

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**THALES SILVA CAMPOS**

**PIRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE CRAMBE PARA PRODUÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS DROP-IN**

**BELO HORIZONTE  
2020**

UFMG/ICEX/DQ. 1409

D. 766

THALES SILVA CAMPOS

**PIRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE CRAMBE PARA PRODUÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS DROP-IN**

Dissertação de Thales Silva Campos apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

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

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Isabel Cristina Pereira Fortes

BELO HORIZONTE

2020

Ficha Catalográfica

C198p Campos, Thales Silva  
2020 Pirólise catalítica do óleo de Crambe para produção  
D de biocombustíveis drop-in [manuscrito] / Thales Silva  
Campos. 2020.  
[xii], 91 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.  
Coorientadora: Isabel Cristina Pereira Fortes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Catalisadores -  
Teses. 3. Biomassa - Teses. 4. Pirólise - Teses. 5.  
Óleos vegetais como combustível - Teses. 6.  
Cromatografia de gás - Teses. 7. Espectrometria de  
massa - Teses. 8. Espectroscopia de infravermelho -  
Teses. I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora. II.  
Fortes, Isabel Cristina Pereira, Coorientadora. III.  
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Pirólise Catalítica do Óleo de Crambe Para Produção de Biocombustíveis Drop-in"

Thales Silva Campos

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Coorientadora  
UFMG

Profa. Patrícia Alejandra Robles  
UFMG

Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho  
UFMG

Belo Horizonte, 26 de agosto de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior**, em 08/09/2020, às 14:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Nunes Costa Corgozinho, Professora do Magistério Superior**, em 08/09/2020, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patrícia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 08/09/2020, às 19:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Isabel Cristina Pereira Fortes, Membro**, em 09/09/2020, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



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 **0226524** e o código CRC **7CDB687C**.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de ter vivido e vencido este desafio.

A minha família, em especial minha mãe Darci Maria da Silva pelo apoio e compreensão, principalmente nos momentos de cansaço e estresse.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Vanya M. Duarte Pasa pela orientação, paciência, compreensão, correções e todos os ensinamentos que me transmitiu. Seu exemplo de determinação e força me fez crescer e acreditar no meu potencial, obrigado por não ter me deixado desistir e sempre ter me dado o apoio necessário para a conclusão deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel P. Fortes pela sua orientação, correções, discussões, conversas agradáveis, sempre de bom humor e me incentivando mesmo nos momentos em que tudo parecia ser difícil de se consolidar.

Aos professores do Departamento de Química da UFMG pela contribuição à minha formação acadêmica.

Aos colegas de faculdade pelo companheirismo e ensinamentos.

E finalmente, minha gratidão às pessoas do LEC/UFMG pela amizade, companheirismos, análises prestadas, ajudas, correções e risadas. A Rosângela de Souza e Regiane, pelas análises cromatográficas, ao Júlio, Soninha, Marcos e Mariana pelas análises prestadas e ajuda nos procedimentos, ao Danniell pelos ensinamentos e ajudas em vários momentos, ao Virgílio Matheus pela ajuda nas identificações e tabelas de cromatografia, a Júlia Dias Moreira, Flávia Starling e Núbia Rangel pelos ensinamentos, companheirismos, disposição em sempre me ensinar e pela amizade sincera e verdadeira. Aos outros amigos Yara, Pollyana, Yuri, Kelly e Keyla pelas risadas e momentos divertidos.

Agradecemos o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP–, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Enfim, ao pessoal que direta ou indiretamente estiveram presentes neste trabalho.

Muito Obrigado!

