caracterizá-lo quanto às suas propriedades ácidas.

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.



#### **4.2.1 Espectroscopia de Difração de Raios-X**

Para obtenção dos difratogramas de raios-X do fosfato de nióbio, um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com tubo de cobre foi empregado. O equipamento foi operado a uma tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. A velocidade angular de varredura empregada foi de  $4^{\circ} \text{ min}^{-1}$ , em um intervalo de  $2\theta$  em uma faixa de  $10^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  (SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

#### **4.2.2 Análise termogravimétrica**

As curvas termogravimétricas TG e DTG para o catalisador foram obtidas em termobalança modelo Q50 da *TA Instruments*, operada a uma razão de aquecimento de  $10^{\circ} \text{ C min}^{-1}$ , aquecendo-se de uma temperatura ambiente até  $900^{\circ} \text{ C}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  no forno e  $40 \text{ mL min}^{-1}$  na termobalança, utilizando cerca de 10 mg da amostra em cadinho de platina (SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

#### **4.2.3 Adsorção de piridina para a determinação qualitativa de sítios ácidos**

A presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi verificada através de adsorção de piridina seguida de análise por espectroscopia na região do infravermelho médio. Para tanto, aproximadamente 100 mg de fosfato de nióbio foram aquecidos em forno tubular a  $200^{\circ} \text{ C}$  durante 2 h sob fluxo de 80 a  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . Depois dessa etapa, reduziu-se a temperatura do forno para  $50^{\circ} \text{ C}$  e o fluxo de  $\text{N}_2$  foi direcionado para um *trap* contendo piridina durante 2 h. Em seguida, a piridina foi retirada e a temperatura do forno foi elevada para  $100^{\circ} \text{ C}$  sob fluxo de  $\text{N}_2$  durante 1 h para remoção da piridina fisissorvida (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

No fim desse processo, analisou-se por espectroscopia na região do infravermelho médio ( $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) a amostra contendo piridina quimissorvida, empregando um espectrômetro modelo Nicolet iS5 da marca ThermoFisher, em célula com acessório de Reflexão Total Atenuada de diamante; 32 leituras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  foram empregadas para a obtenção do espectro. Para fins de comparação, a análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foi também realizada

para uma amostra do catalisador que não foi submetida à adsorção de piridina (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

#### **4.2.4 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)**

Dessorção a temperatura programada de amônia foi o método empregado para a determinação das propriedades do fosfato de nióbio em relação à força de seus sítios ácidos. Para obter o perfil de dessorção termoprogramada de amônia, foi utilizado um equipamento Chembet-3000 da marca Quantachrome. Um reator de quartzo e um forno tubular foram empregados para a análise, um controlador de fluxo de massa permitiu a inserção da mistura de gases enquanto a composição do gás no final do reator foi determinada em um analisador Multigas 2000 FTIR-ATR.

Uma amostra de 196,5 mg do catalisador foi colocada no reator e pré-tratada a 300 °C, durante 1 h sob vazão de gás hélio a 80 mL min<sup>-1</sup>. Na sequência, visando a remoção de qualquer espécie fisissorvida em sua superfície, a amostra foi resfriada até 50 °C. A adsorção de NH<sub>3</sub> foi realizada, a partir de amônia pura sob um fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup> durante 10 minutos, seguida de uma purga com hélio. Ao final, empregando hélio como gás de arraste (80 mL min<sup>-1</sup>), procedeu-se o aquecimento da amostra até uma temperatura de 875 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

#### **4.2.5 Adsorção gasosa de N<sub>2</sub>**

A área superficial e a distribuição dos tamanhos e volumes de poros do fosfato de nióbio foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. Essas isotermas foram adquiridas em analisador Quantachrome Autosorb1 automático e o experimento foi conduzido a 77 K, temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. Inicialmente, as amostras de catalisador foram desgaseificadas a 200 °C durante 15 h. Depois disso, o método BET (Brunauer - Emmett - Teller) foi utilizado para mensurar a área superficial específica do catalisador, enquanto que o método BJH (Barrett – Joyner - Halenda) foi empregado para determinar a distribuição de diâmetro de poros e dos volumes de poros. O Quantachrome ASi Qwin 2.0 foi o software utilizado para realização dos cálculos (SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

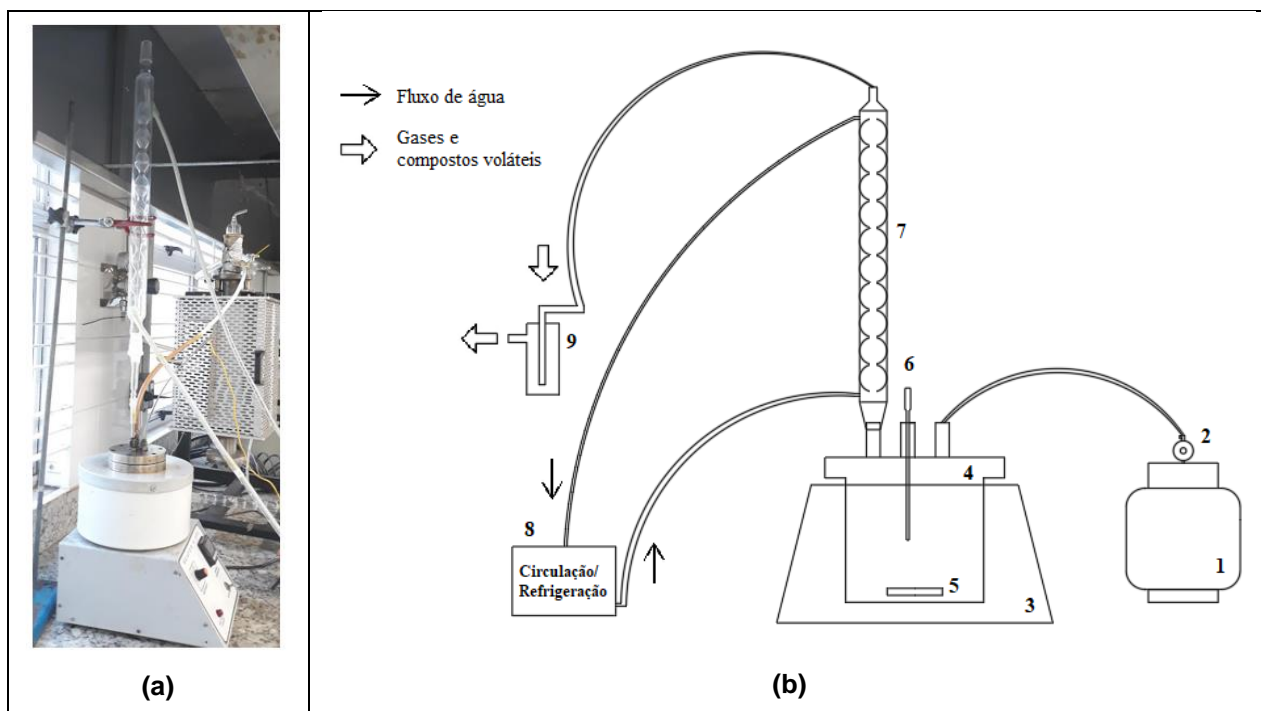
### 4.3 ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA

O estudo da desoxigenação catalítica dos óleos de soja e da polpa da macaúba foi realizado em duas configurações de processo distintas. Para ambos os arranjos, utilizou-se um reator batelada, com agitação magnética e com vaso de reação com capacidade para 100 mL. Foram utilizados dois termopares, um localizado dentro do vaso do reator e outro nas resistências elétricas, que envolvem o vaso de reação, apresentado na Figura 8. Esse último termopar foi utilizado para o controle da temperatura pelo equipamento, enquanto a temperatura da reação foi a registrada pelo termopar localizado no interior do vaso.



**Figura 8** - Vaso do reator.  
Fonte: Próprio autor.

Na primeira configuração utilizada para a análise da desoxigenação dos óleos, um sistema de reação com refluxo foi empregado, como pode ser visto na Figura 9, no qual um condensador tipo bolas foi acoplado ao reator. A segunda montagem estudada, foi uma destilação reativa, mostrada na Figura 10. Nesse sistema, foram acoplados ao reator uma coluna de vigreux associada a um condensador reto e o produto destilado foi recolhido em um balão. Essa segunda configuração foi testada com a finalidade de conciliar bons índices de desoxigenação com maiores rendimentos líquidos dos produtos.

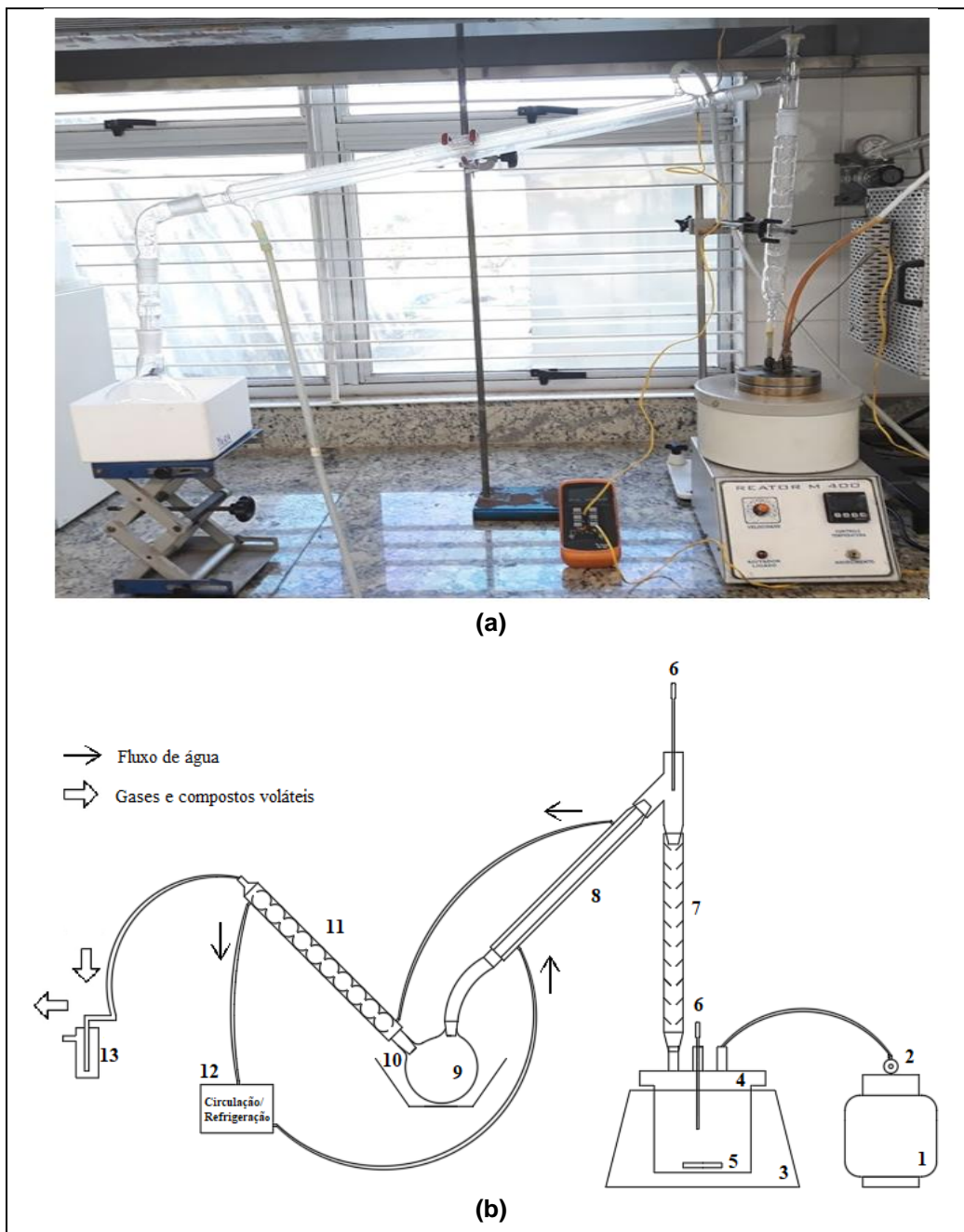


**Figura 9** – Arranjo refluxo. a) Montagem utilizada b) Desenho esquemático da montagem (1. Nitrogênio; 2. Fluxímetro; 3. Base/Resistências do reator; 4. Vaso do reator; 5. Agitador magnético; 6. Termopar; 7. Condensador tipo bolas; 8. Resfriador de água; 9. Trap).  
Fonte: Próprio autor.

As condições reacionais no vaso foram 35 g do óleo vegetal (soja ou macaúba), com quantidades variáveis em massa de catalisador, sendo que as reações denominadas como branco, ocorreram sem catalisador. Na sequência, o vaso foi então fechado e um fluxo de  $N_2$  de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  foi estabelecido, a fim de manter a atmosfera livre de oxigênio e arrastar os produtos mais leves da destilação reativa. Depois disso, as reações foram conduzidas variando-se as condições de operações, como tempo e temperatura de reação, visando sempre à obtenção do maior grau de desoxigenação possível e maior formação de produto líquido. As condições reacionais empregadas para cada arranjo em estudo, serão apresentadas mais adiante.

#### 4.3.1 Pré-tratamento do catalisador

Antes de todas as reações, o catalisador fosfato de nióbio ( $NbOPO_4 \cdot xH_2O$ ) foi calcinado em mufla à temperatura de  $200^\circ\text{C}$  durante 3 h, visando a remoção das moléculas de água de hidratação. A temperatura empregada na ativação do catalisador foi relativamente baixa, evitando assim, a perda de sítios ácidos de Brønsted e sinterização (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).



**Figura 10** – Arranjo destilação reativa. a) Montagem utilizada b) Desenho esquemático da montagem (1. Nitrogênio; 2. Fluxímetro; 3. Base/Resistências do reator; 4. Vaso do reator; 5. Agitador magnético; 6. Termopar; 7. Coluna de Vigrê; 8. Condensador reto; 9. Balão para coleta de compostos condensáveis; 10. Banho de água gelada; 11. Condensador tipo bolas; 12. Resfriador de água; 13. Trap).  
 Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Desoxigenação catalítica em sistema com refluxo

Nas reações de desoxigenação para o óleo de soja e para o óleo da polpa de macaúba no sistema com refluxo, variou-se a quantidade de fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ), utilizando-se porcentagens de 15 % e 25 % em relação a massa de material graxo utilizada, temperaturas de 250 °C e 350 °C e tempos

de reação entre 2,5 h e 4 h. Os produtos obtidos foram codificados conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Condições de síntese dos produtos da desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba, utilizando refluxo.

Produto	Matéria-prima	Teor de catalisador (% m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
PR1S	Óleo de Soja	0	2,5	350
PR2S	Óleo de Soja	15	2,5	350
PR3S	Óleo de Soja	15	4	350
PR4S	Óleo de Soja	15	2,5	250
PR5S	Óleo de Soja	25	2,5	350
PR6M	Óleo de Macaúba	0	4	350
PR7M	Óleo de Macaúba	15	4	350

Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.3 Desoxigenação catalítica por destilação reativa

A Tabela 3, fornece as condições de operações empregadas nas reações de desoxigenação do óleo de soja e da polpa de macaúba, através da configuração por destilação reativa, em que ocorre a reação e a destilação do produto em um mesmo equipamento.

**Tabela 3** - Condições de síntese dos produtos da desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba, empregando destilação reativa.

Produto	Matéria-prima	Teor de catalisador (% m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
PD1S	Óleo de Soja	0	4	350
PD2S	Óleo de Soja	7,5	4	350
PD3S	Óleo de Soja	15	4	350
PD4S	Óleo de Soja	20	2,5	350
PD5S	Óleo de Soja	7,5	4	300
PD6S	Óleo de Soja	15	4	300
PD7S	Óleo de Soja	20	4	300
PD8S	Óleo de Soja	20	2,5	400
PD1M	Óleo de Macaúba	0	5	350
PD2M	Óleo de Macaúba	7,5	5	350
PD3M	Óleo de Macaúba	15	5	350
PD4M	Óleo de Macaúba	20	2,5	350
PD5M	Óleo de Macaúba	20	5	300
PD6M	Óleo de Macaúba	20	2,5	400

Fonte: Próprio autor.

As reações de desoxigenação para o óleo de soja e para o óleo da polpa de macaúba a partir do sistema de destilação reativa foram realizadas variando-se a quantidade de fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) em 7,5 %, 15 % e 20 %, em relação a massa de material graxo utilizada, e temperaturas em 300 °C, 350 °C e 400 °C. Os tempos de reação foram definidos como o momento em que não se observava mais a formação de compostos condensáveis.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES

A composição dos produtos líquidos obtidos nas reações permite analisar a conversão, o grau de desoxigenação e a eficiência do fosfato de nióbio como catalisador. Para tanto, esses produtos foram analisados qualitativamente e semi quantitativamente, por espectroscopia na região do infravermelho médio (ATR-FTIR) e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os produtos obtidos também foram analisados por Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP-MS), a fim de identificar a ocorrência de lixiviação do catalisador.

##### 4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio (ATR-FTIR)

Os produtos obtidos nas reações de desoxigenação foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho médio (400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Um espectrômetro modelo Nicolet iS5, da marca ThermoFisher foi empregado para obtenção de todos os espectros. Para cada espectro foram feitas 32 varreduras, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , em célula de diamante por reflexão total atenuada (ATR). O background foi obtido sem a presença de amostras.

Inicialmente, essa técnica foi empregada para a realização de análises qualitativas dos produtos das reações. Foi observada a redução das intensidades das bandas de estiramento das ligações C=O de ésteres, observadas em 1745  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os óleos e de C-O de ésteres em 1237  $\text{cm}^{-1}$ , 1164  $\text{cm}^{-1}$  e 1097  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo de soja e em 1237  $\text{cm}^{-1}$ , 1162  $\text{cm}^{-1}$  e 1097  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba, bem como da ligação C=O de ácidos carboxílicos, em 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Através do infravermelho, também foi possível a realização de uma avaliação quantitativa do grau de desoxigenação dos produtos obtidos, calculando-se, assim, o percentual de matéria-prima convertida em bio-hidrocarbonetos para diferentes condições de operação.

Para que essa quantificação fosse possível, duas curvas analíticas foram preparadas, relacionando-se a absorvância com a concentração de triglicerídeos e ácidos graxos livres seguindo o padrão da ASTM D7371 (ASTM, 2014). Padrões contendo de 0 a 50 % em massa de óleo diesel com intervalos de 5 % entre os pontos adjacentes foram preparados para a avaliação da concentração de triglicerídeo, enquanto que para o ácido graxo, empregaram-se intervalos de 8 %, com padrões variando entre 0 e 80 % em massa de óleo diesel. Posteriormente, os espectros foram obtidos para cada mistura padrão e considerando-se o valor de absorvância das bandas de  $\text{-C=O}$  de éster (aproximadamente  $1745\text{ cm}^{-1}$ ) e de ácido carboxílico (em torno de  $1715\text{ cm}^{-1}$ ), as curvas analíticas foram construídas. Os produtos das reações foram analisados por espectroscopia de infravermelho e, a partir das intensidades dos seus picos e das curvas construídas, fez-se a determinação do grau de desoxigenação para cada produto (SOUSA et al., 2018).

#### **4.4.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)**

Para a investigação da composição dos produtos líquidos das reações de desoxigenação, empregaram-se análises de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG-EM).

A possibilidade de se encontrar nos produtos de reação di- e monoglicerídeos, bem como ácidos graxos livres remanescentes, exige um tratamento prévio das amostras antes da análise por cromatografia gasosa. Isso ocorre, pois, tais compostos exibem grupos polares e de elevada massa molar, podendo, dessa forma, obstruir e danificar a coluna cromatográfica devido à baixa volatilidade que apresentam.

Diante disso, os produtos líquidos das reações, passaram inicialmente por uma etapa de silição dos ácidos graxos livres, na qual os sítios próticos desses compostos são removidos, reduzindo-se assim a interação dipolo-dipolo existente entre as moléculas. Como consequência desse processo, a volatilidade das amostras é aumentada (SCALDAFERRI, 2019). Nesse trabalho, utilizou-se N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida como agente siliante, do qual 100  $\mu\text{L}$  foram adicionados a 0,1 g de amostra. Essa mistura foi posta em repouso, à temperatura ambiente, durante meia hora e, em seguida,



600  $\mu\text{L}$  de diclorometano e cerca de 0,1 g de sulfato de sódio anidro (agente secante) foram adicionados. Posteriormente, agitou-se a mistura e fez-se a filtragem do material utilizando seringas com filtros de membrana de politetrafluoretileno com 0,2  $\mu\text{m}$  de porosidade (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

Após essa fase de derivatização, as análises foram realizadas em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP5050. Utilizou-se coluna Pona 100 com dimensões 100 m x 0,25 mm e as temperaturas da coluna e do injetor foram 260  $^{\circ}\text{C}$  e 280  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. O gradiente de temperatura empregado seguiu a programação: 50  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 min, aquecimento até 185  $^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de 2,5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , seguindo até 250  $^{\circ}\text{C}$  por aquecimento à taxa de 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , permanecendo por fim, nessa temperatura, durante 80 min. O volume de injeção foi de 0,1  $\mu\text{L}$  com Split 1/50 e o gás hélio foi empregado como gás de arraste a um fluxo de 0,8  $\text{mL min}^{-1}$  (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

O software GC-MS Solutions e as bibliotecas WILEY e NIST foram empregados para a identificação dos picos dos cromatogramas, considerou-se um nível mínimo de similaridade de 85 % para a determinação das espécies. Os picos relativos ao solvente e ao agente sililante, utilizados na etapa de preparo das amostras foram desconsiderados, bem como os picos com porcentagem de área menor que 0,30 %.

Para os produtos analisados, determinaram-se os percentuais de hidrocarbonetos nas frações, conforme intervalos definidos na literatura, a saber: gasolina automotiva (hidrocarbonetos de C5 a C10), querosene de aviação (hidrocarbonetos de C9 a C16) e óleo diesel (hidrocarbonetos de C15 a C21) (KARATZOS et al., 2017).

#### **4.4.3 Determinação de nióbio lixiviado por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

Este ensaio foi feito objetivando quantificar a presença de catalisador que poderia ter sido lixiviado e solubilizado no produto final, o que deve ser minimizado. Inicialmente, foram pesados aproximadamente 300 mg das amostras de produtos reacionais a serem digeridas diretamente nos tubos do digestor de microondas. Em seguida, foram adicionados 3 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %

v/v), 1 mL de HCl (37 % v/v) e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % m/m) em cada um dos tubos, sendo preparados três brancos de amostras. Todos os reagentes utilizados possuem grau ultrapuro ou foram previamente destilados. A digestão foi realizada em um digestor de amostras assistido por microondas Ethos Easy (Milestone, Holanda) com o seguinte programa de aquecimento: rampa de aquecimento até 175 °C em 10 minutos, patamar de 175 °C por 5 minutos e resfriamento até temperatura ambiente. Os produtos digeridos foram transferidos quantitativamente para tubos cônico de uma centrífuga contendo previamente uma solução do padrão interno de In (115) e, em seguida em uma balança analítica, foi adicionado água deionizada até que a massa total da solução fosse de 50 g.