## RESUMO

A poluição atmosférica tem se mostrado um risco ao nosso planeta, uma vez que os níveis de gases emitidos nas queimas dos combustíveis fósseis, como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , têm aumentado. Para tentar minimizar a emissão desses poluentes, fontes alternativas de energia têm sido bastante estudadas com o intuito de substituir parcialmente ou totalmente esses combustíveis de origem fóssil. A biomassa é uma alternativa promissora, que pode ser transformada em energia através de diversos processos, podendo ser térmicos, biológicos ou químicos. No entanto, esses devem ser economicamente atrativos para que possam ser inseridos no mercado e competir com a matriz energética atualmente consolidada. Este trabalho propõe a utilização de  $\text{NbOPO}_4$  como catalisador para a produção de biocombustível, através da pirólise de óleos vegetais. A pirólise de óleos vegetais forma um produto líquido denominado bio-óleo que é uma mistura de hidrocarbonetos diversos e oxigenados, e dependendo do tipo e condições dos experimentos, este produto pode ser utilizado como biocombustível ou blends para combustíveis. O  $\text{NbOPO}_4$  foi adicionado, como catalisador, ao sabão de magnésio produzido a partir do óleo vegetal de crambe, que posteriormente foi pirolisado. O bio-óleo, foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) e cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (CG-MS). Observou-se que a pirólise do sabão contendo catalisador de nióbio, promoveu uma maior desoxigenação no bio-óleo obtido e um pequeno aumento na quantidade de compostos parafínicos. Outra observação importante é que o maior percentual de compostos produzidos no líquido pirolisado do sabão não catalisado (50%) apresentou faixa de cadeia carbônica referente aos combustíveis de diesel, e a segunda maior parte (33%) em compostos com cadeia semelhante ao querosene. A adição de  $\text{NbOPO}_4$  promoveu um maior craqueamento das cadeias carbônicas, produzindo então maior percentual em compostos com cadeias similares ao querosene (42%) e gasolina (32%). Esses resultados mostram o potencial deste processo para obter bio-óleos para serem utilizados como combustíveis.

Palavras-chave: Biocombustível, catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , pirólise, óleo vegetal

## ABSTRACT

The air pollution is one of the biggest problems currently in our society. Particularly the atmospheric pollution has been showing a risk to our planet once the amount of the emission of gases from the fossil fuels, such as CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>, have been growing exponentially. On the other hand, many alternative technologies to replace the mainly polluting agents, for example the fossil fuels, which emit gases that increase the greenhouse effect. Trying to minimize the large emission of these pollutants, alternative sources of energy have been studied aiming the total change or partially replacing the fossil fuels. The vegetable biomass it's a promising alternative that can be transformed in energy through many different processes, such as thermal, biological or chemical. Otherwise, these process must be economical attractive, to be insert on the market and compete with the currently consolidated energy matrix. This work, proposes as a alternative, the use of NbOPO<sub>4</sub> as a catalyst to the production of biofuels, through pyrolysis of vegetable oils. The pyrolysis of the vegetable oils produces a liquid product denominated bio-oil, which is a mixture of diverse hydrocarbons and a certain amount of oxygenated compounds. Depending on the kinds and conditions of the experiments, this product can be utilized as biofuels or blends to them. The niobium phosphate was add, as a catalyst to the magnesium soap that was produced from the vegetal oil of crambe, and after it was pyrolyzed. The bio-oil, was characterized with spectrometric infrared (FTIR-ATR) and gas chromatography with mass detector (GC-MS). It was realized that the pyrolysis of the catalyzed soap led to a higher deoxygenation on the bio-oil produced and a slight increase of paraffinic compounds. Another important observation is that the higher percent of compounds produced on the bio-oil from the soap with no catalyst (50%) shows the range of carbons that can be compared with the green diesel fuel, and the second higher part (33%) with the compounds that represent the jet-fuel. The addition of NbOPO<sub>4</sub> promoted a increase of the craking process, producing this way, a higher percentage of compounds with chains similarly to the jet-fuels (42%) and gasoline (32%). These results shows the potential that these bio fuels have to be used as biofuels.



## LISTA DE ABREVIATURAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
CG-FID	Cromatografia Gasosa com detector de ionização em chama (FID do inglês <i>Flame ionization detector</i> )
DAG	Diglicerídeos (do inglês <i>Diacylglycerides</i> )
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês <i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i> )
FAMEs	Ésteres metílicos de ácidos graxos (do inglês <i>Fatty Acid Methyl Esters</i> )
FID	Detector de ionização de chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i> )
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy- Attenuated Total Reflectance</i> )
GC	Cromatografia em fase gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i> )
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
IA	Índice de acidez
IR	Infravermelho (do inglês <i>Infrared</i> )
MAG	Monoglicerídeos (do inglês <i>Monoacylglycerides</i> )
MM <sub>média</sub>	Massa Molar Média
MS	Espectrometria de massas (do inglês <i>Mass Spectrometry</i> )
TAG	Triglicerídeos (do inglês <i>Triacylglycerides</i> )
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
f.e.m	Força eletromotriz
RM	Razão molar
EAA	Espectroscopia de absorção atômica
ANP	Agência Nacional do Petróleo