A análise foi realizada em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) 8800 (Agilent Technologies, Japão). As amostras foram aspiradas em amostrador automático ASX-500 com auxílio de uma bomba peristáltica. Foram utilizados como parâmetros de análise a potência de 1550 W na radiofrequência, 15 L min<sup>-1</sup> de gás argônio no plasma, 1,09 L min<sup>-1</sup> de gás carregador, 0,9 L min<sup>-1</sup> de gás auxiliar, 10 mm de profundidade da amostragem e 2 °C na câmara de nebulização. O hélio (99,999 % de pureza) foi utilizado, em fluxo de 3,5 mL min<sup>-1</sup>, como gás de colisão para remover interferentes poliatômicos. Foi monitorada a massa atômica 93 (Nb) para a calibração e 115 (In) como padrão interno para correção de flutuações da análise. A solução estoque multielementar foi adquirida da Inorganic Ventures (EUA) contendo os metais analisados e foi diluída para obtenção das curvas analíticas em solução de HNO<sub>3</sub> e HCl (ambos destilados previamente) com teor ácido de aproximadamente 2 %.

#### **4.4.4 Poder Calorífico Superior (PCS)**

A análise do poder calorífico superior dos produtos de reações que apresentaram maior eficiência de desoxigenação, foi realizada segundo o método ASTM D240, usando-se a bomba calorimétrica de marca IKA modelo C200. Nesse ensaio a amostra foi queimada totalmente em presença de oxigênio em excesso (ASTM, 2019a) e o calor liberado foi calculado.

#### 4.5 REUSO DO CATALISADOR E QUANTIFICAÇÃO DE COQUE

A condição reacional 20 % m/m de catalisador, 350 °C e 2,5 h para o óleo da polpa de macaúba (PD4M), foi utilizada com o objetivo de avaliar o reuso do catalisador. Para tanto, o catalisador foi testado em cinco ciclos reacionais, onde, após cada reação, o fosfato de nióbio foi separado por centrifugação (durante 30 minutos a uma velocidade de 7.000 rpm), lavado com uma mistura de éter de petróleo e hexano (1:1) e seco a 105 °C durante 1 h, em estufa. Em seguida, o catalisador foi regenerado em uma mufla a 600 °C por 3 h (SOUSA et al., 2018).

O coque formado a partir da reação de craqueamento foi determinado pela diferença de massa entre o catalisador lavado e o catalisador regenerado. Para a quantificação de produto líquido total, foram somadas as fases aquosas e a fase de interesse. As massas dos produtos gasosos gerados em cada ciclo de reuso foram quantificadas pelo balanço de massa. A eficiência da desoxigenação, após cada ciclo, foi verificada através da espectroscopia na região do infravermelho médio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para a caracterização do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba, bem como para o fosfato de nióbio e para os produtos das reações de desoxigenação, são apresentados a seguir.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

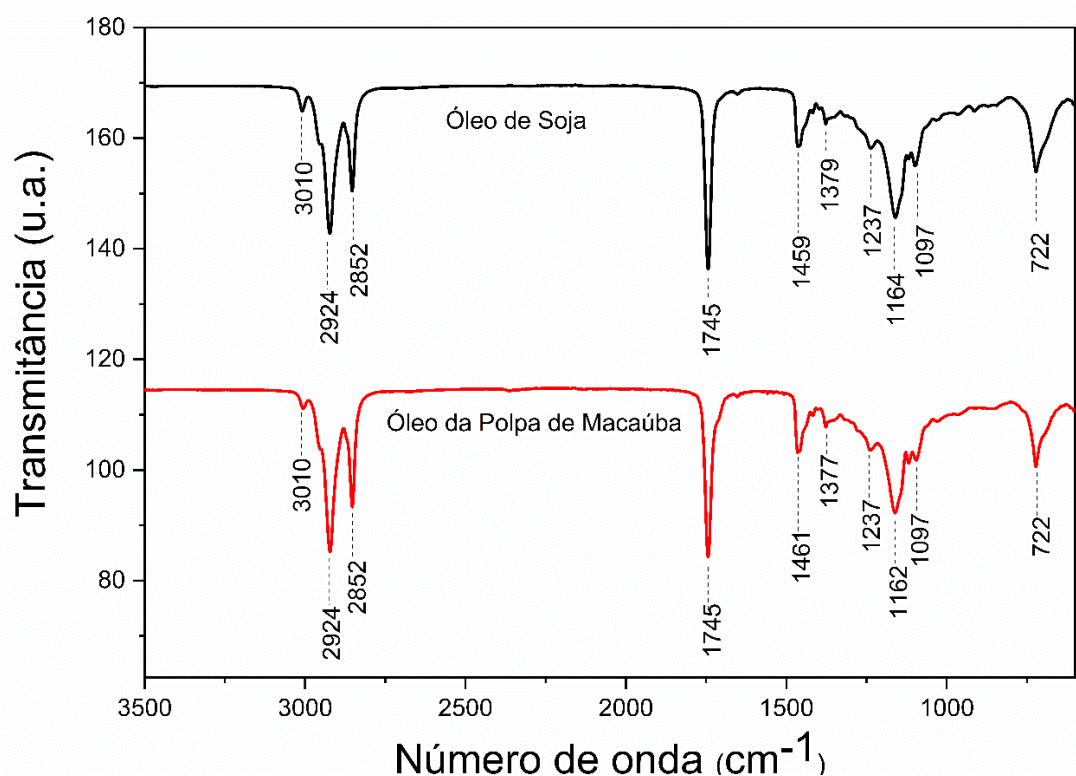
#### 5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A identificação qualitativa de grupos funcionais pode ser feita através da espectroscopia na região do infravermelho. Isso é possível, pois cada ligação apresenta uma determinada frequência vibracional, provocando o aparecimento de bandas características no espectro, permitindo, assim, a identificação dos grupos de acordo com a região de absorção (DE SOUZA; POPPI, 2012; PAVIA et al., 2010).

Os espectros obtidos para o óleo de soja e para o óleo da polpa da macaúba na região do infravermelho médio ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) são apresentados na Figura 11. Para ambos os óleos, é possível observar a existência de uma banda fraca na região de número de onda de  $3010\text{ cm}^{-1}$  que está associada ao estiramento da ligação C-H de carbonos  $\text{sp}^2$ , confirmando a presença de insaturações nas cadeias carbônicas, devido à presença predominante de cadeias insaturadas como as presentes nos ácidos oleico e linoleico (BARBOSA, 2013; SILVERSTEIN et al., 2005).

Os grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$  presentes nos triglicerídeos e nos ácidos graxos livres podem ser caracterizados pelas bandas em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas aos estiramentos das ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^3$ . As deformações angulares relacionadas a esses grupos estão associadas às bandas em  $1459$  e  $1379\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja e  $1461$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba. A banda em  $722\text{ cm}^{-1}$ , relativa à deformação angular de cadeia  $-(\text{CH}_2)_n-$  para valores de  $n$  maior que 3, ressalta a presença de cadeias carbônicas alifáticas longas, o que é condizente com a existência de cadeias graxas (BARBOSA, 2013; SILVERSTEIN et al., 2005).

A presença da função éster nos dois óleos pode ser caracterizada pelas bandas intensas em  $1745\text{ cm}^{-1}$ , que representam a deformação da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de éster.



**Figura 11** - Espectro de absorção na região do infravermelho médio para o óleo de soja e para o óleo da polpa da macaúba.  
 Fonte: Próprio autor.

Além disso, as bandas em  $1237\text{ cm}^{-1}$ ,  $1164\text{ cm}^{-1}$  e  $1097\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja e em  $1237\text{ cm}^{-1}$ ,  $1162\text{ cm}^{-1}$  e  $1097\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de macaúba têm relação com o estiramento das ligações -C-O de éster. A banda característica para a deformação -C=O de ácidos carboxílicos ( $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ ), comumente esperada para o óleo da macaúba, não foi verificada, indicando um baixo teor de ácidos graxos livres nesse óleo (BARBOSA, 2013; SILVERSTEIN et al., 2005). Essas bandas relativas à presença de grupos oxigenados são de grande importância para posterior avaliação do teor de desoxigenação dos produtos formados.

### 5.1.2 Perfil graxo e massa molar média

A distribuição de ácidos graxos associada à composição dos óleos de soja e da polpa de macaúba, bem como os teores totais de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nesses óleos, são apresentados na Tabela 4.

Para o óleo de soja, pode-se observar a predominância do ácido linoleico (53,11 %), seguido do ácido oleico (22,99 %) e do ácido palmítico (10,79 %). Já na composição do óleo da polpa de macaúba, o ácido oleico, seguido do ácido

linoleico e do ácido palmítico, predominam com contribuições de 73,70 %, 11,18 % e 10,70 %, respectivamente. Desse modo, tem-se que ambos os óleos são constituídos de forma majoritária por ácidos graxos de cadeias longas, especialmente, C18.

**Tabela 4** - Perfil graxo dos óleos de soja e da polpa de macaúba.

Ácido Graxo	Fórmula Abreviada	Óleo de Soja (%)	Óleo da Polpa de Macaúba (%)
Ácido láurico	C12:0	n.d.*	0,03
Ácido mirístico	C14:0	0,07	0,06
Ácido palmítico	C16:0	10,79	10,70
Ácido palmitoleico	C16:1	0,07	1,59
Ácido esteárico	C18:0	4,23	1,14
Ácido oleico	C18:1	22,99	73,70
Ácido linoleico	C18:2	53,11	11,18
Ácido linolênico	C18:3	6,11	0,69
Ácido araquídico	C20:0	0,48	n.d.*
Ácido gadoleico	C20:1	0,17	0,42
Ácido eicosadienóico	C20:2	0,28	n.d.*
Ácido eicosatrienóico	C20:3	0,02	n.d.*
Ácido erúico	C22:1	0,33	0,14
Ácido docosadienóico	C22:2	n.d.*	0,07
Outros		1,35	0,28
<b>Teor de Saturados (%)</b>		15,57	11,93
<b>Teor de Insaturados (%)</b>		83,08	87,79
<b>Massa molar média (g mol<sup>-1</sup>)</b>		863,06	836,53

n.d.\* = não detectado

Fonte: Próprio autor.

Além disso, ambos os óleos apresentam elevado teor de cadeias insaturadas, sendo 83,08 % para o óleo de soja e 87,79 % para o óleo da polpa da macaúba. Essas insaturações nos ácidos graxos que compõem os óleos empregados como matéria-prima para a síntese de hidrocarbonetos, favorecem a ocorrência de reações de isomerização e craqueamento catalítico, visto que as duplas ligações (ligações pi) funcionam como sítios de interação com o

catalisador, proporcionando assim, a ocorrência de rupturas e rearranjos de cadeias (SCALDAFERRI, 2019).

A predominância do ácido linoleico no óleo de soja e do ácido oleico no óleo da polpa da macaúba, bem como o destaque das cadeias insaturadas para os dois óleos em estudo, condiz com as características apresentadas na literatura (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020; SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

A massa molar média obtida para o óleo da polpa de macaúba foi de 836,53 g mol<sup>-1</sup>, resultado inferior ao valor calculado para óleo de soja (863,06 g mol<sup>-1</sup>). Essa diferença pode ser justificada pelo fato de que o cálculo realizado para o óleo da polpa de macaúba, levou em consideração o valor da acidez expressa em ácido oleico, como já descrito, com a finalidade de se obterem valores mais reais. Para fins de comparação, o valor da massa molar média para o óleo da polpa de macaúba, considerando apenas os triglicerídeos e desconsiderando a presença de ácidos graxos livres é de 873,11 g mol<sup>-1</sup>. Vale salientar que essa diferença no valor da massa molar aumenta consideravelmente quanto maior for a acidez do óleo.

### 5.1.3 Índice de acidez, acidez expressa em ácido oleico (% m/m) e teor de água

O índice de acidez, a acidez em porcentagem de ácido oleico e o teor de água para o óleo de soja e para o óleo da polpa da macaúba são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Índice de acidez, acidez em porcentagem de ácido oleico e teor de água obtidos para os óleos de soja e da polpa da macaúba.

Parâmetro	Óleo de soja	Óleo da polpa da macaúba
Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,50 ± 0,14	12,24 ± 0,10
Acidez expressa em ácido oleico (% m/m)	0,25 ± 0,07	6,15 ± 0,05
Teor de água (mg kg <sup>-1</sup> )	628,8	699,3

Fonte: Próprio autor.

O índice de acidez e a acidez expressa em porcentagem de ácido oleico são parâmetros utilizados para avaliar o estado de conservação de óleos vegetais,

visto que indicam a deterioração do material resultando na formação de ácidos graxos livres (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O óleo de soja apresentou índice de acidez ( $0,50 \pm 0,14$  mg KOH g<sup>-1</sup>) e acidez expressa em percentual em massa de ácido oleico de ( $0,25 \% \pm 0,07$ ), condizentes com as especificações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para óleo de soja refinado, que é de no máximo 0,6 mg KOH g<sup>-1</sup> e 0,3 % m/m em ácido oleico (ANVISA, 2005).

O óleo da polpa da macaúba, por sua vez, apresentou valores de índice de acidez ( $12,24 \pm 0,10$ ) mg KOH g<sup>-1</sup> e acidez expressa em porcentagem em massa de ácido oleico ( $6,15 \% \pm 0,05$ ) superiores aos obtidos para o óleo de soja. Esse fato evidencia uma maior degradação do óleo da polpa da macaúba e pode ser associado ao contato direto do fruto com o solo durante a colheita, resultando, assim, na contaminação da polpa por microrganismos que produzem enzimas do tipo lipase, as quais favorecem a formação de ácidos graxos livres.

Entretanto, deve-se destacar também que, quando comparado com outros óleos de polpa de macaúba caracterizados na literatura, cujo valor de acidez em ácido oleico encontra-se, tipicamente, na faixa de 14 % a 46 %, o óleo da polpa da macaúba empregado nesse estudo, pode ser considerado como um óleo de baixa acidez (ANÍSIO, 2016; MONCADA, 2016; SILVA, 2016).

Os resultados que indicam baixa acidez dos óleos de soja e do óleo da polpa da macaúba estão em consonância com os espectros do infravermelho médio apresentados anteriormente, visto que a banda relativa à presença de ácidos carboxílicos ( $\sim 1710$  cm<sup>-1</sup>) não é observada para nenhuma das matérias-primas utilizadas.

Além do índice de acidez, as matérias-primas devem ser caracterizadas quanto ao teor de água presente em suas composições, visto que um alto teor pode ocasionar problemas relacionados à desativação do catalisador. Segundo as características de qualidade dos óleos vegetais refinados definidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o teor de umidade deve ser menor ou igual a 0,1 % em massa (RIBEIRO, 2016). Desse modo, o teor de água do óleo de soja (0,062 % em massa), encontra-se dentro dessa especificação e condiz com resultados encontrados na literatura (CARVALHO,



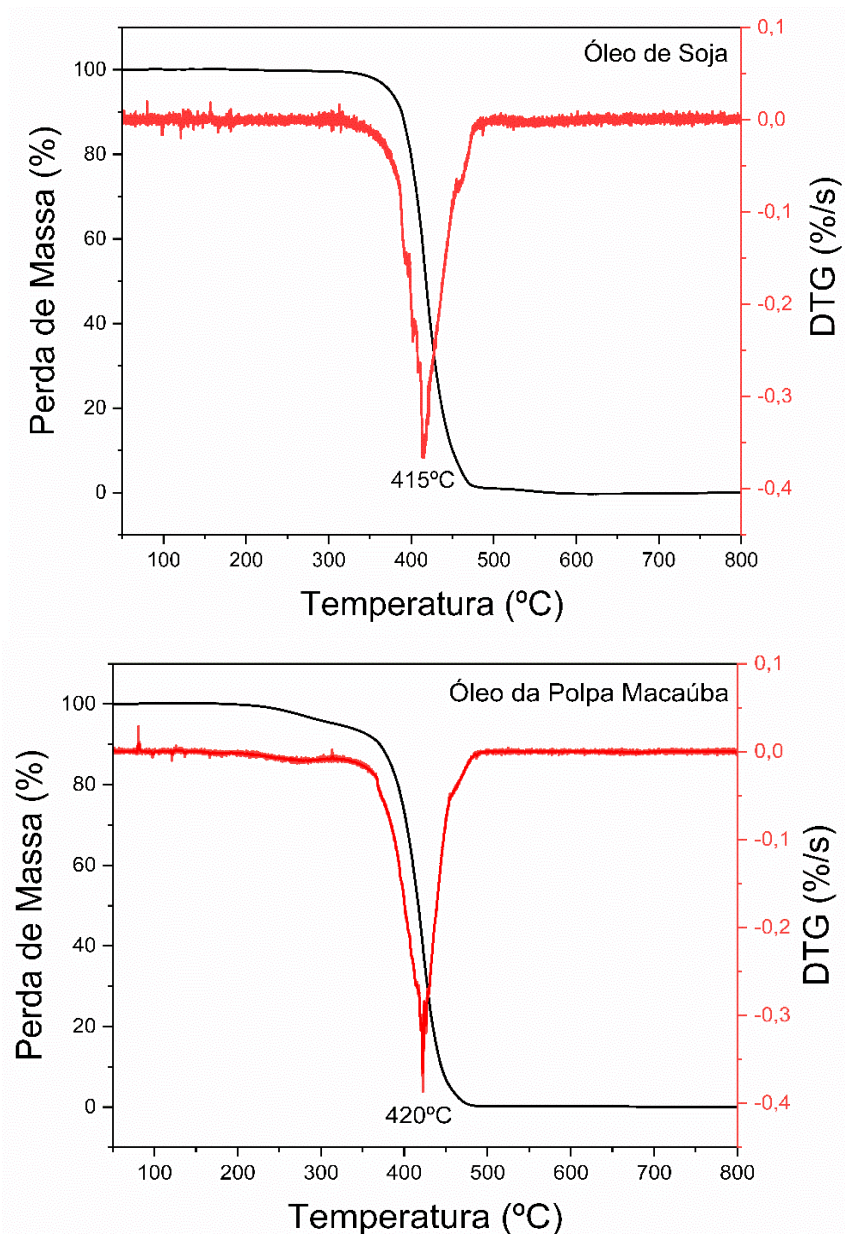
2017; RIBEIRO, 2016). O teor de água determinado para o óleo da polpa de macaúba empregado nesse estudo (0,069 % em massa) também é baixo, mostrando-se inferior à teores típicos de água na faixa de 0,14 % a 0,32 % em massa, indicados pela literatura para esse tipo de óleo (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020; NUNES et al., 2015).

#### **5.1.4 Análise termogravimétrica**

As curvas de perda de massa (TG) e da derivada da perda de massa (DTG) referentes ao ensaio de termogravimetria das matérias-primas são apresentadas na Figura 12. Para ambos os óleos, pode-se observar um único estágio de perda de massa: entre 340 e 480 °C para o óleo de soja e entre 370 e 480 °C para o óleo da polpa de macaúba. Nas temperaturas de 415 °C para o óleo de soja e 420 °C para o óleo da polpa da macaúba, observa-se as maiores taxas de degradação.

Destaca-se a presença de uma leve inflexão na curva TG do óleo de macaúba, em torno de 260 °C, que fica mais evidente na curva DTG. Este evento é associado à volatilização dos ácidos graxos livres, cerca de 6 %, o que não aparece na curva TG do óleo de soja.

Desse modo, levando em consideração a análise térmica apresentada, pode-se prever que as reações de desoxigenação e craqueamento dos óleos de soja e da polpa de macaúba serão especialmente favorecidas em temperaturas compreendidas entre 350 °C e 450 °C. Esse resultado está de acordo com a literatura, tendo visto que o perfil de decomposição dos óleos vegetais pode ser relacionado à ocorrência de reações de fragmentação térmica dos triglicerídeos, as quais ocorrem entre 235 e 490 °C (GARCIA et al., 2004; SOAREZ et al., 2007).



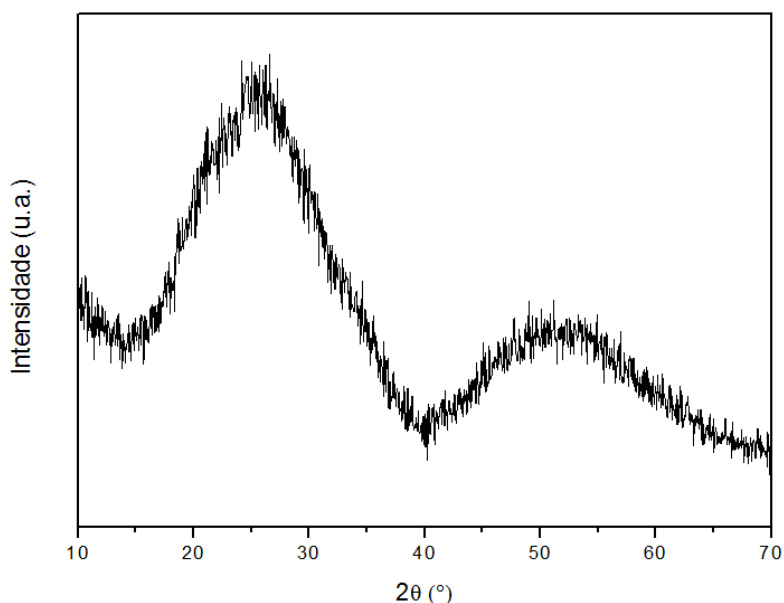
**Figura 12** - Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de N<sub>2</sub> do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba.  
 Fonte: Próprio autor.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

### 5.2.1 Espectroscopia de difração de raios-X

O resultado da espectroscopia de difração de raios-X obtido para o fosfato de nióbio está representado na Figura 13. O elevado padrão de dispersão dos sinais presentes no difratograma, indica um caráter amorfo para o catalisador. Essa característica estrutural do fosfato de nióbio condiz com os resultados obtidos por Scaldaferrri e Pasa (2019c) que salientam a ausência de linhas finas

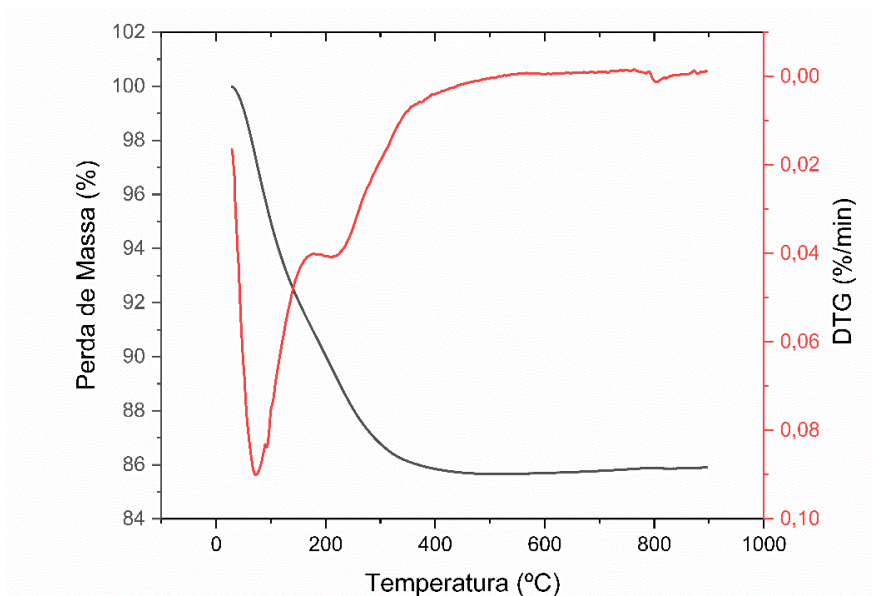
e picos definidos no difratograma de raios-X do  $\text{NbOPO}_4$ , concluindo, portanto, que nenhuma fase cristalina é observada neste material.