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo energético mundial por região a partir de 1965 com projeção para 2035. (adaptado de BP 2017) .....	24
Figura 2. Distribuição das principais fontes de energia no Brasil e no mundo em 2017.....	25
Figura 3. Ciclo de reciclagem de carbono com utilização de biomassa na cadeia de produção do biodiesel. ....	27
Figura 4. Tipos de biomassa possíveis de serem usadas para a produção de biocombustíveis no Brasil.....	28
Figura 5. Molécula de TAG a), DAG b) e MAG c) onde Ri é a cadeia do FA.....	28
Figura 6. Cadeia do Ácido palmítico.....	29
Figura 7. Processos de conversão dos óleos vegetais. ....	31
Figura 8. Crambe (A) e grãos de crambe (B). ....	32
Figura 9. Representação do ciclo do crambe.....	32
Figura 10. Principais processos de conversão de biomassa. ....	34
Figura 11. Mecanismo de reação para a pirólise de TAG insaturados. ....	35
Figura 12. Reações para hidrólise básica-catalisada dos TAG (i) e a reação geral de esterificação de ácidos graxos livres (ii) para a derivatização em FAMEs.....	44
Figura 13. Reação de saponificação (i) e precipitação (ii) para a obtenção do sabão.....	47
Figura 14. (a) fosfato de níobio macerado e (b) estrutura. ....	48
Figura 15. Foto (a), dimensões do reator (b) e desenho das partes (c) da montagem da pirólise usando para a obtenção do bio-óleo. ....	49
Figura 16. a) mistura dos reagentes após aproximadamente 40 minutos, (b) sabão de sódio, (c) sabão após a troca iônica com magnésio (d) sabão após secagem a 80°C. ....	52
Figura 17. Cromatograma obtido por GC-FID para o óleo de crambe. ....	54
Figura 18. Reação de hidrólise de triglicerídeos. ....	55

Figura 19. Curvas TGA e DTG para o óleo de crambe.....	57
Figura 20. Espectro de infravermelho (FTIR_ATR) em célula de diamante para o óleo de crambe.....	58
Figura 21. Curva TG e DTG em atmosfera de nitrogênio para o sabão de magnésio do óleo de crambe.....	59
Figura 22. FTIR-ATR para o sabão de crambe.....	61
Figura 23. Difratoograma de raios-X para o catalisador NbOPO <sub>4</sub> .....	62
Figura 24. Rendimento em bio-óleo em função do tempo de patamar a 550 °C, usando-se 0,12 L min <sup>-1</sup> de N <sub>2</sub> e primeiro condensador reto, exceto para o produto P13 em que se usou o catalisador de bolas, ponto em vermelho.....	65
Figura 25. Rendimento das pirólises em seus produtos, líquidos, sólidos e gasosos. ....	66
Figura 26. Comparação entre as viscosidades cinemáticas do óleo de crambe e os bio-óleos. ....	69
Figura 27. Espectros de infravermelho típicos dos bio-óleos produzidos da pirólise do óleo de crambe, do sabão de magnésio do óleo de crambe sem catalisador e do sabão de magnésio do óleo de crambe com catalisador.....	71
Figura 28. (a) Curva TG dos bio-óleos produzidos. (b) Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para uma amostra de óleo diesel S10.....	72
Figura 29. Classificação dos bio-óleos em oxigenados e hidrocarbonetos.....	74
Figura 30. Distribuição dos compostos presentes nos bio-óleos em olefinas, parafínicos e oxigenados. ....	76
Figura 31. Distribuição dos compostos presentes nos bio-óleos nas sub-classes dos hidrocarbonetos e em oxigenados. ....	77
Figura 32. Classificação dos compostos oxigenados em subclasses.....	78
Figura 33. Cromatograma de massa dos íons m/z 83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo produzido a partir da pirólise do óleo de crambe.....	79

Figura 34. Cromatograma de massa dos íons m/z 83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo produzido a partir da pirólise do sabão de magnésio sem catalisador.....	79
Figura 35. Cromatograma de massa dos íons m/z 83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo produzido a partir da pirólise do sabão de magnésio com NbOPO <sub>4</sub> . ....	80
Figura 36. Faixas de cadeia carbônicas dos compostos dos diferentes bio-óleos relacionadas aos combustíveis fósseis: gasolina, querosene e diesel.....	82
Figura 37. Difratoograma de Raios-X dos bio-carvões obtidos como resíduos da pirólise do sabão de crambe e do sabão + catalisador. ....	85
Figura 38- Imagens obtidas por MEV para o carvão do sabão de magnésio com NbOPO <sub>4</sub> ...	77
Figura 39- Imagens obtidas por MEV para o carvão do sabão de magnésio sem NbOPO <sub>4</sub> ...	78
Figura 40 – Imagens obtidas por EDS para o carvão do sabão de magnésio com catalisador.	79
Figura 41- Imagens obtidas por EDX para o carvão do sabão de magnésio sem catalisador..	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos típicos presentes em óleos vegetais das principais oleaginosas. ....	30
Tabela 2. Representação do percentual dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe...33	33
Tabela 3. Perfil Graxo do óleo de crambe.....	54
Tabela 4- Caracterização físico-química do óleo de crambe. ....	56
Tabela 5. Perdas de massa registrados nas curvas TGA/DTG para o sabão de magnésio do óleo de crambe.....	60
Tabela 6. Parâmetros das pirólises realizadas para definição das melhores condições operacionais. ....	63
Tabela 7. Tabela comparando temperatura e rendimento das pirólises. ....	64
Tabela 8- Rendimento em bio-óleos e bio-carvões das pirólises realizadas nas condições otimizadas (550 °C; 0,12 L/min, razão de aquecimento de 180 °C/min e condensador tubular na saída do reator). ....	66
Tabela 9. Comparação dos parâmetros físico-químicos dos bio-óleos com os combustíveis fósseis. ....	68
Tabela 10. Análise elementar em C, H, N para os bio-óleos. ....	73
Tabela 11. Análise elementar em C,H,N para os resíduos. ....	67
Tabela A1. Principais hidrocarbonetos identificados nos bio-óleos das pirólises do sabão sem catalisador (BOSP) e com catalisador (BOSNb). ....	84
Tabela A2. Principais compostos oxigenados identificados na pirólise dos sabões sem catalisador (BOSP) e com catalisador (BOSNb).....	88

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	<b>IA índice de acidez</b> .....	42
Equação 2.	<b>AAO (acidez em ácido oleico)</b> .....	42
Equação 3.	Cálculo da massa de hidróxido de sódio para a saponificação do óleo.....	46
Equação 4.	Cálculo da massa de sal para a troca iônica com 10% de excesso. ....	46

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>2. JUSTIFICATIVA</b>	<b>21</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
3.1. Objetivo geral	23
3.2. Objetivos específicos	23
<b>4. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>24</b>
4.1. Cenário energético no Brasil e no mundo	24
4.2. Matéria Prima para Produção de Biocombustíveis	26
4.2.1. A biomassa	26
4.2.2. Óleos vegetais	28
4.2.3. Óleos vegetais como combustíveis	31
4.2.4. O óleo de Crambe	32
4.3. Processos de conversão de biomassa	33
4.4. Pirólise	34
4.4.1. Pirólise de óleos vegetais	35
4.5. Catalisadores	37
4.5.1. O nióbio como catalisador	39
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>40</b>
5.1. Matérias primas e reagentes	41
5.2. Caracterização da matéria prima	41
5.2.1. Índice de acidez (IA) do óleo de crambe	41
5.2.2. Teor de água	42
5.2.3. Índice de saponificação (IS)	42
5.2.4. Índice de Peróxido (IP)	42
5.2.5. Viscosidade cinemática e Massa específica	43
5.2.6. Perfil de ácidos graxos por GC –FID	43
5.2.7. Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)	45
5.2.8. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio (FTIR-ATR)	45
5.3. Produção do sabão de magnésio do crambe a partir de óleo vegetal	46
5.4. Catalisador de fosfato de nióbio $\text{NbOPO}_4$	47