**Figura 13** - Difratograma de raios-X do fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ).  
Fonte: Próprio autor.

### 5.2.2 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica do fosfato de nióbio hidratado encontra-se representada na Figura 14 e apresenta perda de massa de cerca de 15 % que ocorre em duas etapas distintas quando considerada a faixa de temperatura de 25 a 900 °C.



**Figura 14** - Curvas TG (perda de massa) e DTG (derivada da perda de massa) em atmosfera de  $\text{N}_2$  do fosfato de nióbio.  
Fonte: Próprio autor.

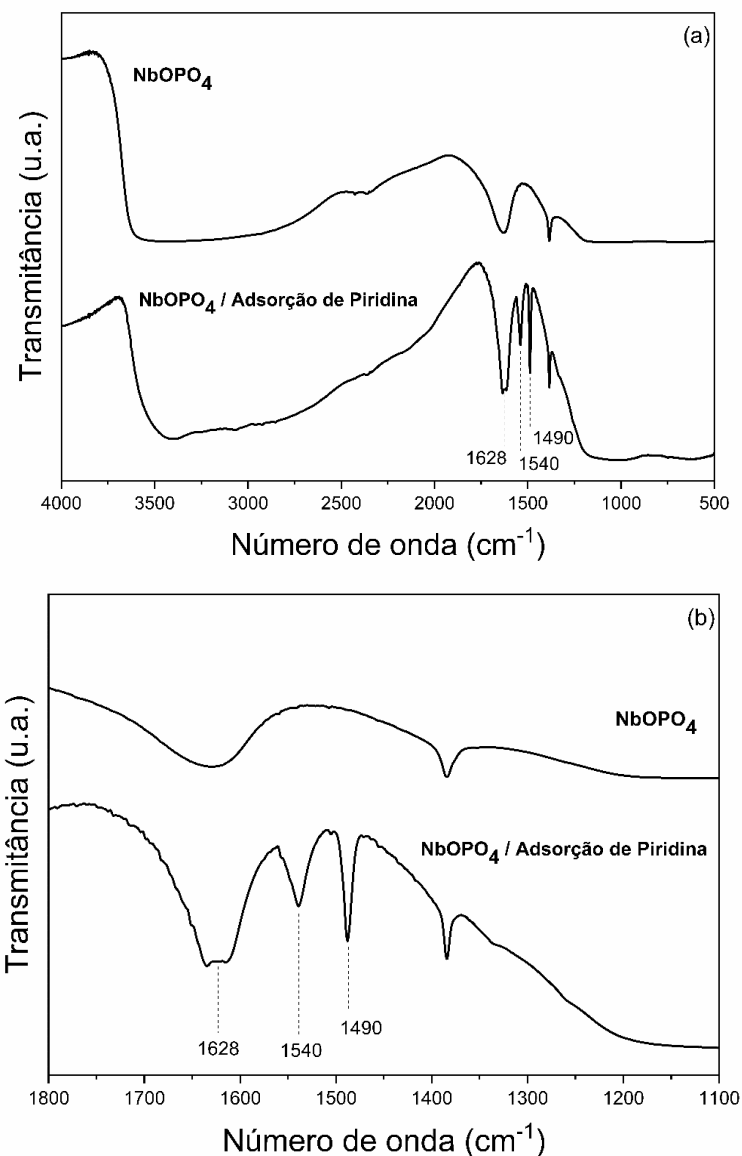
A primeira etapa de perda de massa foi observada entre as temperaturas de 25 e 200 °C e corresponde a cerca de 8 %, podendo ser relacionada à eliminação de águas mais fracamente ligadas à matriz. Já a segunda etapa, correspondendo a cerca de 7 %, ocorre entre 200 e 400 °C e tem relação com a condensação dos grupos hidroxila. Esses grupos, apresentam ligação direta com os sítios ativos do catalisador, devendo, portanto, ser preservados para manter a presença dos sítios ácidos de Brønsted (PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006; RODRIGUES; SILVA, 2009).

#### **4.2.3 Adsorção de piridina para a determinação qualitativa de sítios ácidos**

Na Figura 15, encontram-se os espectros de absorção na região do infravermelho médio do catalisador fosfato de nióbio sem a adsorção de piridina (a) e do catalisador após a ocorrência da adsorção com piridina (b). Pode-se observar a presença de uma banda larga entre 4000 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser associada ao estiramento de grupos O-H de moléculas de água, bem como dos grupamentos Nb-OH e P-OH. Já a banda localizada em 1628  $\text{cm}^{-1}$ , observada em ambos os espectros, pode ser relacionada às vibrações de deformações angulares dos grupos OH.

Analisando o espectro do catalisador NbOPO<sub>4</sub> com adsorção de piridina, pode-se observar o surgimento de duas novas bandas, em 1540  $\text{cm}^{-1}$  e 1490  $\text{cm}^{-1}$ , as quais correspondem à interação das moléculas de piridina com os sítios ácidos. Segundo o exposto na literatura, a vibração em 1540  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo vibracional  $\nu_{19b}$  do íon piridinium (Py-H<sup>+</sup>, sítios de Brønsted), enquanto que a vibração em 1490  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada à interação simultânea de piridina tanto com sítios ácidos de Brønsted, quanto com sítios ácidos de Lewis. Entretanto, a banda que caracteriza a presença de sítios de Lewis (Py-L, sítios de Lewis), normalmente centralizada em torno de 1445  $\text{cm}^{-1}$ , não foi observada para o catalisador (CARNITI et al., 2016; SCALDAFERRI; PASA, 2019c).

Desse modo, através desse resultado, pode-se confirmar o caráter ácido do fosfato de nióbio (NbOPO<sub>4</sub>), bem como a predominância de sítios de Brønsted no catalisador.



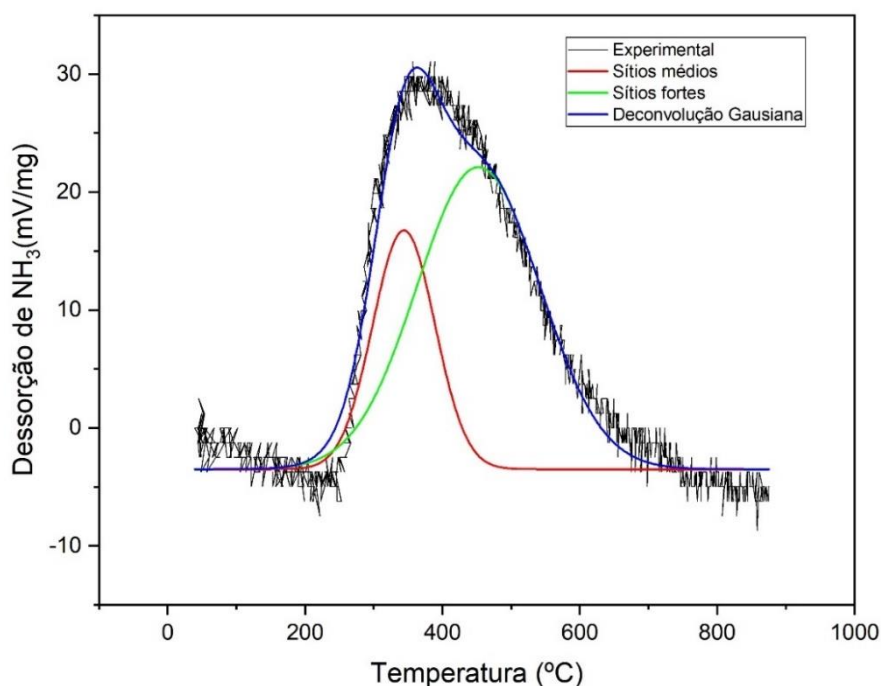
**Figura 15** - Espectros de absorção na região do infravermelho médio: a) das amostras de catalisador fosfato de nióbio sem piridina adsorvida e do catalisador com piridina adsorvida b) ampliação na região referente às absorções características de adsorção de piridina nos sítios ácidos.

Fonte: Próprio autor.

#### 5.2.4 Dessorção a temperatura programada de amônia

Este ensaio apresenta informações sobre a acidez do catalisador usado. Os perfis de dessorção podem ser classificados em relação ao grau de interação das moléculas de amônia ( $\text{NH}_3$ ) com os sítios ácidos, podendo ser divididos em três grupos: sítios de força fraca (dessorção de  $\text{NH}_3$  entre 100 °C e 200 °C); sítios de força moderada (dessorção de  $\text{NH}_3$  entre 200 °C e 400 °C); e sítios ácidos fortes (dessorção de  $\text{NH}_3$  acima de 400 °C) (VERZIU, M. et al., 2008).

O perfil de dessorção a temperatura programada de amônia para o catalisador fosfato de nióbio, encontra-se representado na Figura 16. Como observou-se a sobreposição de picos, e com a finalidade de classificar a força dos sítios ácidos do catalisador, fez-se a deconvolução, dando origem à dois picos de dessorção distintos. O primeiro pico apresentou um máximo em 345 °C e o segundo pico teve um máximo em torno de 460 °C.



**Figura 16** - Perfil de dessorção à temperatura programada de  $\text{NH}_3$  para o fosfato de nióbio.  
Fonte: Próprio autor.

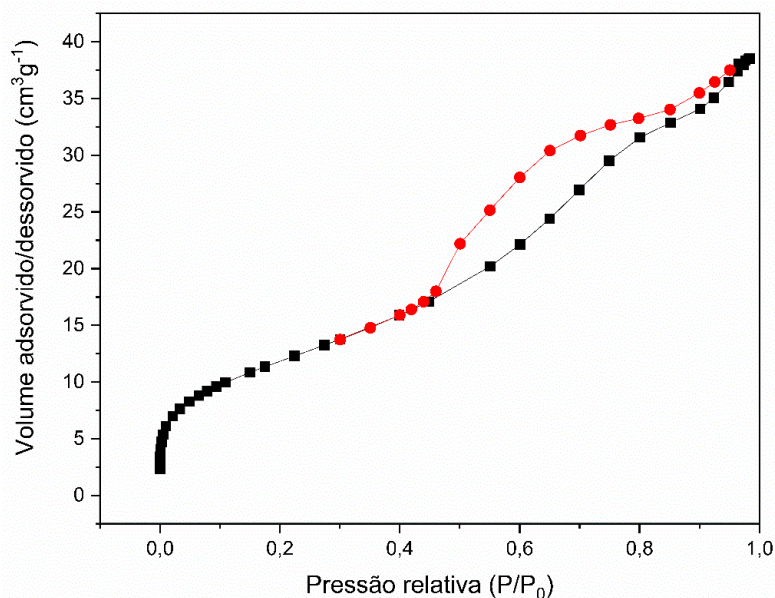
Levando em consideração as temperaturas de dessorção, pode-se concluir que o fosfato de nióbio usado apresentou uma força ácida considerável, exibindo sítios de força moderada e forte. Vale destacar que, como a área do pico centrado em 460 °C é maior que a do pico em 345 °C, a presença de sítios ácidos fortes é maior no catalisador em estudo.

### 5.2.5 Adsorção gasosa de $\text{N}_2$

Considerando as isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  do fosfato de nióbio, apresentadas na Figura 17, foi possível avaliar a natureza dos poros do catalisador. A isoterma do fosfato de nióbio pode ser classificada como isoterma do tipo IV, com histerese do tipo H1 que, de acordo com a classificação Brunauer-Emmett-Teller, é perfil característico de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). Pode-se concluir ainda que, devido à

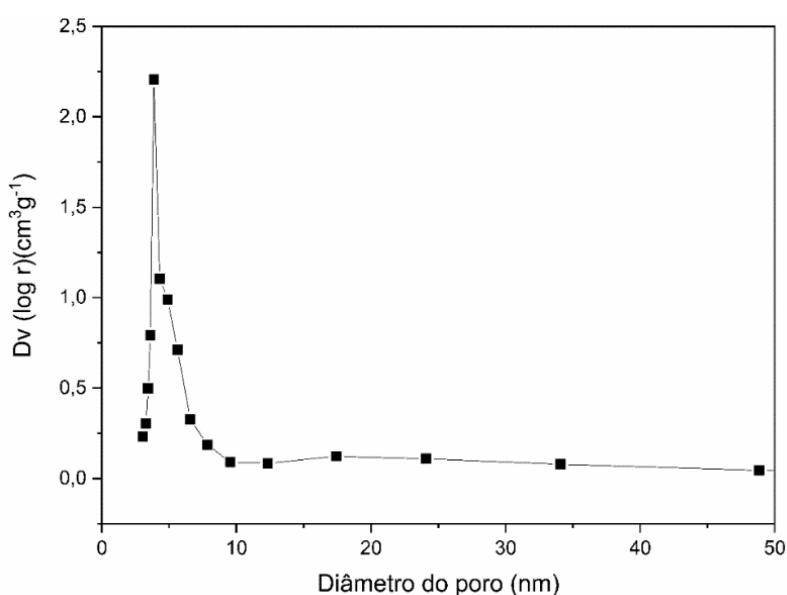


baixa adsorção de  $N_2$  em pressões relativas de até 0,2, a presença de microporos é pouco expressiva. Esta característica é favorável visto que, quanto maior a acessibilidade aos poros do catalisador maiores são as áreas com sítios ativos para a reação (YASYERLI; ARBAG; ERDOGAN, 2018).



**Figura 17** - Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do fosfato de nióbio.  
Fonte: Próprio autor.

A curva de distribuição de tamanho médio de poros, por sua vez, encontra-se representada na Figura 18. O fosfato de nióbio exibiu distribuição monomodal, com mesoporosidade na faixa entre 3 a 7 nm, volume de poro em torno de  $0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e área superficial de  $307,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Figura 18** - Diâmetro médio de poros do fosfato de nióbio.  
Fonte: Próprio autor.

Para fins de comparação, a área superficial encontrada para o fosfato de nióbio é similar ao valor indicado na literatura para a zeólita HZSM-5 ( $310,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), comumente empregada como catalisador em reações de desoxigenação de materiais lipídicos (COSTA, 2017). A análise dessa característica é importante, pois, quanto maior a área superficial específica de um catalisador, maior será o número de possíveis sítios de interação com o substrato (SCALDAFERRI, 2019).

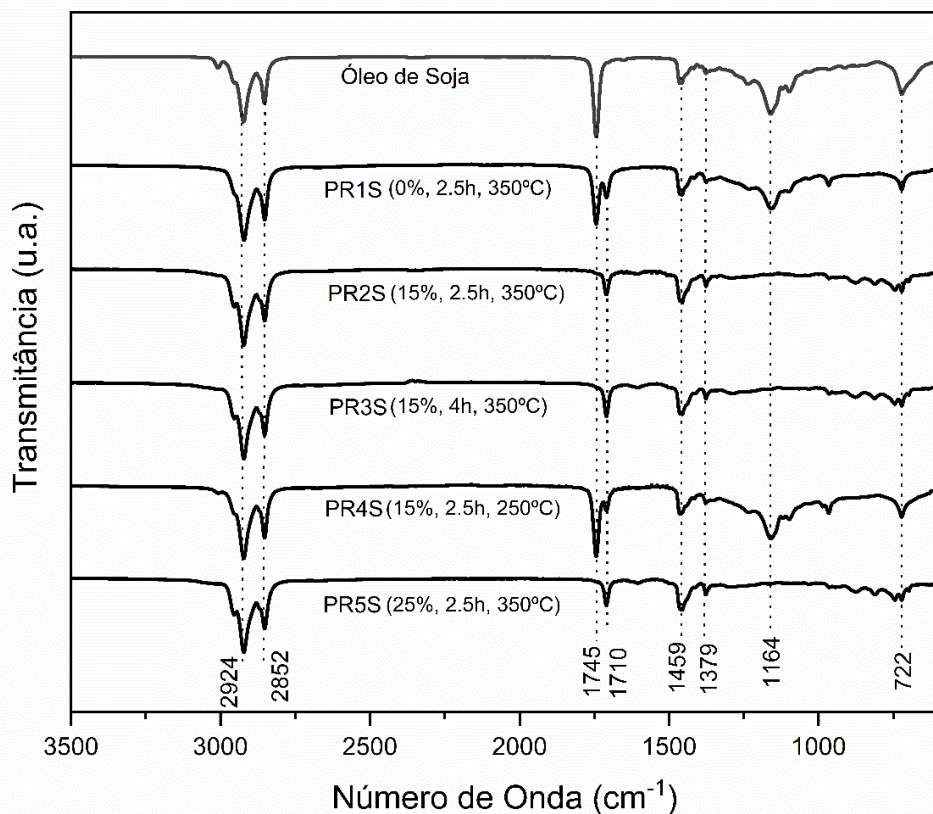
### 5.3 ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES

#### 5.3.1 Desoxigenação catalítica em sistema com refluxo

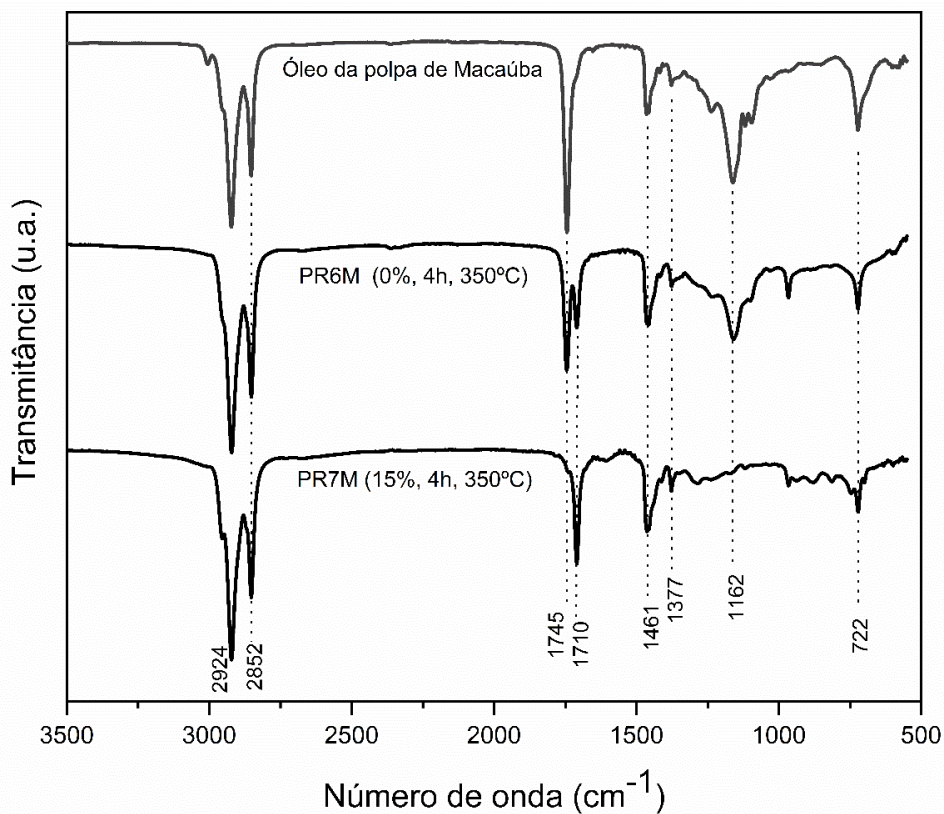
A conversão do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba em bio-hidrocarbonetos e o nível de desoxigenação foram avaliados, inicialmente, de forma qualitativa e comparativa usando-se os espectros de infravermelho. Na Figura 19, encontram-se os espectros de infravermelho dos produtos para as reações em que óleo de soja foi empregado como matéria-prima. Na Figura 20, são apresentados os espectros para os produtos obtidos a partir do óleo da polpa da macaúba.

Comparando os espectros (Figuras 19 e 20), é possível observar as variações obtidas na intensidade das bandas relacionadas a grupos oxigenados, como  $\text{-C=O}$  de éster (em  $1745 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  de ácido carboxílico (em  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{-C-O-}$  de éster (em  $1164 \text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja e em  $1162 \text{ cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba). Os produtos PR1S e PR6M, referentes às reações na ausência de catalisador, apresentam bandas em  $1745 \text{ cm}^{-1}$ , em  $1164 \text{ cm}^{-1}$  (óleo de soja) e em  $1162 \text{ cm}^{-1}$  (óleo da polpa da macaúba) com menores intensidades, quando comparadas com as matérias-primas, o que indica a quebra térmica dos triglicerídeos em ácidos graxos livres. Apesar da redução das bandas relativas à função éster, o surgimento da banda em  $1710 \text{ cm}^{-1}$  evidencia a não ocorrência de desoxigenação na ausência de catalisador para ambos os óleos, mas a formação de ácidos graxos livres.





**Figura 19** - Espectros na região de infravermelho médio dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo de soja para o arranjo com refluxo.  
 Fonte: Próprio autor.



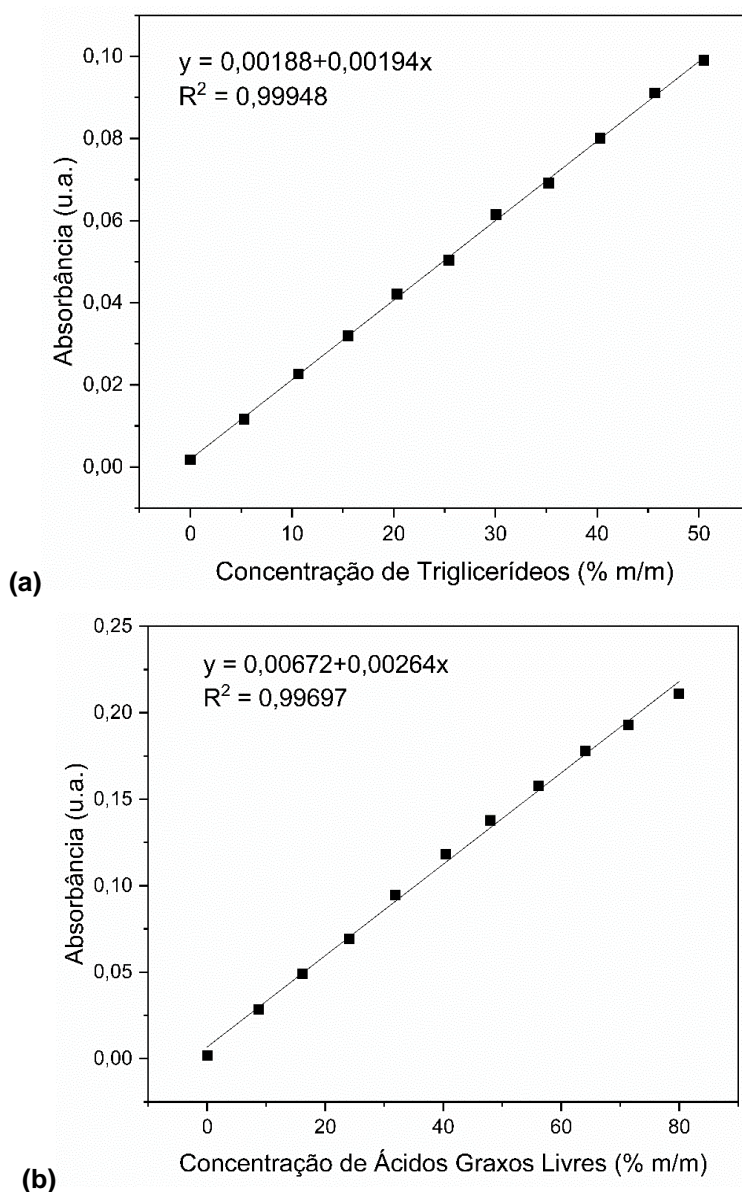
**Figura 20** - Espectros na região de infravermelho médio dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo da polpa da macaúba para o arranjo com refluxo.  
 Fonte: Próprio autor.