5.4.1.	Ativação do catalisador.....	47
5.4.2.	Difração de Raios-X do NbOPO <sub>4</sub> .....	48
5.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura MEV-EDS.....	48
<b>5.5.</b>	<b>Pirólise do óleo e do sabão de magnésio de crambe com e sem o catalisador NbOPO<sub>4</sub>.</b>	<b>49</b>
<b>5.6.</b>	<b>Caracterização dos produtos líquidos.....</b>	<b>51</b>
5.6.1.	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio (FTIR-ATR).....	51
5.6.2.	Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	51
5.6.3.	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).....	51
5.6.4.	Viscosidade cinemática.....	51
5.6.5.	Massa específica.....	51
5.6.6.	Poder Calorífico Superior (PCS).....	52
5.6.7.	Análise elementar (CHN-O).....	52
<b>5.7.</b>	<b>Caracterização do resíduo sólido.....</b>	<b>52</b>
<b>6.</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>52</b>
<b>6.1.</b>	<b>Saponificação e separação do glicerol.....</b>	<b>52</b>
<b>6.2.</b>	<b>Caracterização do óleo vegetal de crambe e seu sabão de magnésio.....</b>	<b>53</b>
6.2.1.	Perfil graxo por GC-FID.....	53
6.2.2.	Caracterização físico-química.....	55
6.2.3.	Análise termogravimétrica do óleo de crambe.....	56
6.2.4.	Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho médio (FTIR-ATR) do óleo de crambe	57
6.2.5.	Análise Termogravimétrica do sabão de magnésio do óleo de crambe.....	58
6.2.6.	FTIR-ATR para o sabão de magnésio do óleo de crambe.....	60
<b>6.3.</b>	<b>Caracterização do catalisador NbOPO<sub>4</sub>.....</b>	<b>61</b>
6.3.1.	Difração de raios- X (DXR).....	61
<b>6.4.</b>	<b>Pirólise do óleo e do sabão de magnésio do óleo de crambe.....</b>	<b>62</b>
6.4.1.	Otimização dos parâmetros para a pirólise.....	62
<b>6.5.</b>	<b>Caracterização dos bio-óleos.....</b>	<b>68</b>
6.5.1.	Caracterização físico química.....	68
6.5.2.	Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho dos bio-óleos.....	70
6.5.3.	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) dos bio-óleos.....	72
6.5.4.	Análise elementar (CHN-O).....	72
6.5.5.	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS).....	73
<b>6.6.</b>	<b>Caracterização dos resíduos sólidos.....</b>	<b>84</b>



6.6.1.	Análise elementar (C,H,N-O) e FTIR-ATR dos biocarvões.....	84
6.6.2.	Difração de Raios-X.....	85
6.6.3	Microscopia eletrônica de varredura com detector de raios-X de energia dispersiva (MEV-EDS) .....	86
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTOES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....</b>	<b>93</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>94</b>
<b>10.</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>101</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A demanda energética tem se intensificado nos últimos anos devido ao crescimento populacional e ao avanço em todos os ramos da tecnologia, destacando-se o setor de transportes. Em consequência, a indústria deu ênfase à exploração dos combustíveis fósseis, tais como os derivados do petróleo, o carvão mineral e o gás natural, lançando mão destes recursos de forma crescente nos últimos séculos [1]. No entanto, a queima intensiva destes combustíveis vem causando problemas como o agravamento do efeito estufa, da chuva ácida e das mudanças climáticas, em consequência da liberação para a atmosfera de gases como dióxido e monóxido de carbono e compostos sulfurados. Além disso, estes combustíveis de petróleo são fontes finitas de energia, com previsões de esgotamento para as próximas décadas, o que demanda a busca de alternativas de curto e médio prazo. Assim, tem-se buscado outras formas de obtenção de energia, mais limpas, sustentáveis e renováveis [2].

A biomassa é uma alternativa a ser considerada, pois vem se mostrando bastante promissora na produção de energia. Pode ser definida como qualquer material de origem animal ou vegetal, onde o carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são os principais constituintes [3]. Além de ser renovável, tem a vantagem de ter um ciclo de carbono fechado, não havendo assim emissões significativas de CO<sub>2</sub>. Apresenta também níveis baixos de enxofre, e pode ser encontrada em abundância na natureza de diversas formas, tais como a madeira, serragem, resíduos agrícolas, algas, óleos vegetais, dentre outros. São constituídos principalmente por moléculas de hemicelulose, celulose e lignina além de triglicerídeos no caso das oleaginosas [4].

Diversas técnicas podem ser utilizadas para realizar a conversão da biomassa em diferentes formas de energia, dependendo do tipo de biomassa utilizada e a energia de interesse. Desta forma diversos processos de conversão de biomassa tem sido estudados, principalmente para a conversão em produtos líquidos para a substituição total ou parcial de combustíveis fósseis [3,5]. A liquefação térmica e a pirólise são as duas principais técnicas de conversão de biomassa em produtos líquidos. Dentre elas a pirólise de materiais lignocelulósicos ou graxos tem se destacado bastante para a produção de biocombustíveis, principalmente por ser um processo economicamente viável, quando se fala em custos operacionais e investimentos em equipamentos. Este processo consiste em um tratamento térmico sob atmosfera não oxidante, que se processa em elevadas temperaturas, formando-se carvão (sólido), um líquido denominado bio-óleo e os gases não condensáveis [6].

A pirólise de biomassas lignocelulósicas como a madeira, também conhecida como carbonização para produção de carvão vegetal, tem sido usada há séculos pela humanidade. Já a pirólise de materiais graxos é menos utilizada, mas nem por isto menos importante. O líquido produzido da pirólise de óleos vegetais apresenta uma composição variada sendo constituído principalmente de hidrocarbonetos lineares, ramificados e aromáticos, além de compostos oxigenados [7]. Os componentes oxigenados normalmente são separados por destilação, sendo que a fração rica em hidrocarbonetos, por não conterem oxigênio, são considerados “*drop-in*”, similares aos derivados fósseis [3,8]. Podem compartilhar com os derivados fósseis os tanques de armazenamento e as linhas de distribuição, não requerendo infraestrutura especial e são compatíveis com vedações, motores e bicos injetores dos motores já existentes. Dependendo do tamanho da cadeia carbônica podem substituir a gasolina, o querosene ou o diesel. Este tipo de biocombustível tem despertado grande interesse, pois podem ser usados em grandes teores nas misturas com os análogos fósseis, diferentemente do biodiesel por exemplo, que pode ser utilizado em blends com o diesel do petróleo em uma faixa de no máximo 10 a 20%. Entretanto, estes biocombustíveis ainda possuem elevados custos, o que incentiva a busca por matérias primas de menor custo, de fácil disponibilidade e não competitivas com os alimentos [4].

Quando a pirólise é realizada diretamente em um óleo vegetal, o bio-óleo pirolisado apresenta certa quantidade de compostos oxigenados tais como cetonas, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres que são indesejáveis, dificultando a utilização do óleo pirolisado como combustível. A formação destes compostos pode ser reduzida de algumas maneiras diferentes. Uma delas é a utilização de pirólise catalítica que a literatura já tem reportado, onde a quantidade de compostos oxigenados produzidos reduziu consideravelmente. Outro processo é pirolisar-se um derivado do óleo vegetal, como seu respectivo sabão, no lugar da pirólise direta do óleo [9].

Na literatura, apenas alguns trabalhos envolvendo pirólise de sabões derivados de óleos vegetais são encontrados, mesmo que sua pirólise produza bio-óleos com composição que se assemelham a biocombustíveis [10].

Alguns catalisadores podem favorecer os processos de decarbonização e descarboxilação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Assim a presença do catalisador nas reações de craqueamento, leva a diferentes rotas de reação, possibilitando reações de desoxigenação [11]. Sua eficácia vai depender do tipo, área superficial e concentração, podendo acarretar variações nas quantidades de compostos oxigenados e hidrocarbonetos presentes no bio-óleo. Entre os principais catalisadores, estão as zeólitas, óxidos metálicos, argilas, sílica, alumina, dentre outros. No entanto, os catalisadores elevam

o custo da produção, podendo inviabilizar o processo. Assim é necessária a utilização de catalisadores de mais baixo custo e que sejam eficazes.