Levando em consideração os espectros obtidos para os produtos das reações com catalisador, observou-se a conversão total dos triglicerídeos para todas as reações ocorridas a 350 °C (PR2S, PR3S, PR5S e PR7M), o que pode ser verificado pela inexistência das bandas características de ésteres em 1745  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os óleos, em 1164  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo de soja e em 1162  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba. A conversão completa dos triglicerídeos não é observada para a reação PR4S, a qual ocorre em temperatura inferior (250 °C), sugerindo assim que a reação de desoxigenação catalítica é favorecida por temperaturas mais elevadas. Ressalta-se que a conversão de triglicerídeos em ácidos graxos livres não pode ser atribuída somente à temperatura, devendo ser associada também à presença de catalisador, o que pode ser verificado para comparando-se as reações PR1S com PR2S e PR6M com PR7M, nas quais houve a conversão parcial de triglicerídeos em ácidos graxos livres, mesmo empregando-se temperaturas elevadas. Estes resultados mostram a relevância da presença do catalisador utilizado no processo de refluxo para os dois óleos.

Outra observação importante ao se analisar os espectros, é a presença da banda de absorção em 1710  $\text{cm}^{-1}$ , relativa à presença de ácidos carboxílicos (-COOH). Apesar dessa banda ser verificada para a maioria dos produtos, ela não é observada no espectro das matérias-primas, confirmando desse modo, que a conversão do óleo de soja e do óleo da polpa da macaúba, envolve uma etapa intermediária com a formação de ácidos graxos livres. Essa conclusão, sugere portanto, a ocorrência do mecanismo de  $\beta$ -eliminação durante a decomposição inicial dos triglicerídeos (GOSSELINK et al., 2013; SOUSA et al., 2018).

Bandas características de alcanos saturados em 2924  $\text{cm}^{-1}$  e em 2852  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os óleos, bem como em 1459  $\text{cm}^{-1}$  e em 1379  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo de soja, e em 1461  $\text{cm}^{-1}$  e 1377  $\text{cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba, além da banda em 722  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas para todos os espectros. Ademais, a presença de bandas na região de 900 – 650  $\text{cm}^{-1}$  e a banda de baixa intensidade em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , como observado para os produtos PR2S, PR3S, PR5S e PR7M, sugerem a presença de compostos aromáticos (BARBOSA, 2013).

Para o desenvolvimento de uma análise quantitativa da extensão da desoxigenação nas reações realizadas e, conseqüentemente, da influência dos parâmetros avaliados, construíram-se curvas analíticas, apresentadas na Figura 21, relacionando as absorvâncias das bandas referentes às ligações C=O de ésteres e de ácidos carboxílicos às concentrações de triglicerídeos e ácidos graxos livres, nessa ordem. As regressões lineares das curvas ofereceram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) satisfatórios, indicando um bom ajuste linear em relação às medidas experimentais, permitindo, assim, a utilização destas equações para se determinar a concentração de compostos oxigenados nos produtos obtidos.



**Figura 21** - Curvas analíticas que relacionam absorvância em número de onda  $1745\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  com concentrações de triglicerídeos (a) e ácidos graxos livres (b), respectivamente. Fonte: Próprio autor.

Partindo das equações das retas na Figura 21, calcularam-se as concentrações mássicas de triglicerídeos e ácidos graxos livres presentes nos produtos obtidos para as reações de desoxigenação, tanto para o óleo de soja quanto para o óleo da polpa da macaúba. Calculou-se a conversão dos triglicerídeos em ácidos graxos livres e a conversão dos hidrocarbonetos. Esses dados encontram-se apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Composição dos produtos sintetizados e conversões de TGL associados a cada reação utilizando arranjo com refluxo.

Produto	Óleo	Experimental [Catalisador (% m/m), tempo (h), temperatura (°C)]	Composição			Conversão TGL (%)
			TGL	AGL	HC	
PR1S	Soja	0, 2,5, 350	60,91	22,08	17,01	39,09
PR2S	Soja	15, 2,5, 350	3,73	16,81	79,46	96,27
PR3S	Soja	15, 4, 350	3,86	23,33	72,81	96,14
PR4S	Soja	15, 2,5, 250	74,36	15,59	10,05	25,64
PR5S	Soja	25, 2,5, 350	2,63	17,98	79,39	97,37
PR6M	Macaúba	0, 4, 350	48,04	20,96	31,00	51,96
PR7M	Macaúba	15, 4, 350	5,44	30,41	64,15	94,56

TGL = Triglicerídeos; AGL = Ácido graxo livre; HC = hidrocarbonetos

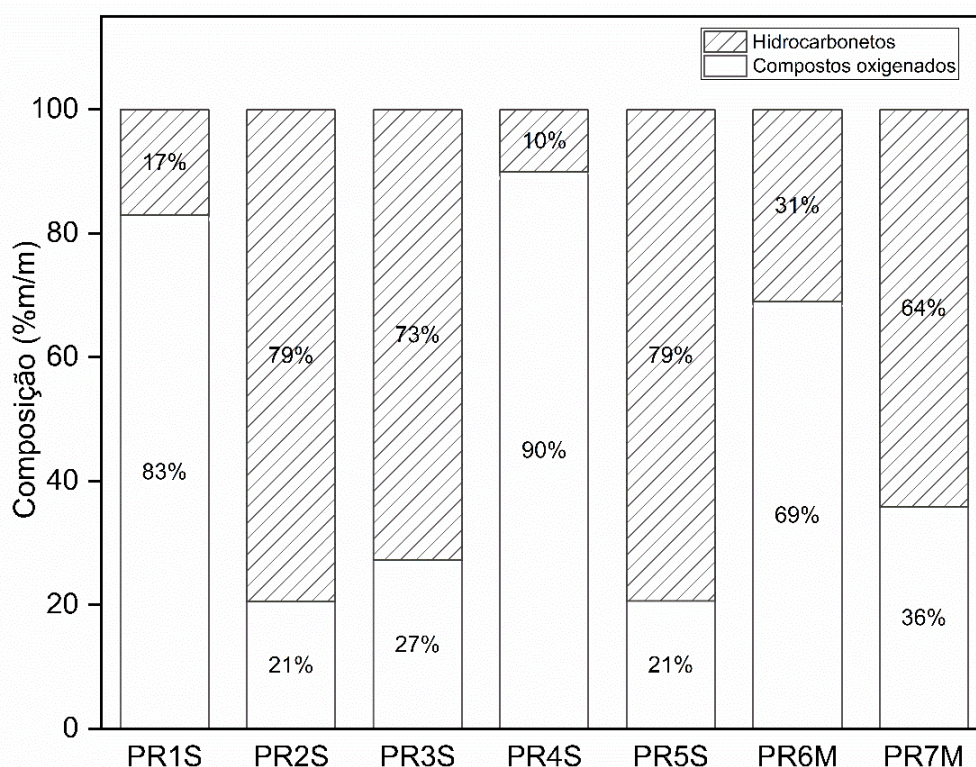
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 22 são mostrados os teores de hidrocarbonetos nos produtos líquidos obtidos para as reações de desoxigenação utilizando o óleo de soja e o óleo da polpa da macaúba. A somatória do teor de hidrocarbonetos e de compostos oxigenados resulta em 100 %, sendo assim, quanto maior o teor de hidrocarbonetos, menor é o teor de compostos oxigenados. Ou seja, o teor de hidrocarbonetos obtido implica no grau de desoxigenação alcançado para cada reação em estudo.

Desse modo, considerando as reações realizadas sem catalisador (PR1S e PR6M), obtiveram-se 17 % de hidrocarbonetos para o óleo de soja e 31 % para o óleo da polpa da macaúba no produto líquido. Essas porcentagens de hidrocarbonetos são resultado do craqueamento térmico, que levou à formação de alcanos e olefinas.

Comparando os rendimentos de hidrocarbonetos em diferentes tempos, notou-se que o aumento do tempo de reação de 2,5 h (PR2S) para 4 h (PR3S) não resultou em um acréscimo no teor de hidrocarbonetos. Ao contrário, houve uma leve redução de 79 % para 73 %. Além disso, o aumento da quantidade de catalisador também não afetou os rendimentos de hidrocarbonetos. Esse

fato pode ser observado comparando os produtos PR2S e PR5S, nos quais as reações aconteceram com porcentagens de 15 % e 25 % de NbOPO<sub>4</sub>, nessa ordem e os teores de hidrocarbonetos obtidos foram similares, 79 %, indicado que a reação já havia atingido equilíbrio químico. Essas duas reações apresentaram o maior grau de desoxigenação obtido utilizando o processo com refluxo.



**Figura 22** - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados nos produtos líquidos, obtidos sob refluxo.  
Fonte: Próprio autor.

Em relação ao efeito da temperatura da reação, o teste conduzido a 350 °C (PR2S) proporcionou um maior rendimento de hidrocarbonetos (79 %) do que a reação ocorrida à 250 °C (PR4S), a qual apresentou o menor teor de hidrocarbonetos entre as reações estudadas (10 %), evidenciando a grande influência da temperatura no processo. Esse resultado está em consonância com a análise termogravimétrica do óleo de soja, a qual indicou uma decomposição térmica do óleo acima de 340 °C. O resultado também indica que a temperatura é parâmetro fundamental e que o uso do catalisador não propiciou redução significativa da temperatura ótima de processo.

Desse modo, os resultados alcançados evidenciaram que a presença do fosfato nióbio como catalisador, empregando o arranjo em refluxo, possibilitou



alcançar graus elevados de desoxigenação (altos teores de hidrocarbonetos) em um processo a pressão ambiente e sem uso de hidrogênio, o que é bastante promissor.

Os rendimentos mássicos em produtos líquidos obtidos a partir das reações de desoxigenação, utilizando-se a configuração em refluxo, são apresentados na Tabela 7. Considerando, para fins de comparação, a massa molar média do óleo de soja como  $863,06 \text{ g mol}^{-1}$  e do óleo da polpa da macaúba como  $836,53 \text{ g mol}^{-1}$ , ambos definidos no item 5.1.2, o rendimento teórico máximo possível de hidrocarbonetos líquidos é em torno de 84 % (m/m) para o óleo de soja e 83 % (m/m) para o óleo da polpa da macaúba. A diferença refere-se ao propano gerado durante a desoxigenação via formação de ácidos graxos livres, com subsequente hidrodessoxigenação do ácido, na qual seis átomos de oxigênio são perdidos para cada mol de triglicerídeo processado. Considerando esse cálculo, o rendimento de produto líquido corrigido, também encontra-se representado na Tabela 7.

**Tabela 7** - Rendimento mássico de produtos líquidos obtidos a partir das reações de desoxigenação para o arranjo com refluxo.

<b>Reação</b>	<b>Rendimento de produto líquido (% m/m)</b>	<b>Rendimento de produto líquido corrigido (% m/m)</b>
PR1S	70	83
PR2S	48	57
PR3S	40	48
PR4S	75	89
PR5S	44	52
PR6M	50	60
PR7M	52	63

Fonte: Próprio autor.

Os rendimentos em produtos líquidos que obtiveram maior grau de desoxigenação são baixos nas reações em arranjo com refluxo, quando comparados com o rendimento teórico esperado. Os maiores rendimentos líquidos são observados para os produtos com menores teores de hidrocarbonetos.

Esses resultados sinalizam a formação de quantidades elevadas de produtos gasosos e/ou de coque para as reações com maiores teores de hidrocarbonetos. A ocorrência de reações de craqueamento térmico gera

produtos leves não condensáveis, justificando as perdas e, conseqüentemente, o baixo rendimento líquido obtido.

Além disso, vale destacar que os produtos formados apresentaram viscosidade elevada e cor escura, indicando possível polimerização térmica e/ou formação de coque, o que é indesejado e pode estar relacionado à alta acidez do catalisador, bem como ao elevado tempo de contato entre catalisador e produtos, visto que o mesmo permanece no meio reacional durante todo o tempo.

Considerando-se estas limitações, acredita-se que melhorias no processo poderão minimizar reações secundárias e proporcionar um maior rendimento para produtos líquidos. Tais melhorias poderiam ser, por exemplo, a redução do tempo de contato do produto com o catalisador e uma maior condensação dos produtos leves condensáveis.

### 5.3.2 Desoxigenação catalítica por destilação reativa

Visando conciliar bons índices de desoxigenação com maiores rendimentos líquidos dos produtos, um arranjo utilizando destilação reativa foi testado para a reação de desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba. Nesse arranjo, o produto líquido de interesse foi condensado e ao final das reações não restou mais líquido no interior do reator. Para fins de comparação, na Figura 23, é possível observar a diferença do produto obtido do sistema em refluxo, o qual ficava retido no interior do reator e o produto destilado, obtido no sistema de destilação reativa, o qual foi recolhido no balão.



(a)



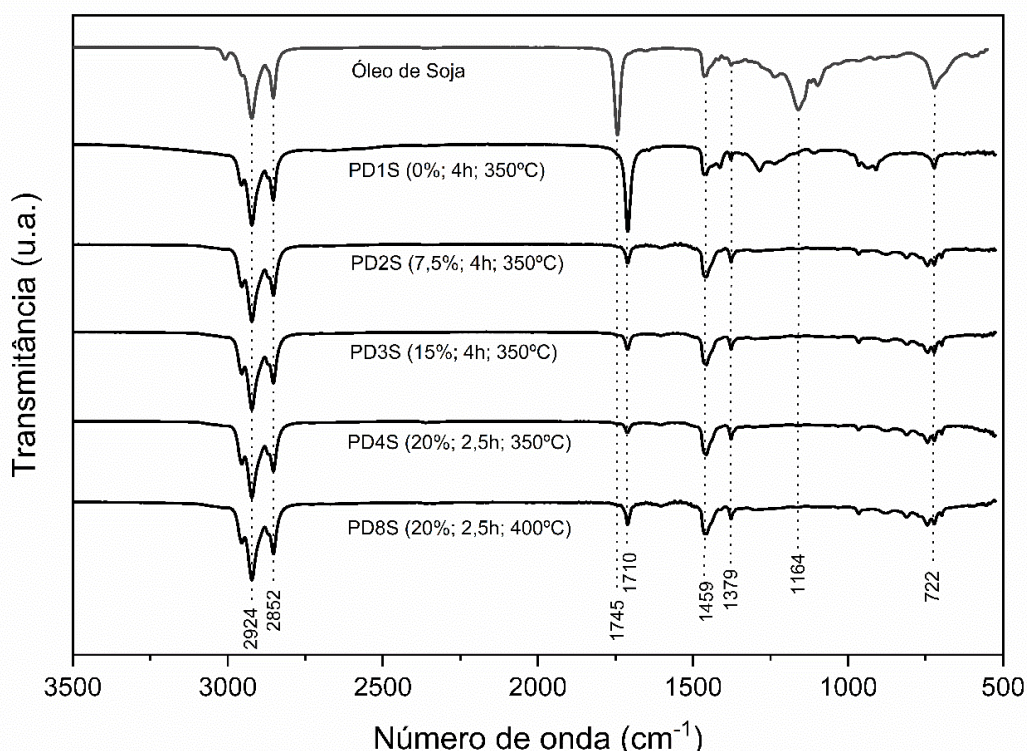
(b)

**Figura 23** - Produtos líquidos: a) Obtido do arranjo com refluxo b) Obtido por destilação reativa.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar uma grande diferença entre o aspecto físico dos produtos. Apesar de utilizar a mesma matéria-prima e condições similares de reação, o produto retido no reator, apresentou maior viscosidade e coloração mais escura que o produto destilado. Essas características podem ser relacionadas a produtos de polimerização e degradação térmica com formação de coque, como já discutido anteriormente.

Tendo visto a melhoria das características físicas do produto, viscosidade e coloração, as conversões, via destilação reativa, do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba em bio-hidrocarbonetos, foram avaliadas, inicialmente, de forma qualitativa. Na Figura 24 encontram-se os espectros na região do infravermelho médio dos produtos obtidos a partir do óleo de soja como matéria-prima, enquanto que na Figura 25 são apresentados os espectros para os produtos obtidos através do óleo da polpa de macaúba.



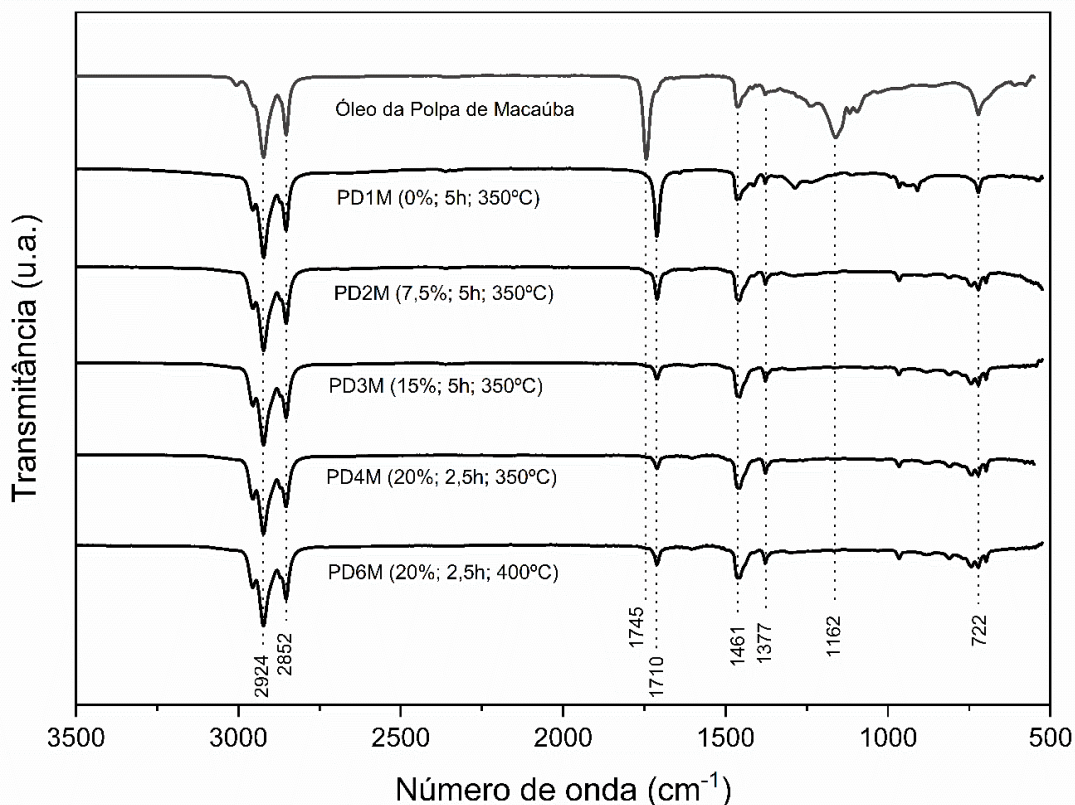
**Figura 24** - Espectros no infravermelho dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo de soja para o arranjo de destilação reativa.

Fonte: Próprio autor.

Nos espectros obtidos para todos os produtos, não foram observadas as bandas relacionadas à função éster,  $\text{-C=O}$  (em  $1745\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{-C-O-}$  (em  $1164\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja e em  $1162\text{ cm}^{-1}$  para o óleo da polpa de macaúba), indicando a conversão total dos triglicerídeos em todas as condições empregadas. Inclusive para as reações PD1S e PD1M, as quais ocorreram na



ausência de catalisador, indicando que essa conversão é de origem térmica para este arranjo. Entretanto, o aparecimento de uma banda característica de ácido carboxílico (-COOH) em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , sinaliza que a conversão dos óleos em bio-hidrocarbonetos envolve uma etapa intermediária de obtenção de ácido graxo livre e que a desoxigenação não ocorreu por completo.



**Figura 25** - Espectros na região do infravermelho dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo da polpa de macaúba para o arranjo de destilação reativa.  
Fonte: Próprio autor.

Para ambas as matérias-primas observou-se a redução ou quase desaparecimento do sinal em  $3010\text{ cm}^{-1}$ , indicando que, durante o processo, houve craqueamento ou substituição das duplas ligações. Além disso, as bandas características dos alcanos saturados em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  para ambos os óleos, bem como em  $1459\text{ cm}^{-1}$  e em  $1379\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja, e em  $1461\text{ cm}^{-1}$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  para o óleo da polpa da macaúba, foram verificadas em todos os espectros. Outra banda comum a todos os produtos foi a localizada em torno de  $722\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser relacionada à vibração de deformação angular fora do plano de  $-(\text{CH}_2)_n-$  de alcanos e/ou olefinas. O perfil das bandas de absorção na região de  $900 - 650\text{ cm}^{-1}$  sugere, ainda, a presença de compostos aromáticos nos produtos formados (BARBOSA, 2013). Trabalhos anteriores do grupo (SCALDAFERRI; PASA, 2019a; SCALDAFERRI;

PASA, 2019c) já constataram a formação de aromáticos em presença do catalisador fosfato de nióbio, devido a sua elevada acidez.

As reações PD5S, PD6S, PD7S e PD5M, todas realizadas à 300°C, não foram representadas nos espectros anteriores, visto que não apresentaram produto condensado no balão. Isso pode ser justificado porque, de acordo com os resultados de análise térmica, a faixa de temperatura que favorece a decomposição dos óleos é de 350 a 450 °C.

Partindo das curvas analíticas mostradas no item 5.3.1, foi possível fazer uma análise quantitativa da extensão da desoxigenação por destilação reativa. Na tabela 8 encontram-se as concentrações mássicas dos triglicerídeos, dos ácidos graxos livres e dos hidrocarbonetos presentes nos produtos obtidos, bem como a conversão de triglicerídeos.

**Tabela 8** - Composição dos produtos sintetizados e conversões de triglicerídeos associados as reações utilizando destilação reativa.