Neste trabalho estudou-se a pirólise do óleo de Crambe, do seu sabão de magnésio puro e misturado ao fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) que foi utilizado como catalisador no processo. Embora caro, a escolha deste catalisador se deu devido a sua abundância no Brasil, que contém 98% das reservas mundiais [12] e pela sua alta eficiência como catalisador ácido para conversão de óleos vegetais em biocombustíveis.

Vale ressaltar que mesmo sem o catalisador  $\text{NbOPO}_4$ , a presença do magnésio no material de partida também tem sua contribuição, uma vez que este metal é básico e também atua na reação de desoxigenação, conferindo comportamento distinto do observado quando se usa o óleo puro como reagente, rico em triglicerídeos, como será investigado neste trabalho.

## 2. JUSTIFICATIVA

O uso de tecnologias verdes e sustentáveis tem impulsionado as pesquisas, novos investimentos e novas políticas em âmbito mundial. Isto é consequência dos problemas ambientais, como as mudanças climáticas, que têm impactado a humanidade, trazendo prejuízos materiais e incertezas no futuro. A busca por energias limpas, o uso de resíduos e a reciclagem de insumos são ações que levam à mitigação destes problemas, causados pelo excesso de consumo de derivados de petróleo.

Na área de energia para transportes, a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis é a força motriz que impulsiona o desenvolvimento de novos processos para a produção de biocombustíveis, no curto prazo. Para isso, faz-se necessário que haja baixo preço, uma vez que a sociedade também não tem como absorver custos maiores, o que torna o desafio desta pesquisa ainda maior.

Neste sentido, é interessante a utilização de matérias-primas que não sejam de alto custo, sejam abundantes e sustentáveis [5] e de tecnologias que envolvam baixos investimentos e/ou baixos custos operacionais. Atendendo a estes requisitos têm-se os óleos de origem vegetal e as gorduras animais, especialmente as residuais ou as não comestíveis, para que não haja competição alimentícia, impactando negativamente a sobrevivência humana. Estes materiais graxos possuem cadeias carbônicas similares às dos alcanos que constituem os combustíveis fósseis, sendo portanto, usados para este fim. Destaca-se o caso do biodiesel, normalmente constituído de ésteres metílicos, que são misturados ao diesel de petróleo na Europa, Estados Unidos, no Brasil e muitos outros países, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial [13].

Na literatura, já foram descritos diversos tipos diferentes de óleos que apresentam potencial para serem utilizados para a produção de biocombustíveis e ainda existe a possibilidade do reaproveitamento de óleos residuais, como já mencionado. O óleo de Crambe foi o escolhido para este estudo, pois se destaca por apresentar em sua constituição grande porcentagem de ácido graxo erúxico (C22:1n9), que é impróprio para o consumo humano, mas apresenta demanda da indústria química, farmacêutica e de cosméticos, não competindo com o setor de alimentos [14]. Devido ao maior tamanho de sua cadeia carbônica, quando comparado aos demais óleos (em torno de C18), apresenta potencial para a produção de biohidrocarbonetos compatíveis com a faixa de destilação do diesel/querosene, desde que o craqueamento térmico/pirólise não se dê em grande extensão [15]. O crambe também é uma planta de ciclo curto, de alta produtividade e com alto teor de óleo, podendo ser consorciado com outras culturas, como será discutido posteriormente.

A pirólise é um método que vem se destacando como um dos processos de interesse na produção de biocombustíveis. O processo de pirólise de óleos vegetais gera um produto líquido denominado bio-óleo, que pode apresentar sua constituição química rica em hidrocarbonetos semelhantes aos combustíveis derivados do petróleo, entretanto tem o inconveniente de formar também outros produtos oxigenados. Contudo, devido a sua simplicidade, a pirólise tem sido estudada especialmente com uso de diferentes catalisadores [16,17].

Os bio-hidrocarbonetos formados são similares aos fósseis e podem ser utilizados, na forma pura ou de misturas, sem modificações significativas nos motores de combustão ou sem necessidade de criação de novas infraestruturas de armazenamento. De acordo com a literatura, a utilização de catalisadores nos processos pirolíticos melhora o rendimento em bio-óleo e pode diminuir a quantidade dos indesejáveis compostos oxigenados que diminuem o poder calorífico do combustível, aumenta o poder corrosivo e diminui a estabilidade do bio-óleo [11,16].