Produto	Óleo	Experimental [Catalisador (%), tempo (h), temperatura (°C)]	Composição (%)			Conversão de TGL (%)
			TGL	AGL	HC	
PD1S	Soja	0; 4; 350	8,52	65,60	25,88	91,48
PD2S	Soja	7,5; 4; 350	1,80	9,96	88,24	98,2
PD3S	Soja	15; 4; 350	1,82	8,48	89,7	98,18
PD4S	Soja	20; 2,5; 350	1,86	4,94	93,20	98,14
PD5S	Soja	7,5; 4; 300	nd*	nd*	nd*	nd*
PD6S	Soja	15; 4; 300	nd*	nd*	nd*	nd*
PD7S	Soja	20; 4; 300	nd*	nd*	nd*	nd*
PD8S	Soja	20; 2,5; 400	2,04	12,32	85,64	97,96
PD1M	Macaúba	0; 5; 350	5,80	43,95	49,75	94,2
PD2M	Macaúba	7,5; 5; 350	4,24	18,47	77,30	95,76
PD3M	Macaúba	15; 5; 350	1,83	7,27	90,90	98,17
PD4M	Macaúba	20; 2,5; 350	0,64	5,31	94,05	99,36
PD5M	Macaúba	20; 5; 300	nd*	nd*	nd*	nd*
PD6M	Macaúba	20; 2,5; 400	1,70	9,13	89,17	98,3

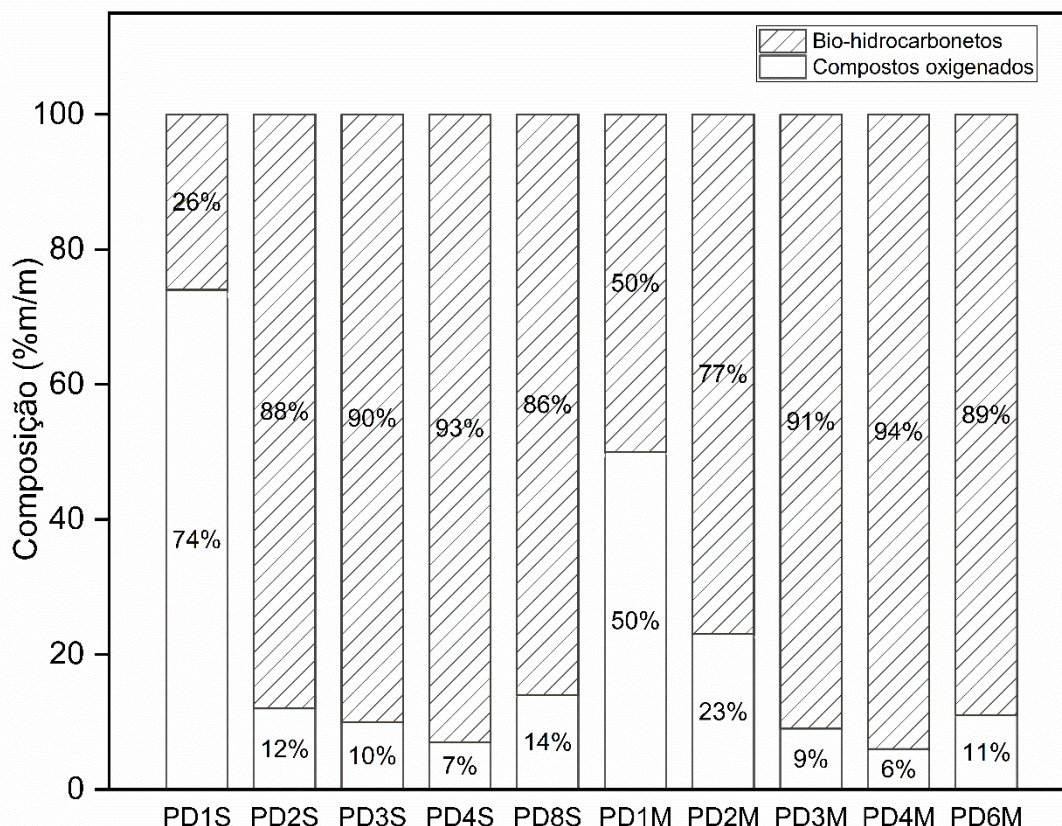
\*Não determinado

TGL = Triglicerídeos; AGL = Ácido graxo livre; HC = hidrocarbonetos

Fonte: Próprio autor.

Considerando que a soma do teor de bio-hidrocarbonetos com o teor de compostos oxigenados perfaz 100 %, pode-se afirmar que o teor de bio-hidrocarbonetos implica diretamente no grau de desoxigenação alcançado em cada reação. Desse modo, na Figura 26 são indicados os teores de

hidrocarbonetos e compostos oxigenados nos produtos líquidos obtidos nas reações empregando o sistema de destilação reativa.



**Figura 26** – Composição dos produtos líquidos, obtidos por destilação reativa. Fonte: Próprio autor.

Em relação à temperatura da reação, como indicado anteriormente, as reações realizadas a 300 °C (PD5S, PD6S, PD7S e PD5M) não geraram produto condensado, o que pode ser justificado pelo favorecimento da decomposição dos óleos em estudo apenas na faixa entre 350 °C e 450 °C. Entretanto, avaliando o desempenho do catalisador a 350 °C e 400 °C, sob as condições experimentais fixas de 20 % de catalisador e 2,5 h, as reações PD4S e PD4M, conduzidas em temperatura intermediária (350°C) levaram a um maior rendimento em hidrocarbonetos (93 % para a soja e 94 % para o óleo da polpa de macaúba) do que a 400 °C (86 % para a soja e 89 % para a polpa de macaúba) nas reações PD8S e PD6M. Esse fato pode ser relacionado à ocorrência de reações de polimerização e de formação de coque, que tendem a ser favorecidas em temperaturas mais elevadas.

Avaliando-se a influência da concentração de catalisador comparando-se as reações PD1S, PD2S, PD3S e PD4S, para o óleo de soja e PD1M, PD2M,

PD3M e PD4M para o óleo da polpa da macaúba, observa-se que quanto maior a quantidade do catalisador, maiores foram os graus de desoxigenação dos produtos. Além disso, os resultados mostram que se pode reduzir o tempo de reação pela metade passando-se o teor de catalisador de 15 para 20 %, o que dobraria a capacidade de produção de uma unidade de processamento industrial.

Considerando os dois sistemas estudados, tem-se que o teor de bio-hidrocarbonetos observado para os produtos líquidos obtidos por destilação reativa, foi maior que o teor dos produtos obtidos através do sistema com refluxo em todas as condições reacionais realizadas. Isto ocorreu provavelmente porque parte dos produtos podem ter sido volatilizados e perdidos pelo arraste no sistema de refluxo e também pode ter havido deslocamento do equilíbrio favorecendo a formação de mais produtos, à medida que estes estavam sendo formados e retirados do sistema, na destilação reativa.

Para fins de comparação, um dos maiores teores de bio-hidrocarbonetos para o sistema em refluxo foi 79 %, relativo ao produto PR5, obtido a partir do óleo de soja, com 25 % de catalisador, 2,5 horas de reação e 350 °C. Para esse mesmo tempo e temperatura e com uma quantidade um pouco menor de catalisador (20 %), atingiu-se 93 % de teor de bio-hidrocarbonetos no sistema de destilação reativa.

Segundo Xu et al. (2019), os produtos típicos obtidos a partir do craqueamento catalítico de matéria-prima oleaginosa incluem produtos gasosos, produtos líquidos, água e coque. Desse modo, o produto condensado recolhido no balão nas reações de desoxigenação utilizando a configuração com destilação reativa era composto por uma fase oleosa, de interesse, denominada como produto líquido e uma fase aquosa. Os rendimentos para ambas as fases encontram-se expressos na Tabela 9.

Similarmente ao observado para as reações realizadas no sistema com refluxo, nos produtos da destilação reativa, com exceção das reações ocorridas na ausência de catalisador, os maiores rendimentos líquidos foram observados para os produtos com menores teores de bio-hidrocarbonetos, ou seja, aqueles nos quais a desoxigenação foi menor, porque os produtos oxigenados são menos voláteis e ainda não se decompuseram parcialmente em gases. De

modo geral, os rendimentos de produtos líquidos obtidos pela destilação reativa ainda foram reduzidos quando comparados com o rendimento teórico máximo de hidrocarbonetos (84 % para o óleo de soja e 83 % para o óleo da polpa de macaúba).

Entretanto, quando esses resultados são confrontados com os rendimentos obtidos nas reações empregando o sistema com refluxo, observa-se um aumento significativo dos valores. Esse fato, atrelado ao aumento no grau de desoxigenação observado, indica que a destilação reativa fornece os melhores resultados para a obtenção de bio-hidrocarbonetos.

**Tabela 9** - Rendimento mássico dos produtos condensados obtidos a partir das reações de desoxigenação para o arranjo de destilação reativa.

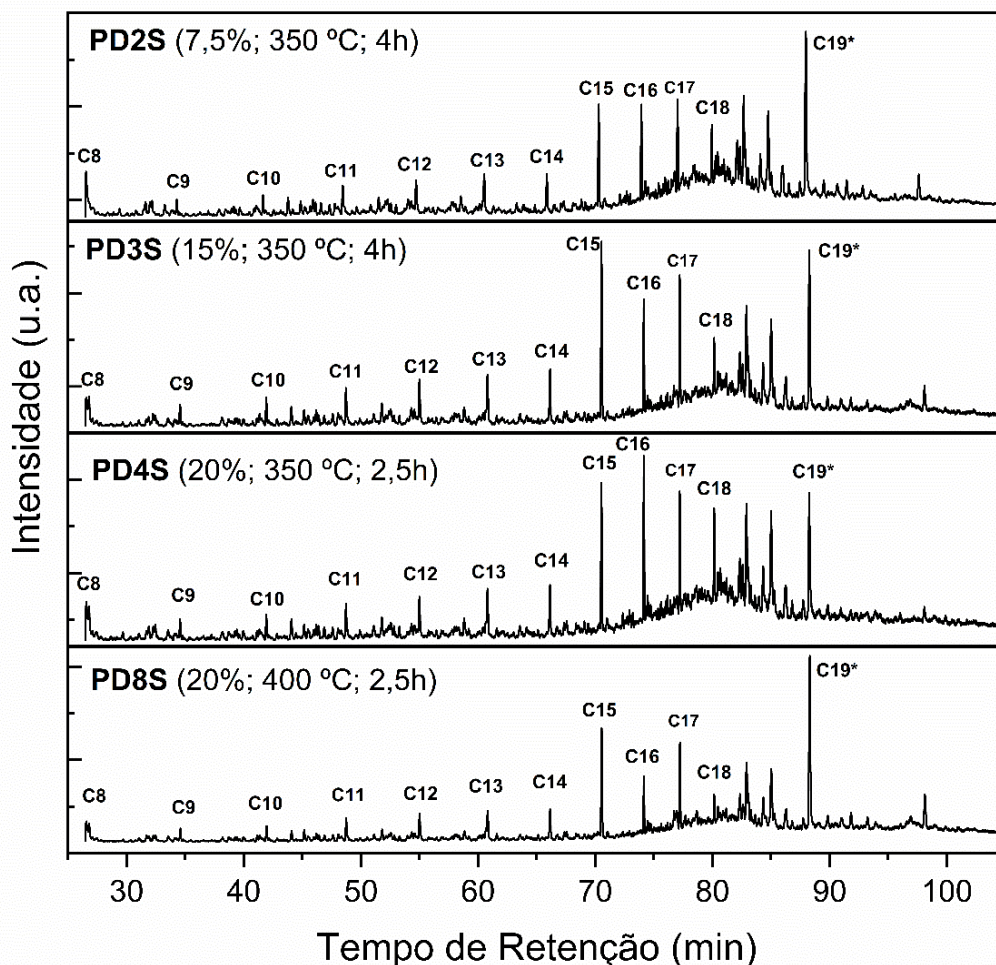
<b>Reação</b>	<b>Rendimento da fase aquosa (% m/m)</b>	<b>Rendimento de produto líquido (% m/m)</b>	<b>Rendimento de produto líquido corrigido (% m/m)</b>
PD1S	2	26	31
PD2S	8	68	81
PD3S	7	58	69
PD4S	6	57	68
PD5S	0	0	0
PD6S	0	0	0
PD7S	0	0	0
PD8S	8	67	80
PD1M	3	38	46
PD2M	5	78	94
PD3M	8	68	82
PD4M	8	66	80
PD5M	0	0	0
PD6M	8	74	89

Fonte: Próprio autor.

O perfil da composição dos produtos foi obtido através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações utilizando o fosfato de nióbio como catalisador e óleo de soja como matéria-prima, encontram-se expressos na Figura 27. Os produtos obtidos a partir do óleo da polpa de macaúba, encontram-se na Figura 28.

Nessas figuras, os picos relativos a bio-hidrocarbonetos parafínicos não ramificados estão identificados com os tamanhos de cadeias carbônicas referentes. Os demais picos, relativos aos hidrocarbonetos restantes,

compostos oxigenados e substâncias utilizadas durante o preparo da amostra (agente sililante), foram identificados no Apêndice A.



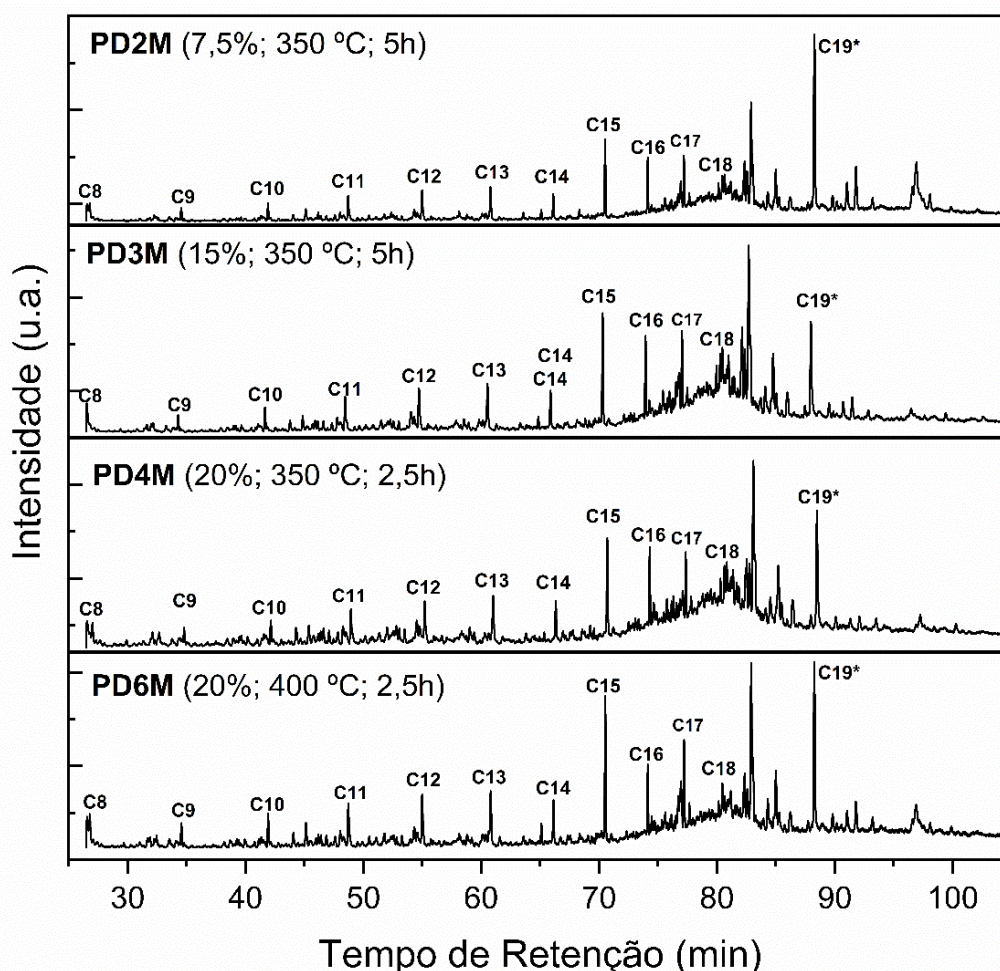
**Figura 27** - Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações do óleo de soja com o catalisador fosfato de nióbio. \*Compostos oxigenados. Fonte: Próprio autor.

Quando se compara o perfil dos cromatogramas dos produtos obtidos, nota-se bastante similaridade entre os mesmos. Esse fato já era esperado, visto que, além da matéria-prima, o catalisador empregado foi o mesmo. Além disso, essa semelhança pode ser considerada uma evidência da boa reprodutibilidade dos resultados.

As presenças de n-pentadecano, C15, n-hexadecano, C16, n-heptadecano C17 e n-octadecano, C18, estão relacionadas com o perfil graxo e a predominância de cadeias de ácido linoleico, oleico e palmítico nos óleos vegetais em estudo. Além disso, a presença de cadeias com números pares e ímpares de carbono são um indicativo de que mecanismos de hidrodesoxigenação (HDO), decarbonilação (DCN) e descarboxilação (DCX)



podem ocorrer ao mesmo tempo para o fosfato de nióbio. Entretanto, deve-se salientar que a ocorrência de hidrodesoxigenação deve ocorrer em menor proporção, visto que demanda, normalmente, pressões muito elevadas de H<sub>2</sub> e a atuação de um metal nobre (SCALDAFERRI, 2019), condições não observadas para as reações em estudo. Análise dos produtos gasosos devem ser feitas para confirmar o mecanismo da reação.



**Figura 28** - Cromatogramas totais de íons dos produtos obtidos a partir das reações do óleo da polpa de macaúba com o catalisador fosfato de nióbio. \*Compostos oxigenados.  
Fonte: Próprio autor.

A fim de facilitar a compreensão a respeito da composição dos produtos, na Tabela 10, os hidrocarbonetos gerados foram classificados em cinco classes distintas: alcanos lineares, alcanos ramificados, cicloalcanos, olefinas e compostos aromáticos. Além disso, na Tabela 10 também encontram-se representados o teor de compostos oxigenados, bem como o teor de hidrocarbonetos totais, definidos a partir da análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

**Tabela 10** - Teor de cada classe de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e total de hidrocarbonetos obtidos nos produtos líquidos das reações, de acordo com a análise por GC-MS.

Produto	Teor de compostos (% m/m)					Compostos oxigenados	Total de hidrocarbonetos (% m/m)
	Alcanos lineares	Alcanos ramificados	Cicloalcanos	Olefinas	Compostos aromáticos		
PD2S	29	8	8	4	31	20	80
PD3S	35	6	7	3	31	18	82
PD4S	33	10	6	2	34	15	85
PD8S	33	1	7	3	25	32	68
PD2M	27	3	12	5	19	34	66
PD3M	32	7	15	6	24	16	84
PD4M	30	11	6	6	33	15	85
PD6M	35	5	3	7	29	22	78

Fonte: Próprio autor.

A tabela mostra a predominância de bio-hidrocarbonetos lineares e aromáticos, tanto para os produtos obtidos a partir do óleo de soja, quanto para os produtos obtidos através do óleo da polpa de macaúba. A formação significativa de compostos aromáticos (até 34 %) pode ser associada ao uso do fosfato de nióbio como catalisador, visto que, de forma geral, o rendimento dos mesmos aumentou, com o aumento do teor de catalisador empregado. Em contrapartida, pode ser observado que o rendimento de olefinas diminuiu. Esse fato indica que um dos produtos primários da decomposição térmica e/ou catalítica dos triglicerídeos seja, possivelmente, as olefinas, as quais sofrem reações secundárias, formando compostos aromáticos a partir de reações catalisadas nos sítios ácidos do catalisador (SCALDAFERRI, 2019).

O teor de compostos aromáticos, quando elevado, pode resultar em problemas na combustão, como a formação de fuligem e carbonização, devendo, portanto, ser limitado (ANP, 2003). Especialmente para o bioquerosene de aviação, de acordo com a resolução de número 778 da ANP (ANP,2019), que rege as especificações dos bioquerosenes de aviação, o querosene parafínico sintetizado com aromáticos (SPK/A) é o tipo que pode

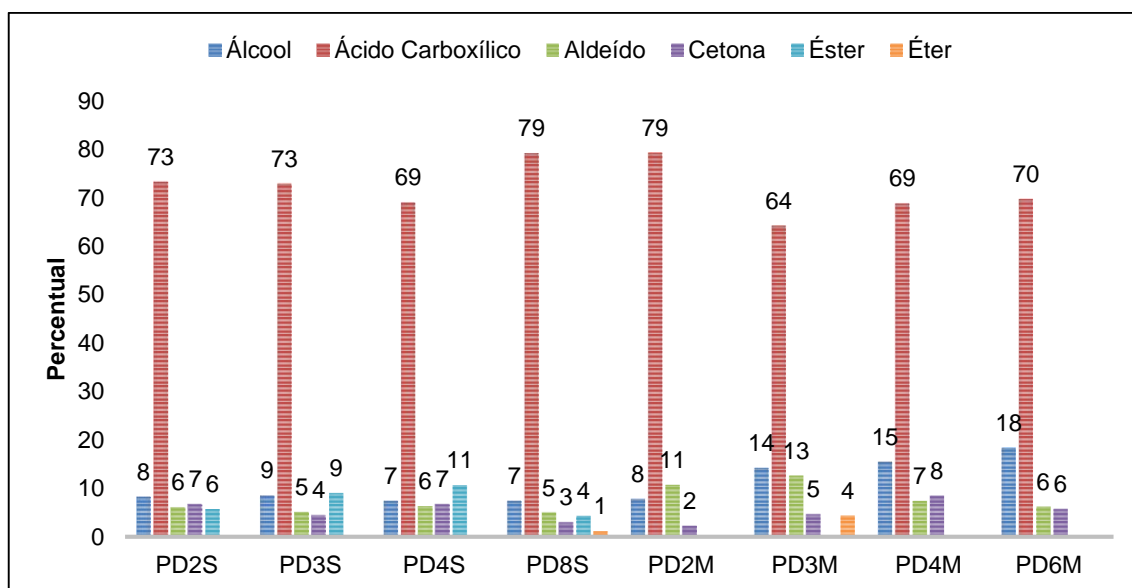


apresentar maior composição em aromáticos, que é de até 20 %. Diante do fato de que quase a totalidade dos produtos não atendem essa especificação, a combinação do fosfato de nióbio com metais com elevada função hidrogenante ou a realização de um segundo estágio empregando catalisadores metálicos, poderiam reduzir o teor desses compostos nos produtos obtidos (SCALDAFERRI, 2019).

Outra observação importante está no fato de que o uso do catalisador favoreceu consideravelmente o aumento do rendimento de alcanos ramificados, ou seja, o fosfato de nióbio atuou de forma efetiva nas reações de isomerização. Um bom exemplo dessa relação, está no acréscimo de 3 % para 11 %, nos produtos PD2M e PD4M, nos quais foram empregados 7,5 % e 20 %, respectivamente, de fosfato de nióbio. Este comportamento é importante, pois a presença de compostos ramificados melhora as propriedades a frio do produto, essenciais para uso como combustível de aviação (SOUSA, 2016). De forma contrária, uma elevação da temperatura, de 350 para 400 °C, reduziu o rendimento de alcanos ramificados nos produtos, tanto para o óleo de soja (PD4S e PD8S), quanto para o óleo da polpa de macaúba (PD4M e PD6M).

O fosfato de nióbio foi fundamental na desoxigenação do óleo de soja e do óleo da polpa de macaúba, reduzindo significativamente o teor de compostos oxigenados com o aumento da massa do catalisador. O teor de bio-hidrocarbonetos determinado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi um pouco menor que o valor indicado pela análise empregando espectroscopia na região do infravermelho médio. Esse fato pode ser justificado, visto que por CG-EM, é possível determinar a presença de compostos oxigenados de cadeias menores, indicados na Figura 29, como cetonas, aldeídos, álcoois, entre outros, sendo que todos os oxigenados somam 100 %.

Foi possível observar que a grande maioria dos compostos oxigenados são ácidos carboxílicos identificados como ácidos graxos. Esse fato reforça os resultados apresentados pela espectroscopia na região do infravermelho, indicando que a reação não foi completamente efetiva ao desoxigenar os ácidos graxos livres formados a partir dos triglicerídeos.



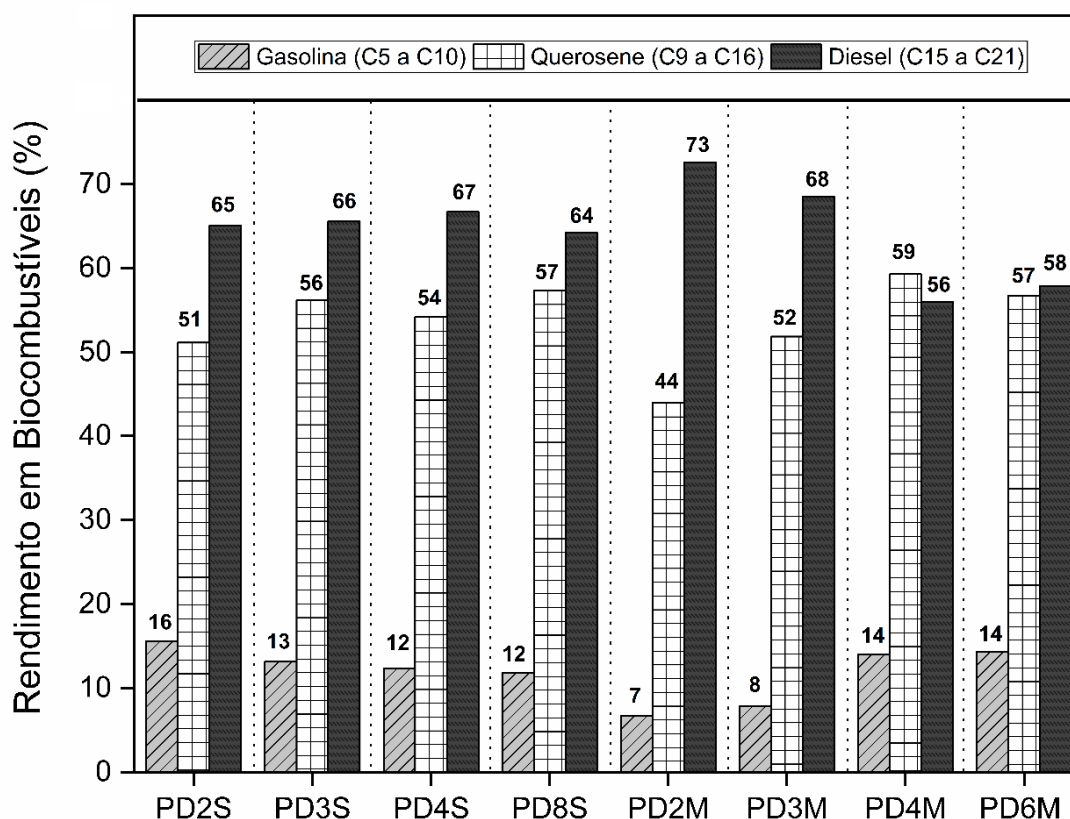
**Figura 29** - Classificação dos compostos oxigenados em subclasses.

Fonte: Próprio autor.

Entretanto, as reações aqui descritas mostram um ganho significativo quando comparadas a outros estudos presentes na literatura. O teor de bio-hidrocarbonetos, 82 % para o óleo de soja, obtido para a reação PD3S (15 %, 350 °C, 4 h) é superior ao obtido por Scaldaferrri (2019), que foi de 77 %, empregando-se condições reacionais semelhantes (15 %, 350 °C, 5 h), entretanto, fazendo uso de uma atmosfera de 10 bar de H<sub>2</sub>. Cabe salientar que o uso de pressão atmosférica, eliminando o emprego de gás hidrogênio, proporciona ao processo redução de custos operacionais e de investimentos estruturais, além de proporcionar maior segurança para as unidades industriais.

Visando uma análise semi quantitativa das frações dos diferentes tipos de biocombustíveis, possíveis de serem obtidos, as quantidades relativas das cadeias carbônicas presentes em cada produto em estudo foram estimadas a partir da integração dos picos dos cromatogramas. Dessa forma, os percentuais foram relacionados ao tamanho das cadeias dos bio-hidrocarbonetos, de acordo com os dados obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Na Figura 30, os bio-hidrocarbonetos obtidos em cada reação foram classificados em faixas de tamanho correspondente aos da biogasolina (intervalo de C5 a C10), bioquerosene de aviação (entre C9 e C16) e de diesel verde (fração entre C15 e C21) (KARATZOS et al., 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). A soma dos percentuais dos biocombustíveis não é de 100 %, pois está associada à ocorrência de cadeias

com mesmo número de carbonos em diferentes frações de combustíveis, sendo, desse modo, quantificadas mais de uma vez.



**Figura 30** - Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, bioquerosene e diesel verde nos produtos das reações.  
Fonte: Próprio autor.

A fração menos favorecida entre os produtos formados foi a de bio-hidrocarbonetos correspondente a gasolina, com rendimentos entre 7% e 16%. Desse modo, pode-se dizer que sob as condições de reação estudadas, a obtenção de bio-hidrocarbonetos leves não foi favorecida, indicando que o craqueamento não foi observado de forma intensa nos produtos líquidos analisados. Em contraste, pode-se notar uma predominância para a produção de biocombustíveis correspondentes à fração de diesel verde, que variou de 56 % a 73 %. De modo geral, pode-se afirmar ainda que, apesar de priorizar a formação de bio-hidrocarbonetos na faixa do diesel verde, o fosfato de nióbio também apresentou um grande potencial para a produção de bioquerosene de aviação, visto que obteve rendimentos entre 44 % e 59 %, provavelmente como consequência de reações de craqueamento (SCALDAFERRI, 2019).

Comparando os resultados dos produtos PD4S e PD8S, foi possível avaliar o efeito da temperatura de reação, nas condições fixas de 20 % de catalisador e 2,5 h. O produto PD4S, correspondente à reação realizada a 350 °C, apresentou maior teor de compostos na faixa de diesel verde (67 %), em relação ao produto PD8S (64 %), realizado a 400 °C. Seguindo essa mesma linha, o teor de compostos na faixa do bioquerosene de aviação sofreu um aumento, à medida que a temperatura subiu. Essas relações confirmaram a tendência de ocorrerem maiores reações de craqueamento, quanto maior for a temperatura do processo.

Por fim, considerando todas as informações apresentadas, pode-se concluir que os melhores resultados foram obtidos a partir das reações PD4S (20 % de catalisador, 350 °C e 2,5 h) utilizando óleo de soja como matéria-prima e PD4M (20 % de catalisador, 350 °C e 2,5 h), empregando óleo da polpa de macaúba. Além das quantidades pouco significativas de compostos oxigenados presentes nesses produtos (15 %), eles apresentaram elevado conteúdo de alcanos lineares e ramificados e teores relativamente baixos de cicloalcanos e olefinas, características desejáveis para o uso com combustíveis.

Além disso, considerando esses dois produtos em relação aos rendimentos em biocombustíveis, tem-se que o produto PD4M, obtido a partir do óleo da polpa de macaúba, apresentou-se o mais atraente para formulações de bioquerosene de aviação, visto que foi o produto com maiores proporções de bio-hidrocarbonetos na faixa desse biocombustível (59 %), enquanto que o produto PD4S, obtido a partir do óleo de soja, é mais indicado para formulações de combustíveis na faixa do diesel verde, com rendimentos de 67 %.

Os produtos PD4S e PD4M também foram avaliados em relação à presença de catalisador lixiviado em suas composições. Os resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado indicaram teores de nióbio menores que o limite de detecção do equipamento, que é de 1,1 mg kg<sup>-1</sup>. Desse modo, é possível afirmar que, caso tenha ocorrido lixiviação do catalisador no produto, esta foi irrisória, não afetando a performance do catalisador e nem a composição dos produtos gerados.

A Tabela 11 indica os valores determinados experimentalmente para o poder calorífico superior dos produtos PD4S e PD4M, bem como os valores

especificados pela ANP para a gasolina, querosene de aviação e diesel, para fins de comparação.

**Tabela 11** - Tabela comparativa do poder calorífico superior dos produtos obtidos com os combustíveis de origem fóssil.

	<b>PD4S</b>	<b>PD4M</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Querosene de aviação</b>	<b>Diesel</b>
<b>PCS (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>	43,32	44,62	43,54	43,54	42,29

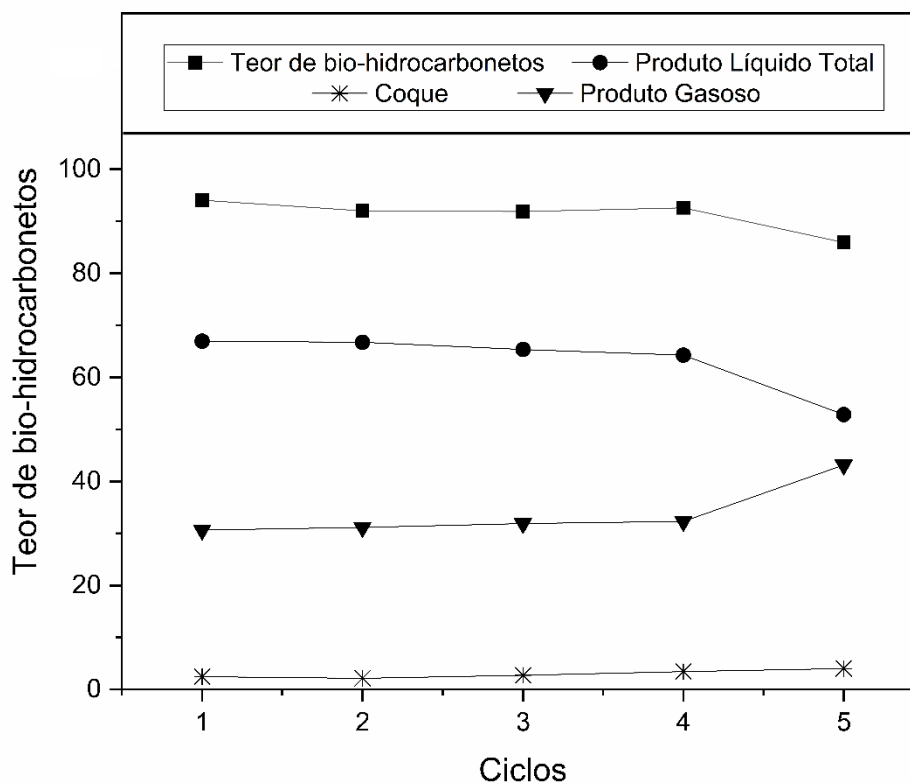
Fonte: Adaptado de ANP (2018) e Sousa (2016)

O poder calorífico é uma propriedade fundamental para a avaliação dos produtos com fins combustíveis, visto que esta propriedade quantifica a energia liberada em sua combustão, que uma vez convertida em energia mecânica, torna-se responsável por impulsionar os motores (LEONARDO; MURTA; DWECK, 2017). Os valores obtidos para o poder calorífico superior dos produtos das reações são similares aos dos combustíveis fósseis, ressaltando ainda mais a possibilidade de utilização desses produtos como substituintes ou em blends com os combustíveis de origem fóssil.

### **5.3.3 Reuso do catalisador e quantificação de coque**

A estabilidade do catalisador é uma característica de grande importância para uso em aplicações industriais. Por esse motivo, o reuso do catalisador fosfato de nióbio foi investigado e os resultados dos cinco ciclos realizados encontram-se indicados na Figura 31, para a condição reacional 20 % m/m de catalisador, 350 °C e 2,5 h para o óleo da polpa de macaúba (PD4M).

Pode-se observar que a atividade catalítica, representada pelo teor de bio-hidrocarbonetos formados em cada ciclo, apresenta uma redução no segundo ciclo de reuso, passando de uma desoxigenação de 94 % para 91 % e decaindo lentamente nos ciclos subsequentes. Após o quinto ciclo, a desoxigenação foi reduzida para 86 %, representando uma perda de 8,5 % na atividade do catalisador. Essa redução na atividade catalítica do fosfato de nióbio pode ser relacionada com a perda dos sítios ativos do catalisador devido às elevadas temperaturas de calcinação empregadas entre os ciclos de reuso (SOUSA et al., 2018).



**Figura 31** - Avaliação do reuso do fosfato de nióbio como catalisador.  
 Fonte: Próprio autor.

Os dados também mostraram que houve maior formação de gases no ciclo 3 e 4 com redução de produtos líquidos em comparação com os primeiros ciclos, indicando maiores intensidades das reações de craqueamento. Cerca de 2,5 % a 4 % do óleo da polpa de macaúba foi perdido em forma de coque em cada ciclo, sendo que as maiores perdas aconteceram para os ciclos finais. Dos resultados apresentados, confirma-se a relação de que quanto maior a formação de coque, mais acentuada é a desativação do catalisador e conseqüentemente, menor o teor de bio-hidrocarbonetos gerados. Entretanto, pode-se afirmar que o catalisador apresentou estabilidade relativamente elevada, podendo ser usado por pelo menos 4 ciclos, seguramente. Estudos complementares de reativação deste catalisador podem apresentar resultados ainda melhores.

## 6. CONCLUSÕES

Conclui-se dos experimentos que o catalisador fosfato de nióbio proporcionou elevados graus de desoxigenação em processos empregando pressão atmosférica para ambos os arranjos estudados: refluxo e destilação reativa. Para o refluxo, o maior teor de hidrocarbonetos formado, 73 %, segundo análise por espectroscopia na região do infravermelho médio, foi obtido para a reação PR3S, na qual utilizou-se óleo de soja como matéria-prima, concentração de 15 % em massa de catalisador, tempo de reação de 4 horas e temperatura de 350 °C.

Entretanto algumas limitações para o uso do arranjo em refluxo foram encontradas. Os rendimentos líquidos observados deixaram a desejar, sendo de apenas 48 % para a reação PR3S, citada anteriormente. Além disso, os produtos obtidos apresentaram elevada viscosidade e cor escura, indicando a ocorrência de degradação térmica e de considerável formação de coque, sugerindo necessidade de se retirar o produto do sistema, assim que ele fosse gerado.

Para o arranjo de destilação reativa, do ponto de vista da desoxigenação, destacam-se as reações PD4S, para o óleo de soja e PD4M, para o óleo da polpa da macaúba, nas quais foram empregadas 20 % em massa de catalisador, um tempo de reação de 2,5 horas e temperatura de 350 °C. Os teores de hidrocarbonetos obtidos para essas reações, considerando a análise por espectroscopia na região do infravermelho médio foram similares, 93 % e 94 % respectivamente, indicando um ganho em relação ao arranjo anterior.

Levando em consideração a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, a qual possibilita também a identificação de compostos oxigenados de cadeias menores, a eficiência de desoxigenação de ambas as reações foi de 85 %. Outro ganho relacionado à utilização desse processo relaciona-se ao aumento do rendimento dos produtos líquidos de interesse, que foi de 68 % para o produto PD4S e de 80 % para o produto PD4M. Nesse sentido, por proporcionar elevadas taxas de desoxigenação e maiores rendimentos de produto líquido, escolheu-se o processo de destilação reativa como o mais adequado para a produção de biocombustíveis *drop-in* a pressão atmosférica.

Desse modo, levando em consideração as reações realizadas através do arranjo por destilação reativa, obteve-se de modo geral, uma gama de compostos, especialmente alcanos lineares e compostos aromáticos, sem a presença significativa de olefinas e oxigenados. O baixo teor de produtos oxigenados na estrutura encontrado para as reações PD4S e PD4M (15 %), comprova o elevado poder calorífico encontrado para as amostras, os quais são similares ao determinado para os combustíveis convencionais.

Além disso, pode-se afirmar que o fosfato de nióbio, nas condições estudadas permite, eficazmente, a produção de bio-hidrocarbonetos que possam ser formulados como biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel verde. Destacam-se os rendimentos em bioquerosene de aviação, 59 %, para a reação PD4M empregando óleo da polpa de macaúba e rendimento em diesel verde, 67 %, no produto PD4S, no qual óleo de soja foi empregado como material de partida. Esses resultados ressaltam que os produtos obtidos são especialmente atraentes para possíveis formulações de blends com o querosene e o diesel de origem fóssil. O catalisador pode ser usado por até 5 ciclos com boa eficiência.

Por fim, cabe enfatizar que as possibilidades aqui apresentadas para produção de biocombustíveis *drop-in* são relevantes para o desenvolvimento sustentável de tecnologias inovadoras, visto que empregam matérias-primas e catalisador abundantes em nosso país. Além disso, a principal importância deste trabalho relaciona-se ao desenvolvimento de processos utilizando condições brandas de reação. O uso de pressão atmosférica, eliminando o emprego de gás H<sub>2</sub> proporciona ao processo uma enorme redução de custos operacionais, exigindo baixos investimentos estruturais e proporcionando maior segurança para as unidades industriais.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentados alguns aspectos a serem investigados em outros trabalhos, com a finalidade de complementar este estudo:

- Caracterizar os biocombustíveis produzidos em relação às demais propriedades físico-químicas, a fim de estabelecer comparações com os combustíveis de origem fóssil análogos.
- Estudar e otimizar a atividade catalítica do fosfato de nióbio em conjunto com metais (catalisadores bifuncionais) visando a produção mais direcionada de bioquerosene de aviação e, especialmente, a redução do teor de compostos aromáticos nos produtos formados;
- Separar as frações dos biocombustíveis produzidos, de acordo com o tamanho das cadeias, com a finalidade de criar blends com seus análogos fósseis, bem como avaliar os parâmetros físico-químicos dessas misturas.
- Testar as condições reacionais estudadas em reator contínuo, visando otimizar as reações e obter maiores índices de desoxigenação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário Mineral Brasileiro - 2018**. Disponível em: [http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb\\_2018.pdf](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf). Acesso em: 22 ago. 2019.

AGUIAR, R. R. **Produção de etanol de segunda geração**. 2017. 85f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

AKALIN, E. et al. Co-hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass with Kukersite Oil Shale. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 8, p. 7424–7435, 2019.

ALSULTAN, G. A. et al. Deoxygenation of waste cooking to renewable diesel over walnut shell-derived nanorode activated carbon supported CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. August, p. 311–323, 2017.

AMEEN, M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. August, p. 1072–1088, 2017.

ANÍSIO, D. N. **Estudo do processo de extração do óleo da macaúba (Acrocomia Intumescens)**. 2016. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução Nº 758, de 23 de novembro de 2018**. 2018. Disponível em: [https://ubrabilio.com.br/wp-content/uploads/2018/11/2018-11-27\\_Resolu%C3%A7%C3%A3o\\_ANP\\_758-2018\\_-\\_Regulamenta%C3%A7%C3%A3o\\_Certifica%C3%A7%C3%A3o\\_RenovaBio.pdf](https://ubrabilio.com.br/wp-content/uploads/2018/11/2018-11-27_Resolu%C3%A7%C3%A3o_ANP_758-2018_-_Regulamenta%C3%A7%C3%A3o_Certifica%C3%A7%C3%A3o_RenovaBio.pdf). Acesso em: 07 nov. 2020.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados Estatísticos**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 07 nov. 2020a.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Etanol**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol>. Acesso em: 07 nov. 2020b

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Gasolina**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>. Acesso em: 07 nov. 2020c.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP reduz temporariamente percentual de biodiesel misturado ao diesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/5795-anp>

reduz-temporariamente-percentual-de-biodiesel-misturado-ao-diesel. Acesso em: 07 nov. 2020d.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **PANP 137 - 2000**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2000/agosto&item=panp-137--2000>. 2003. Acesso em: 18 dez. 2020.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RANP 778 - 2019**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/abril&item=ranp-778-2019&export=pdf>. 2019. Acesso em: 18 dez. 2020.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 270**: Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, Diário Oficial da República Federativa do Brasil. 2005.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY. **Official Method Cd 3d-63**: Acid Value of Fats and Oils. 2017.

ARGÔLO, E. de J. **Estudo da biocorrosão do aço carbono AISI 1020 imerso em diferentes teores de água do mar e diesel S10 BX**. 2017. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 240–255, 2015.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D240**: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. 2019a.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7566**: Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. 2019b.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6751**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Bland Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. 2016a.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7371**: Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method). 2014.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304-16e1**: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. 2016b.

AUED-PIMENTEL, S.; ZENEBON, O. Total lipids and fatty acids in nutritional label information of packed foods: aspects on legislation and quantification. **Semantic Scholar**, v. 68, n. 2, p. 167–181, 2009.

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª ed. Editora UFV, 2013.

BEZERRA, K. S.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Gas chromatographic analysis of free steroids in biodiesel. **Fuel**, v. 130, p. 149–153, 2014.

BRANCO, J. E. H.; BARTHOLOMEU, D. B.; VETTORAZZI, A. C. Avaliação das emissões de co<sub>2</sub> na etapa de transporte do etanol: aplicação de um modelo de otimização. **Transportes**, v. 28, n. 1, p. 63–80, 2020.

BRASIL. **Acordo de Paris**. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 20 set. 2020a.

BRASIL. **RenovaBio - Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/32426543/RenovaBio+-Nota+Explicativa/52ef58fa-ae4d-43d0-b5a4-c658e3660825;jsessionid=9B0CC2FAD5CF6053296CC7057FF5421D.srv155>. Acesso em: 13 abr. 2019.

BRASIL. **Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel sobe para 12%**. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-sobe-para-12>. Acesso em: 07 nov. 2020b.

BRUDER, S. et al. Drop-in biofuel production using fatty acid photodecarboxylase from *Chlorella variabilis* in the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2019.

CAI, J. et al. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. April 2017, p. 2705–2715, 2018.

CARDOSO, A. et al. Opportunities and challenges for sustainable production of *A. aculeata* through agroforestry systems. **Industrial Crops and Products**, v. 107, n. April, p. 573–580, 2017.

CARNITI, P. et al. Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 93-102, 2016.

CARVALHO, A. C. O. **Características físico-químicas de óleos vegetais puros e adulterados**. 2017. 79 f. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2017.

CARVALHO, J. H. L. DE; BREGADIOLLI, B. A.; FILHO, L. C. DA S. Niobium

compounds in transesterification reactions of soybean oil: A promising use of NbCl<sub>5</sub>. **Orbital**, v. 10, n. 5, p. 423–429, 2018.

CÉSAR, A. D. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, 2015.

CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H.; HERTWICH, E. Effects of boreal forest management practices on the climate impact of CO<sub>2</sub> emissions from bioenergy. **Ecological Modelling**, v. 223, n. 1, p. 59–66, 2011.

CHOUDHARY, T. V.; PHILLIPS, C. B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 1–12, 2011.

CICONINI, G. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. 2012. 150f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2012.

COELHO, R. M. et al. Non-biotic factors determining plasticity of the prospective oil-rich macauba palm (*Acrocomia aculeata*). **Agroforestry Systems**, v. 93, n. 3, p. 771–782, 2019.

COLOMBO, C. A. et al. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, 2018.

COLOMBO, C. A. The oil & protein crop supply chain in south america la filière óleo protéagine use em amérique du sud. **EDP Sciences**, v. 25, p. 9, 2017.

COSTA, J. E. B. **Zeólita HZSM-5 sintetizadas a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio para desozigenação dos produtos da pirólise da fibra de coco**. 2017. 105f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

DE MATOS, P. R. R. et al. Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 293–303, 2018.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análises de componentes principais: Um tutorial, Parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223 – 229, 2012.

DE SOUZA, L. M.; MENDES, P.; ARANDA, D. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. April, p. 426–438, 2018.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral - 2015**. v. 35, 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2015/view>. Acesso em: 14 ago. 2019.

DIN – GERMAN INSTITUTE OF STANDARDIZATION. **DIN EN 14103**: Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2011.

DONGIL, A. B. Recent Progress on Transition Metal Nitrides Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1111, 2019.

DUPRAI, I. D. Variacao da composicao de acidos graxos dos oleos de polpa e amendoa de macauba. In: 4<sup>o</sup> CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2010, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: 2010. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25892/1/2010-086.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2020.

EIA – ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION'S. **World Energy Outlook 2018: Perspectivas energéticas globais a longo prazo**. Disponível em: [http://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/12\\_April\\_EPE\\_WEO\\_launch\\_Clean\\_%28002%29.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/12_April_EPE_WEO_launch_Clean_%28002%29.pdf). Acesso em: 12 jun. 2019.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional 2020**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>. Acesso em: 07 nov. 2020.

FRANCESCHINI, G. M.; CAVICHIOLI, F. A. Viability of corn ethanol in relation to sugarcane ethanol. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DE TAQUARITINGA, 2019, Taquaritinga. **Anais...** Taquaritinga, 2019. p. 112-122.

FILHO, S. T. et al. Avaliação Do Nível De Deterioração Do Óleo Vegetal Utilizado Em Estabelecimentos Comerciais De Duque De Caxias – Rj. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 13, n. 13, p. 2710–2715, 2013.

GARCIA, J. U. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Ecletica Química**, v. 29, n. 2, p. 41–46, 2004.

GOSSELINK, R. W. et al. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

GOUSI, M. et al. Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc. **Catalysis Today**, n. November 2018, p. 0–1, 2019.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. October, p. 709–729, 2017.

HASEEB, A. S. M. A. et al. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 922–931, 2011.

HILLIER, J. et al. Greenhouse gas emissions from four bioenergy crops in

England and Wales: Integrating spatial estimates of yield and soil carbon balance in life cycle analyses. **GCB Bioenergy**, v. 1, n. 4, p. 267–281, 2009.

HONGLOI, N. et al. Nickel catalyst with different supports for green diesel production. **Energy**, v. 182, p. 306–320, 2019.

IHA, B. K. V. et al. Equações lineares e não lineares para prever o comportamento de propriedades físico-químicas de combustível de aviação misturado com bioquerosene drop-in alternativo. **Química Nova**, v. 42, n. 1, p. 1–9, 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1 edição. 2008.

JÚNIOR, F. Cresce expotação de soja do Brasil para a China. 2019. **Jornal da USP**. Disponível em: <https://jornal.usp.br/atualidades/cresce-exportacao-de-soja-do-brasil-para-a-china/>. Acesso em: 27 nov. 2019.

JUNQUEIRA, N. **Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel**. 2014. Disponível em: <https://www.douradosagora.com.br/tecnologia/macauaba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel>. Acesso em: 14 out. 2019.

KARATZOS, S. et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2017.

KARATZOS, S.; MCMILLAN, D. J.; SADDLER, J. N. The potential and challenges of “drop in” biofuels. **IEA Bioenergy**, v. 39, July 2014, p. 1 – 202, 2014.

LEONARDO, R. S.; MURTA, V. M. L.; DWECK J. Evaluation of different aging procedures on biodiesel thermal degradation process. **J Therm Anal Calorim**. 2017;130(1):541–7.

LI, X. et al. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 3762–3797, 2018.

LIEB, V. M. et al. Fatty acids and triacylglycerols in the mesocarp and kernel oils of maturing Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits. **NFS Journal**, v. 14–15, n. December 2018, p. 6–13, 2019.

LIMA, N. D. da S. et al. Classifying the level of energy-environmental efficiency rating of Brazilian ethanol. **Energies**, v. 13, n. 8, p. 12–14, 2020.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: na overview of the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application in the heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J.; **Biocombustíveis**, 1ª ed., Ed. Interciência: Rio de Janeiro, 2012.

MAFIOLETTI, R.; MARTINS, G.; TURRA, F. Ethanol production in United States of America. **Revista de Política Agrícola**, v. 3, p. 96 – 107, 2011.

MELO, N. D. P. A. **O Nióbio no Brasil**. 2017. 31f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Relações Internacionais) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MILANEZ, A. Y. et al. A produção de etanol pela integração do milho-safrinha às usinas de cana-de-açúcar: avaliação ambiental, econômica e sugestões de política. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, n. 41, p. 147-208, 2014.

MITTAINÉ, J. F. The oil & protein crop supply chain in South America: Introduction. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, p. 1–2, 2018.

MOLEFE, M.; NKAZI, D.; MUKAYA, H. E. Method Selection for Biojet and Biogasoline Fuel Production from Castor Oil: A Review. **Energy and Fuels**, v. 33, p. 5918–5932, 2019.

MONCADA, J. J. M. **Pirólise dos sabões derivados dos óleos da poupa da macaúba e de crambe para obtenção de bio-óleo**. 2016. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

MONTOYA, J. P. G; DIAZ, G. J. A.; ARRIETA, A. A. Effect of equivalence ratio on knocking tendency in spark ignition engines fueled with fuel blends of biogas, natural gas, propane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 51, p. 23041–23049, 2018.

MOREIRA, J. de B. D.; REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, v. 269, n. September 2019, p. 117253, 2020.

NUNES, A. A. et al. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 117, n. 12, p. 2036–2043, 2015.

OH, Y. K. et al. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. **Bioresource Technology**, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

OROZCO, L. M. et al. Second-generation green diesel from castor oil: Development of a new and efficient continuous-production process. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 149–156, 2017.

PATTANAIK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. October, p. 545–557, 2017.

PAVIA, D. L. et al. Espectroscopia no Infravermelho. In: **Introdução à Espectroscopia**. 4ª ed. Bellingham: CENGAGE Learning, p. 15 – 98, 2010.



PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Effect of temperature on the synthesis of hydrous metallic oxides and adsorption of Ag<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions. *Cerâmica*, v. 52, p. 249-254, 2006.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 2, p. 426–432, 2005.

PRATES-VALÉRIO, P.; CELAYETA, J. M. F.; CREN, E. C. Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, n. 5, p. 1–8, 2019.

PRIMO, A.; GARCIA, H. Zeolites as catalysts in oil refining. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7548–7561, 2014.

RADE, L. L. et al. Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. **Renewable Energy**, v. 131, p. 348–355, 2019.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RIBEIRO, P. **Análises físico-químicas de óleo de soja refinado comercializado em Ponta Grossa – Paraná**. 2016. 34f. Monografia (Tecnólogo em Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016.

REGUERA, F. M. et al. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 343–348, 2004.

RENCORET, J. et al. Variability in Lignin Composition and Structure in Cell Walls of Different Parts of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) Palm Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 138–153, 2018.

REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Tendências e oportunidades para pesquisas em bioocmbustíveis. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, 2017.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, vol. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009

RUDNICK, R. L. **Synthetics, mineral oil, and Bio-based lubricants**. 2. ed. New York, 2013.

SANAHUJA-PAREJO, O. et al. Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. May, p. 1202–1212, 2018.

SCALDAFERRI, C. A. **Síntese de bio-hidrocarbonetos via catálise heterogênea para a produção de bioquerosene de aviação e diesel verde**.

2019. 170f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. November 2018, p. 98–109, 2019a.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, n. October 2018, p. 303–313, 2019b.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, n. December 2018, p. 458–466, 2019c.

SHIMADA, Iori et al. Deoxygenation of triglycerides by catalytic cracking with enhanced hydrogen transfer activity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 1, p. 75–86, 2017.

SILVA, C. C.; POLLI, S. A. O programa nacional de produção e uso do biodiesel - PNPB e a atuação da agricultura familiar. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 3, n. 2, p. 3542–3555, 2020.

SILVA, F. S. G.; MIGOT, B. C.; SILVA, F. C. A Importância do bioetanol dentro do contexto brasileiro, comparação de sua síntese a partir de cana de açúcar e milho e bioetanol de segunda geração. In: 8ª JORNADA CIÊNCIA E TECNOLÓGICA DA FATEC DE BOTUCATU, 2018, Botucatu. **Resumos... Botucatu: 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/213157/1/Importancia-bioetanol-Jornacitec-2019.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2020.**

SILVA, L. N. **Síntese e Caracterização de Biocombustíveis Drop-in a partir dos Óleos da Macaúba**. 2016. 163f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Production of Cold-Flow Quality Biodiesel from High-Acidity On-Edible Oils—Esterification and Transesterification of Macauba (*Acrocomia aculeata*) Oil Using Various Alcohols. **Bioenergy Research**, v. 9, n. 3, p. 864–873, 2016.

SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016.

SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metálica com catalisador básico**. 2014. 142f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVERSTEIN, R. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. John Wiley & Sons, 2005.

SOAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007

SOUZA, F. G.; RODRIGUES, F. M.; RODRIGUES, L. G. DA S. M. Extração artesanal e caracterização do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) em dois estágios de maturação. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 193, p. 1–8, 2013.

SOUSA, F. P. **Produção de biodiesel, diesel verde e bioquerosene de aviação via catálise heterogênea**. 2016. 175f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SOUSA, F. P. et al. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, n. March, p. 149–156, 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TILAHUN, W. W. et al. Increase in oil content and changes in quality of macauba mesocarp oil along storage. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 26, n. 2, 2019.

TOLENTINO, M. C. et al. Evaluation of stability photo-oxidative of canola oil and corn oil in the presence of synthetic antioxidants/Avaliação da estabilidade foto-oxidativa dos óleos de canola e de milho em presença de antioxidantes sintéticos. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 4, 2014.

TROMBETA, N. DE C.; FILHO, J. V. C. Potencial e disponibilidade de biomassa de cana-de-açúcar na Região Centro-Sul do Brasil: Indicadores agroindustriais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 55, n. 3, p. 479–496, 2017.

USDA – DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS. **Produção de etanol no Brasil deve cair 16% em 2020, para 31,35 bilhões de litros**. Disponível em: <https://usdabrazil.org.br/dados-e-analises/>. Acesso em: 06 fev. 2020.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 197–206, 2017.

VANDICHEL, M. et al. Assembly of cyclic hydrocarbons from ethene and propene in acid zeolite catalysis to produce active catalytic sites for MTO conversion. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 1, p. 67–78, 2010.

VERZIU, M. et al. Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 373–381, 2008.

WANG, C. et al. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. **Catalysis Today**, v. 234, p. 153–160, 2014.

WEI, H. et al. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. **Fuel**, v. 254, n. January, 2019.

WEI, W.; YANG, H.; WU, S. Efficient conversion of carbohydrates into levulinic acid over chromium modified niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 256, n. August, p. 115940, 2019.

XIAO, X. et al. The role of oxygen vacancies in biomass deoxygenation by reducible zinc/zinc oxide catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 7, p. 1819–1827, 2018.

XU, J. et al. Integrated catalytic conversion of waste triglycerides to liquid hydrocarbons for aviation biofuels. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 784–792, 2019.

YANG, J. et al. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. **Fuel**, v. 237, n. August 2018, p. 916–936, 2019.

YASYERLI, N.; ARBAG H.; ERDOGAN, B. SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3. p. 1396-1405, 2018.

ZHANG, Jingjing; ZHAO, Chen. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. **Chemical Communications**, v. 51, n. 97, p. 17249–17252, 2015.

## APÊNDICE A

**Tabela A1** - Compostos identificados para o produto PD2S através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.552	n-Octane	2.12	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
29.419	2,5-Dimethylheptane	0.51	788 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
30.800	Ethylbenzene	0.37	893 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
31.631	2-Methyloctane	0.6	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
31.998	Cyclohexanone	0.41	891 ± 57	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Oxygenated compound
32.197	3-Methyloctane	0.4	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
33.262	Benzene, 1,4-dimethyl-	0.62	848 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.293	n-Nonane	0.84	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
37.883	1,3,5-Cycloheptatriene, 7-ethyl-	0.63	946 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
38.430	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	0.46	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.666	n-Decane	1.04	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
43.788	Indan	1.35	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
44.854	Phenoxytrimethylsilane	0.88	978± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.219	Naphthalene, 1,2,3,5,8,8a-hexahydro-	0.7	1094± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
45.899	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.57	993± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.134	2-Methyldecane	0.46	1051± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
46.585	3-Methyldecane	0.62	1051± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.317	Indan, 4-methyl-	0.61	1160± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
47.789	1-Undecene	0.44	1123± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.449	Undecane	1.31	1115± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
50.823	5-Methylindan	0.52	1160± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
51.523	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	1.07	1096± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.272	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.56	1166± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.564	2-Methylundecane	0.4	1150± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
53.007	3-Methylundecane	0.5	1150± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.041	3-Dodecene	0.74	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.292	6-Dodecene	0.44	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.703	n-Dodecane	1.88	1214± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.527	5-Methyltetralin	0.88	1280± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.154	6-Methyltetralin	0.49	1280± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.530	n-Tridecane	1.83	1313± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.325	1-Methylnaphthalene	0.63	1345± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
63.307	Nonanoic acid, trimethylsilyl ester	0.6	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
63.900	1-Phenylheptane	0.46	1390± 55	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
64.859	2-Dodecanone	0.37	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
65.869	n-Tetradecane	2.02	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
66.484	1,6-Dimethylnaphthalene	0.65	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.324	1,2,3,6,7,8-Hexahydro-cis-indacene	0.41	1413 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
68.819	3-Methylpentadecane	0.59	1548 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Branched alkane
69.152	2-Methylpentadecane	0.38	1548 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Branched alkane
70.299	n-Pentadecane	5.59	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
70.791	Naphthalene, (1-methylethyl)-	0.69	1479 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
72.111	2-Methyltetradecane	0.45	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
72.709	3-Methyltetradecane	0.44	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
73.936	n-Hexadecane	4.7	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.278	Decane, 5-cyclohexyl-	0.79	1611 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
74.506	1-Allylnaphthalene	0.55	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
75.411	7-Methylhexadecane	0.38	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
75.815	4-Methylhexadecane	0.38	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
75.966	3-Methylhexadecane	0.78	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.225	2-Methylhexadecane	0.45	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.783	1-Heptadecene	1.34	1701 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.031	n-Heptadecane	4.46	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
78.676	2-Butyl-5-methyl-3-(2-methylprop-2-enyl)cyclohexanone	0.58	1638 ± 57	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Oxygenated compound
79.145	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)-	0.51	1759 ± 57	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
79.948	n-Octadecane	2.83	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.275	1-Octadecene	1.08	1801 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Olefin
80.467	2-Phenyldodecane	1.02	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.635	Naphthalene, 2-hexyl-	0.38	1842 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
80.976	Oxalic acid, cyclohexylmethyl isohexyl ester	0.81	1846 ± 47	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Oxygenated compound
81.291	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	0.82	1861 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
82.123	Cyclohexadecane	2.69	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.355	n-Dodecyl cyclohexane	2.31	1874 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.681	1-Phenyldodecane	4.19	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
83.052	Methoxyacetic acid, 4-tetradecyl ester	0.36	1890 ± 89	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Oxygenated compound
83.393	2-Methyloctadecane	0.6	1846 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	Branched alkane
84.084	1-Nonylindane	2.34	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
84.760	Naphthalene, 1,4-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-	5.24	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.032	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-octyl-	0.75	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.008	1-ETHYL-CIS-3-N-HEPTYL-2,3-DIHYDROINDENE	2.94		C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.534	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	0.63	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.474	1,2-DIBUTYL-NAPHTHALENE	1.22		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
87.981	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	11.89	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
89.511	(9Z)-9,17-Octadecadienal	1.24	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.466	1H-Indene, 2-decyloctahydro-	1.53	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
92.843	3,6-Dioxa-2,7-disilaooctane, 2,2,7,7-tetramethyl-4,5-diphenyl-	0.8	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
97.625	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	1.88	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A2** - Compostos identificados para o produto PD3S através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.799	n-Octane	0.93	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
31.051	Ethylbenzene	0.42	893 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
31.892	4,5-Dimethylnonane	0.38	986 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
32.266	Cyclohexanone	0.34	891 ± 57	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Oxygenated compound
33.562	Benzene, 1,4-dimethyl-	0.46	848 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.574	n-Nonane	1.06	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
38.142	n-Propylbenzene	0.75	992 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.360	1,3,5-Trimethylbenzene	0.35	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.939	n-Decane	1.41	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
42.837	cis-Bicyclo[4.3.0]-3-nonene	0.47	964 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
44.064	Indan	1.27	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.139	Phenoxytrimethylsilane	0.95	978± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.508	1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalene	0.8	1122 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
46.184	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.65	993± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.393	2-Methyldecane	0.36	1051± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
46.875	3-Methyldecane	0.5	1051± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.596	1-Methylindan	0.67	1108± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.057	5-Undecene	0.51	1123± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.724	n- Undecane	1.72	1115± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
51.086	5-Methylindan	0.56	1160± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
51.797	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	1.14	1096± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.535	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.44	1166± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
53.291	3-Methylundecane	0.5	1150± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.310	(4E)-4-Dodecene	0.97	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.565	3-Dodecene	0.44	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.996	n-Dodecane	2.37	1214± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.808	5-Methyltetralin	0.93	1280± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.443	6-Methyltetralin	0.48	1280± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.813	n-Tridecane	2.28	1313± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
61.601	2-Methylnaphthalene	0.55	1345± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
63.592	Nonanoic acid, trimethylsilyl ester	0.65	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
64.148	1-Phenylheptane	0.41	1390± 55	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
66.141	n-Tetradecane	2.8	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.775	1,6-Dimethylnaphthalene	0.57	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.576	1,2,3,6,7,8-Hexahydro-cis-indacene	0.47	1413 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
69.067	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	0.63	1358 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
70.543	n-Pentadecane	8.96	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
71.050	Naphthalene, (1-methylethyl)-	0.66	1479 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
72.924	2-Methyltetradecane	0.44	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
73.189	3-Methyltetradecane	0.32	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
74.148	n-Hexadecane	5.13	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.484	Decane, 5-cyclohexyl-	0.7	1611 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
74.700	1-Allylnaphthalene	0.47	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
75.373	7-Methylhexadecane	0.33	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
75.618	4-Methylhexadecane	0.7	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.014	3-Methylhexadecane	0.39	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.165	2-Methylhexadecane	0.61	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.413	Heptadecane, 2-methyl-	0.4	1746 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Branched alkane
76.721	8-Heptadecene	0.64	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.219	n-Heptadecane	5.92	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
79.341	2-Butyl-5-methyl-3-(2-methylprop-2-enyl)cyclohexanone	0.47	1638 ± 57	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Oxygenated compound
79.619	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)-	0.52	1759 ± 57	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.157	n-Octadecane	2.54	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.483	2-Phenyldodecane	0.63	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.670	Naphthalene, 2-hexyl-	0.58	1842 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
81.190	Oxalic acid, cyclohexylmethyl isohexyl ester	0.84	1846 ± 47	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Oxygenated compound
81.532	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	0.77	1861 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
82.359	Cyclohexadecane	2.79	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.583	n-Dodecyl cyclohexane	1.62	1874 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.907	1-Phenyldodecane	4.25	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
83.278	Methoxyacetic acid, 4-tetradecyl ester	0.82	1890 ± 89	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Oxygenated compound
83.642	2-Methyloctadecane	0.61	1846 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	Branched alkane
84.343	1-Nonylindane	2.37	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.020	Naphthalene, 1,4-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-	5.27	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.294	Naphthalene, 1,2,3,4-	0.6	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound



Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
	tetrahydro-1-octyl-				
86.292	1-ETHYL-CIS-3-N-HEPTYL-2,3-DIHYDROINDENE	3.12		C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.797	[(1E)-1-Propyl-1-nonyl]benzene	0.8	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.782	1,2-DIBUTYL-NAPHTHALENE	1.01		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
88.279	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	10.16	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
89.835	(9Z)-9,17-Octadecadienal	0.94	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.812	1H-Indene, 2-decyloctahydro-	0.88	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
93.250	3,6-Dioxa-2,7-disilaoctane, 2,2,7,7-tetramethyl-4,5-diphenyl-	0.62	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
98.098	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	1.93	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A3** - Compostos identificados para o produto PD4S através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.816	Octane	0.76	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
29.706	2,5-Dimethylheptane	0.46	788 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
31.041	Ethylbenzene	0.31	893 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
31.902	4,5-Dimethylnonane	0.54	986 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
32.283	Cyclohexanone	0.34	891 ± 57	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	Oxygenated compound
32.474	3-Ethylheptane	0.32	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
33.550	Benzene, 1,4-dimethyl-	0.55	848 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.580	Nonane	0.87	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
38.180	n-Propylbenzene	0.63	992 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
39.943	3-Methylnonane	0.57	951 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Branched alkane
41.144	1,3,5-Trimethylbenzene	0.32	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.943	n-Decane	1.13	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
42.856	cis-Bicyclo[4.3.0]-3-nonene	0.3	964 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
44.075	Indan	1.12	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.140	Trimethylphenoxysilane	0.71	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.499	1,2,3,5,8,8a-Hexahydronaphthalene	0.68	1094 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
46.183	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.49	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.401	2-Methyldecane	0.44	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
46.882	3-Methyldecane	0.56	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
47.605	1-Methylindan	0.45	1108± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.060	(Z)-4-Undecene	0.32	1123± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.726	Undecane	1.91	1115± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
51.082	5-Methylindan	0.65	1160 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
51.794	o-Allyltoluene	0.9	1096 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.548	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.43	1166± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.831	2-Methylundecane	<b>0.37</b>	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
53.283	3-Methylundecane	0.39	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.316	(4E)-4-Dodecene	0.7	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.586	3-Dodecene	0.44	1222± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
55.001	Dodecane	1.68	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.803	5-Methyltetralin	0.97	1280 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
59.200	2-Methyltridecane	0.42	1349 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Branched alkane
60.439	6-Methyltetralin	0.33	1280 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.803	Tridecane	2.84	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.582	1-Methylnaphthalene	0.42	1345 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
63.575	Nonanoic acid, trimethylsilyl ester	0.7	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
64.153	1-Phenylheptane	0.36	1390± 55	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
65.109	6-Dodecanone	0.31	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
66.139	Tetradecane	2.37	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.755	1,6 - Dimethylnaphthalene	0.64	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.347	1,8-Dimethylnaphthalene	0.46	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.567	1,2,3,6,7,8-Hexahydro-cis-indacene	0.32	1413 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
69.066	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	0.58	1358 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
69.393	Undecane, 5-ethyl-5-propyl-	0.34	1527 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Branched alkane
70.535	Pentadecane	6.33	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
71.024	Naphthalene, (1-methylethyl)-	0.77	1479 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
72.351	2,6,10-Trimethyltetradecane	0.68	1519 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
72.927	2-Methyltetradecane	0.82	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
73.198	3-Methyltetradecane	0.56	1448 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
74.153	Hexadecane	6.63	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.476	Decane, 5-cyclohexyl-	0.87	1611 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
74.734	1-Allylnaphthalene	0.49	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
75.366	7-Methylhexadecane	0.35	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
75.622	4-Methylhexadecane	0.79	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.014	3-Methylhexadecane	0.4	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.162	2-Methylhexadecane	0.5	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
76.419	Heptadecane, 2-methyl-	0.42	1746 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Branched alkane
76.724	8-Heptadecene	0.43	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
76.992	1-Heptadecene	0.35	1701 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.218	n-Heptadecane	4.73	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
79.098	2-Butyl-5-methyl-3-(2-methylprop-2-enyl)cyclohexanone	0.38	1638 ± 57	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Oxygenated compound
79.360	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)-	0.47	1759 ± 57	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.164	n-Octadecane	3.65	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.477	2-Phenylododecane	0.77	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.668	Naphthalene, 2-hexyl-	0.89	1842 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	Aromatic Compound
81.214	Oxalic acid, cyclohexylmethyl isohexyl ester	0.93	1846 ± 47	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Oxygenated compound
81.517	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	0.52	1861 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
82.348	Cyclohexadecane	2.2	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.580	n-Dodecyl cyclohexane	1.59	1874 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.914	1-Phenylododecane	7.17	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
83.292	Methoxyacetic acid, 4-tetradecyl ester	0.71	1890 ± 89	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Oxygenated compound
83.642	2-Methyloctadecane	0.44	1846 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	Branched alkane
84.342	1-Nonylindane	2.23	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.003	Naphthalene, 1,4-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-	5.87	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.294	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-octyl-	0.69	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.283	1-ETHYL-CIS-3-N-HEPTYL-2,3-DIHYDROINDENE	2.59		C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.803	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	0.93	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.766	1,2-DIBUTYL-NAPHTHALENE	1.05		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
88.273	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	8.54	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
89.866	(9Z)-9,17-Octadecadienal	0.98	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.815	1H-Indene, 2-decyloctahydro-	0.52	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
93.918	3,6-Dioxa-2,7-disilaoctane, 2,2,7,7-tetramethyl-4,5-diphenyl-	0.43	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
98.092	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	0.93	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A4** - Compostos identificados para o produto PD8S através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.833	n-Octane	0.55	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
33.541	1,4-Dimethylbenzene	0.45	848 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.599	n-Nonane	0.94	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
38.187	6-Methylenebicyclo[3,2,0]hept-3-en-2-one	0.56	962 ± 57	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Oxygenated compound
41.165	1,3,5-Trimethylbenzene	0.37	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.358	(E)-5-Decene	0.35	1023 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Olefin
41.959	n-Decane	1.26	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
44.070	Hydrindene	1.09	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.164	Phenoxytrimethylsilane	1.12	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.478	Naphthalene, 1,2,3,5,8a-hexahydro-	0.49	1094 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
46.191	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.43	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.883	3-Methyldecane	0.41	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.623	1-METHYL-2-PHENYLCYCLOPROPANE	0.52	1056 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.066	(Z)-5-Undecene	0.47	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.748	n-Undecane	2.23	1115 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
51.101	5-Methylindan	0.45	1160 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
51.818	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	1.19	1096 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.567	Tetraline	0.4	1166 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
53.303	3-Methylundecane	0.41	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.349	(4E)-4-Dodecene	0.53	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.575	3-Dodecene	0.4	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
55.009	n-Dodecane	2.39	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.842	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-	0.81	1280 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.820	n-Tridecane	1.96	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.593	1-Methylnaphthalene	0.68	1345 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
63.596	Nonanoic acid, trimethylsilyl ester	<b>0.46</b>	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
65.142	2-Dodecanone	0.38	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
66.149	n-Tetradecane	2.73	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.792	1,6-Dimethylnaphthalene	0.8	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.365	1,3-Dimethylnaphthalene	0.41	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.575	1,2,3,6,7,8-Hexahydro-as-indacene	0.45	1413 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
70.555	n-Pentadecane	8.89	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
71.080	2-Pentenoic acid, 3,4,4-trimethyl-, ethyl ester	0.67	1438 ± 47	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Oxygenated compound
74.152	n-Hexadecane	4.09	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
74.478	1-Allylnaphthalene	0.88	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
74.734	2-Phenyltoluene	0.87	1480 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
75.632	n-Octyl ether	0.35	1688 ± 68	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	Oxygenated compound
76.174	2-Methylhexadecane	0.33	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.741	8-Heptadecene	0.74	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.234	n-Heptadecane	6.25	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
77.699	(14E)-14-Hexadecenal	0.43	1808 ± 45	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	Oxygenated compound
80.159	n-Octadecane	2.03	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.658	1-Octadecene	0.39	1801 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Olefin
81.191	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	0.49	1861 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
82.366	Cyclohexadecane	2.76	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.610	n-Dodecylcyclohexane	1.65	1974 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.916	1-Phenyldodecane	2.48	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
83.290	Methoxyacetic acid, 4-tetradecyl ester	0.71	1890 ± 89	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Oxygenated compound
84.356	1-Nonylindane	2.42	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.016	Naphthalene, 1,4-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-	5.57	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.294	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-octyl-	0.54	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.315	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	2.41	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.767	1,2-DIBUTYL-NAPHTHALENE	1.23		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
88.314	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	19.12	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
89.859	(9Z)-9,17-Octadecadienal	1.15	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.825	1H-Indene, 2-decyloctahydro-	1.65	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
93.260	3,6-Dioxa-2,7-disilaoctane, 2,2,7,7-tetramethyl-4,5-diphenyl-	1.21	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
96.944	Oleic acid, trimethylsilyl ester	0.88	2194 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
98.147	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	4.12	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A5** - Compostos identificados para o produto PD2M através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.794	n-Octane	0.73	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
34.552	n-Nonane	0.94	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
38.218	(Z)-2-Decene	0.42	1023 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Olefin
41.924	n-Decane	1.25	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
44.050	Indane	0.58	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.118	Phenoxytrimethylsilane	1.14	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
					compound
46.166	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.48	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.861	3-Methyldecane	0.35	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.587	Methylindan	0.55	1108 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.021	(E)-4-Undecene	0.58	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.715	n-Undecane	2.42	1115 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
50.482	Trimethylsiloxy-1-methylbenzene	0.36	1092 ± 89	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> OSi	Oxygenated compound
53.275	3-Methylundecane	0.35	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.318	(4E)-4-Dodecene	0.9	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.581	3-Dodecene	0.4	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.988	n-Dodecane	2.84	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.139	Trimethylsilyl octanoate	0.44	1192 ± 89	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
58.791	5-Methyltetralin	0.41	1280 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
60.083	(6E)-6-Tridecene	0.49	1321 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	Olefin
60.407	(3E)-3-Tridecene	0.34	1321 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	Olefin
60.787	n-Tridecane	2.6	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
63.581	Trimethylsilyl nonanoate	0.46	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
65.094	2-Dodecanone	0.75	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
66.122	n-Tetradecane	2.05	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
68.335	Trimethylsilyl decanoate	0.52	1391 ± 89	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
70.523	n-Pentadecane	6.02	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
74.131	n-Hexadecane	3.79	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.458	(1-Pentylhexyl)cyclohexane	0.53	1710 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
75.600	7,9-Dimethylhexadecane	0.88	1682 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Branched alkane
75.995	4-Methylhexadecane	0.31	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.142	2-Methylhexadecane	0.45	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.407	3-Methylhexadecane	0.33	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.718	(8E)-8-Heptadecene	0.59	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
76.935	1-Heptadecene	1.49	1701 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.212	n-Heptadecane	3.52	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
77.673	E-14-Hexadecenal	0.77	1808 ± 45	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	Oxygenated compound
80.144	n-Octadecane	1	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.475	2-Phenyldodecane	1.43	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.654	Octylcyclododecane	1.33	1956 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
81.178	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	0.94		C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
81.668	1-Octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.63	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
82.341	Cyclohexadecane	1.93	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.562	n-Dodecylcyclohexane	2.9	1974 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.902	Dodecylbenzene	7.42	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
84.323	1-Nonylindane	1.68	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.006	Naphthalene, 1,4-dibutyl-1,2,3,4-tetrahydro-	3.29	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.290	1-Methyl-3-octylindane	0.93	1865 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.223	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	1.2	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.723	1,2-Dibutyl-naphthalene	0.67		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
88.288	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	17.64	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
91.047	(9Z)-9,17-Octadecadienal	2.83	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.804	2-Decyloctahydro-1H-indene	4.35	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
93.223	2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyl-3,6-dioxa-2,7-disilaoctane	1.11	20064 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
96.948	Oleic acid, trimethylsilyl ester	5.31	2194 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
98.082	Stearic acid, trimethylsilyl ester	1.77	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
99.852	5-Dodecylindane	0.61	2253 ± 55	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	Aromatic Compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A6** - Compostos identificados para o produto PD3M através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.546	n-Octane	1.18	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
31.641	2-Methyloctane	0.37	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
32.186	3-Methyloctane	0.28	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
33.286	1,2-Dimethylbenzene	0.37	907 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.297	n-Nonane	0.92	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
41.662	n-Decane	1.37	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
43.787	Propenylbenzene	0.74	1000 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
44.863	Phenoxytrimethylsilane	0.94	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.901	1,3,5-Trimethylenecycloheptane	0.41	1051 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Cycloalkane
46.140	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.5	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.608	3-Methyldecane	0.56	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.325	1-METHYL-2-PHENYLCYCLOPROPANE	0.51	1056 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
47.780	(E)-4-Undecene	0.66	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
48.035	(E)-3-Undecene	0.46	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.453	n-Undecane	2.72	1115 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
50.810	Trimethylsiloxy-1-methylbenzene	0.54	1092 ± 89	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> OSi	Oxygenated compound
51.508	o-Allyltoluene	0.45	1096 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.299	4-Methylundecane	0.38	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
52.556	2-Methylundecane	0.33	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
53.018	3-Methylundecane	0.5	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.074	(5E)-5-Dodecene	1.27	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.301	(3E)-3-Dodecene	0.46	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.726	n-Dodecane	3.07	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
55.490	(2E)-2-Dodecene	0.32	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
58.540	2,3-Dimethylundecane	0.4	1185 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Branched alkane
58.934	3,9-Dimethylundecane	0.35	1185 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Branched alkane
59.839	Z-6-Tridecene	0.3	1321 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	Olefin
60.167	1-Tridecene	0.36	1304 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	Olefin
60.539	n-Tridecane	3.55	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.283	Trimethylsilyl nonanoate	0.43	1291 ± 89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
63.311	4-Dimethylsilyloxytridecane	0.37	1370 ± 89	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> OSi	Oxygenated compound
64.859	2-Dodecanone	0.75	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
65.885	n-Tetradecane	2.23	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.500	1,6-Dimethylnaphthalene	0.39	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
68.832	Trimethylsilyl decanoate	0.63	1391 ± 89	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
69.152	2,6,10-Trimethyldodecane	0.31	1320 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
70.314	n-Pentadecane	6.7	1512± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
70.841	1,6,7-Trimethylnaphthalene	0.42	1571± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
72.116	1,4,6-Trimethylnaphthalene	0.5	1571± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
72.712	2-Methylpentadecane	0.44	1548± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Branched alkane
72.992	(2-Methyloctyl)benzene	0.37	1525± 55	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
73.950	n-Hexadecane	4.4	1612± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.267	(1-Butylhexyl)cyclohexane	0.73	1611± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
74.491	1-Allylnaphthalene	0.55	1534± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
74.793	3-(2-Ethyl-1,3,3-trimethylcyclohexyl)-2-methyltetrahydrofuran	0.34	1640± 68	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	Oxygenated compound
75.437	7,9-Dimethylhexadecane	1.01	1682± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Branched alkane
75.830	4-Methylhexadecane	0.47	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane



Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
75.973	3-Methylhexadecane	0.74	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.230	2-Methylhexadecane	0.46	1647± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.345	1-Phenyldecane	0.32	1688± 55	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Aromatic Compound
76.537	(8E)-8-Heptadecene	0.96	1719± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
76.780	1-Heptadecene	1.16	1701± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.043	n-Heptadecane	4.17	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
77.494	(14E)-14-Hexadecenal	0.84	1808 ± 45	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	Oxygenated compound
79.967	n-Octadecane	1.2	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.285	2-Phenyldodecane	1.53	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.476	Octylcyclodecane	1.83	1956 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
80.990	1,1'-Bicyclohexyl, 4-methyl-4'-pentyl-	1.76	1861 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	Cycloalkane
82.147	Cyclohexadecane	5.29	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
82.370	n-Dodecylcyclohexane	3.22	1974 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
82.708	n-Dodecylbenzene	7.92	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
84.102	1-Nonylindane	2.01	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
84.770	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	3.76	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.057	1-Octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.97	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.977	1-ETHYL-TRANS-3-N-HEPTYL-2,3-DIHYDROINDENE	2.47		C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.473	1,2-Dibutyl-naphthalene	0.75		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
87.977	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	7.99	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
90.716	(9Z)-9,17-Octadecadienal	1.22	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.487	2-Decyloctahydro-1H-indene	2.02	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
92.848	2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyl-3,6-dioxa-2,7-disilaooctane	0.84	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
96.483	Trimethylsilyl (9Z)-9-octadecenoate	0.92	2194 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
99.428	5-Dodecylindane	0.34	2253 ± 55	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	Aromatic Compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A7** - Compostos identificados para o produto PD4M através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
27.031	Octane	1.06	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
29.931	2,5-Dimethylheptane	0.39	788 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
32.132	2-Methyloctane	0.55	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
32.684	3-Methyloctane	0.4	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
33.782	1,2-Dimethylbenzene	0.41	907 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
34.802	Nonane	0.91	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane
38.948	1,3,5-Trimethylbenzene	0.61	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
40.180	3-Methylnonane	0.75	951 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Branched alkane
42.167	Decane	1.37	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
44.293	Indane	1.59	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.372	Trimethylphenoxysilane	1.09	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
45.797	1,3,5-Trimethylenecycloheptane	0.52	1039 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Cycloalkane
46.188	5-Methyldecane	0.46	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
46.393	Trimethylsilyl hexanoate	0.52	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.620	2-Methyldecane	0.77	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.095	3-Methyldecane	0.89	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.841	1-METHYL-2-PHENYLCYCLOPROPANE	0.85	1056 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.280	trans-4-Undecene	1.07	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.536	trans-3-Undecene	0.6	1123 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.950	Undecane	3.02	1115 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
51.348	5-Methylindan	0.57	1160 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.023	o-Allyltoluene	1.29	1096 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.796	Tetraline	0.67	1166 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
53.054	2-Methylundecane	0.56	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
53.502	2,3-Dimethylundecane	0.88	1185 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Branched alkane
54.527	6-Dodecene	1.47	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.798	trans-3-Dodecene	0.7	1222 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
55.203	Dodecane	3.11	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
59.018	2-Methyldodecane	0.86	1249 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Branched alkane
59.418	2-Methyl-n-tridecane	0.48	1349 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Branched alkane
61.012	Tridecane	3.78	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.857	1-Methylnaphthalene	0.61	1345 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
65.348	2-DODECANONE	0.52	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
66.328	Tetradecane	2.32	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.951	1,6 - Dimethylnaphthalene	0.79	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
68.566	1,2-Dimethylnaphthalene	0.47	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
69.579	3-Methyltetradecane	0.51	1448± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Branched alkane
70.706	Pentadecane	5.74	1512± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
71.236	1,4,6-Trimethylnaphthalene	0.69	1571± 55	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
73.085	2-Methylpentadecane	0.46	1548± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Branched alkane
73.363	(2-Methyloctyl)benzene	0.47	1525± 55	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
74.294	Hexadecane	4.42	1612± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.657	1-Allylnaphthalene	1.29	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
74.884	2-Phenyltoluene	0.76	1480 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
75.776	7-Methylhexadecane	1.52	1647 ± 55	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.309	2-Methylhexadecane	0.87	1647 ± 55	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.560	2-Methylheptadecane	0.58	1746 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Branched alkane
76.698	Decylbenzene	0.47	1688 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Aromatic Compound
76.866	2-phenyldecane	0.67	1624 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Aromatic Compound
77.099	1-Heptadecene	1.76	1701 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.366	Heptadecane	3.49	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
80.308	Octadecane	0.7	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.650	2-Phenyldodecane	1.65	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
80.840	Cyclohexadecane	1.69	1918 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	Cycloalkane
81.691	1-Phenyl-1-undecanone	0.72	1924 ± 57	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O	Oxygenated compound
81.856	1-Octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.89	1923 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
82.766	n-Dodecylcyclohexane	3.27	1874 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	CicloLinear alkane
83.099	Dodecylbenzene	8.51	1887 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
84.128	[(1E)-1-Propyl-1-nonenyl]benzene	0.36	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
84.540	1-Nonylindane	2.19	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.210	1,4-Dibutyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	3.58	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.493	1-Methyl-3-octylindane	0.67	1865 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.428	1-Heptyl-4-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.86	1885 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
87.983	1,8-DIBUTYL-NAPHTHALENE	1		C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Aromático
88.496	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	8.41	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
90.090	(9Z)-9,17-Octadecadienal	1.1	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.333	2-Decyloctahydro-1H-indene	0.67	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
92.099	2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyl-3,6-dioxa-2,7-disilaoctane	1.2	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
97.266	trans-13-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester	1.28	2194 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
100.268	5-Dodecylindane	0.64	2253 ± 55	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	Aromatic Compound

Fonte: Próprio autor.

**Tabela A8** - Compostos identificados para o produto PD6M através de CG-EM.

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
26.800	n-Octane	1.28	816 ± 39	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Linear alkane
31.028	Ethylbenzene	0.35	893 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
31.690	o-Methyltoluene	0.32	907 ± 55	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
31.894	2-Methyloctane	0.44	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
32.474	3-Methyloctane	0.41	852 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Branched alkane
34.570	n-Nonane	1.39	916 ± 39	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Linear alkane

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
39.956	2,6-Dimethyloctane	0.75	887 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Branched alkane
41.152	1,2,3-Trimethylbenzene	0.4	1020 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
41.343	4-Decene	0.39	1023 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Olefin
41.932	n-Decane	2.01	1015 ± 39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Linear alkane
44.069	Indane	1.1	1047 ± 55	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
45.131	Trimethylphenoxysilane	1.79	978 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> OSi	Oxygenated compound
46.172	Caproic acid, trimethylsilyl ester	0.62	993 ± 89	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
46.873	2-Methyldecane	0.74	1051 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Branched alkane
47.623	Methylindan	0.67	1108 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
48.055	5-Undecene	0.95	1090 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Olefin
48.728	n-Undecane	2.38	1115 ± 39	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Linear alkane
50.489	Trimethylsiloxy-1-methylbenzene	0.54	1092 ± 89	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> OSi	Oxygenated compound
51.086	5-Methylindan	0.49	1160 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
51.798	o-Allyltoluene	1.16	1096 ± 55	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
52.572	4-Methylundecane	0.46	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
52.844	2-Methyl-undecane	0.42	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
53.264	3-Methylundecane	0.59	1150 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Branched alkane
54.327	3-Methyl-4-undecene	1.16	1186 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.600	2-Dodecene	0.55	1203 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Olefin
54.996	n-Dodecane	3.81	1214 ± 39	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Linear alkane
58.801	5-Methyltetralin	0.57	1280 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	Aromatic Compound
59.192	2-Methyltridecane	0.44	1349 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Branched alkane
60.807	n-Tridecane	3.13	1313 ± 39	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Linear alkane
61.578	1-Methylnaphthalene	0.75	1345 ± 55	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	Aromatic Compound
63.614	6-Ethyl-3-trimethylsilyloxydecane	0.59	1370 ± 89	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> OSi	Oxygenated compound
65.107	Dodecan-2-one	1.26	1350 ± 57	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Oxygenated compound
66.138	n-Tetradecane	2.97	1413 ± 39	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Linear alkane
66.749	1,6-Dimethylnaphthalene	0.69	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
67.349	1,8-Dimethylnaphthalene	0.4	1458 ± 55	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
70.540	n-Pentadecane	8.62	1512 ± 39	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	Linear alkane
73.187	(2-Methyloctyl)benzene	0.34	1525 ± 55	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Aromatic Compound
74.139	n-Hexadecane	3.65	1612 ± 39	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Linear alkane
74.482	1-Allylnaphthalene	0.77	1534 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
74.716	2-Phenyltoluene	0.85	1480 ± 55	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	Aromatic Compound
75.349	Cuparene	0.35	1556 ± 55	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	Aromatic Compound
76.150	2-Methylhexadecane	0.49	1647 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Branched alkane
76.527	Decylbenzene	0.37	1688 ± 55	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Aromatic Compound
76.725	8-Heptadecene	0.92	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin

Retention time	Compound name	Area (%)	Kovats Index	Molecular formula	Classification
76.966	1-Heptadecene	2.34	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
77.225	n-Heptadecane	4.89	1711 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	Linear alkane
77.680	3-Heptadecene	0.44	1719 ± 39	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	Olefin
80.152	n-Octadecane	0.66	1810 ± 39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Linear alkane
80.470	2-Phenyldodecane	1.49	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
82.921	1-Phenyldodecane	8.54	1823 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Aromatic Compound
84.318	1-Nonylindane	1.97	1903 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
85.017	1,4-Dibutyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	5.12	1888 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
86.227	(4E)-4-Dodecen-4-ylbenzene	2.06	1872 ± 55	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Aromatic Compound
88.269	Palmitic acid, trimethylsilyl ester	12.03	1987 ± 89	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
91.036	(9Z)-9,17-Octadecadienal	1.38	1997 ± 45	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	Oxygenated compound
91.800	2-Decyloctahydro-1H-indene	2.8	1937 ± 39	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	Cycloalkane
93.233	3,6-Dioxa-2,7-disilaoctane, 2,2,7,7-tetramethyl-4,5-diphenyl-	1.15	2006 ± 89	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Oxygenated compound
96.932	Trimethylsilyl (6E)-6-octadecenoate	2.05	2194 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound
98.099	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	0.75	2186 ± 89	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	Oxygenated compound

Fonte: Próprio autor.