Pensando na elevada qualidade do combustível, já que ele tem que atender às normas brasileiras de qualidade, propõe-se também a utilização do fosfato de nióbio como catalisador da pirólise, uma vez que este está presente em grande abundância no Brasil, em particular no estado de Minas Gerais [8,18].

Esta dissertação é continuação do trabalho de conclusão de curso (TCC) do mestrando proponente do projeto, sendo os resultados iniciais promissores e estimulando estudos mais profundos, agora com o  $\text{NbOPO}_4$ . Esses estudos preliminares (TCC) usaram o sabão de magnésio como matéria prima e o Zinco como catalisador e se mostraram promissores em relação à composição do bio-óleo, mas por problemas no sistema de pirólise usado, o rendimento obtido foi muito abaixo do esperado. A otimização das condições de pirólise para melhoria do rendimento, incluirá também algumas modificações no “design” do sistema utilizado.

Ressalta-se que na literatura não se encontra nenhum trabalho que envolve a pirólise de sabão de magnésio de crambe na presença do catalisador fosfato de nióbio, o que indica que este trabalho é inovador e irá contribuir para o avanço do estado da arte referente ao desenvolvimento de processos para produção de biohidrocarbonetos a partir de materiais graxos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo encontrar as melhores condições experimentais para a produção de bio-óleo no processo de pirólise catalítica ( $\text{NbOPO}_4$ ) e não catalítica do sabão de magnésio a partir do óleo de crambe, caracterizando os produtos obtidos e comparando suas propriedades físico-químicas com as dos combustíveis fósseis semelhantes.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Caracterização do óleo de crambe;
- Preparar o sabão de magnésio utilizando o óleo de crambe pelo método de saponificação e precipitação;
- Pirolisar o sabão de magnésio variando os parâmetros: temperatura, fluxo de nitrogênio, tipo de condensador e tempo, a fim de alcançar o máximo rendimento em bio-óleo;
- Preparar o catalisador, calcinando o fosfato de nióbio para sua ativação;
- Caracterizar os bio-óleos produzidos por FTIR-ATR, índice de iodo, TGA, DTG, GC-FID (perfil graxo), viscosidade cinemática, densidade, poder calorífico superior e análise elementar (CHN).
- Identificar os compostos presentes nos bio-óleos produzidos por GC/MS;
- Avaliar a composição final dos bio-hidrocarbonetos produzidos comparando-os com os derivados de combustíveis fósseis;
- Caracterizar o bio-carvão produzido por análises térmicas (TGA, DTG), poder calorífico superior, difração de raios x e análise elementar (CHN)



## 4. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1. Cenário energético no Brasil e no mundo

Em setembro de 2019, um novo relatório foi divulgado pelo Painel Intergovernamental Para Mudanças Climáticas (IPCC), que afirma que a temperatura média do planeta no período de 2006-2015 foi 1,53°C maior do que no período de 1850-1900, e 0,66°C maior do que o equivalente global de mudança de temperatura. Essas variações foram atribuídas pelo relatório, em cerca de 90% pela ação do homem, devido ao elevado crescimento dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub> que são lançados exacerbadamente todos os dias através da queima de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, e a crescente devastação da vegetação. Juntamente com o CO<sub>2</sub>, o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e o metano (CH<sub>4</sub>) são os principais poluentes causadores do fenômeno do aquecimento global, que tem sido acelerado nas últimas décadas [19].

O crescimento demográfico mundial e a elevada demanda nos setores de transporte e industriais, principalmente nos países em desenvolvimento, tem causado o grande aumento no consumo global de energia. Estatísticas, mostram que enquanto a demanda de produtos derivados do petróleo se estabilizou nos países da Europa e nos Estados Unidos nos últimos anos, nos países em desenvolvimento do grupo BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) ela tem aumentado a cada ano. Algumas projeções indicam que o consumo energético mundial aumentará 24% nos próximos 20 anos, como mostram os dados da

Figura 1 [20,21].

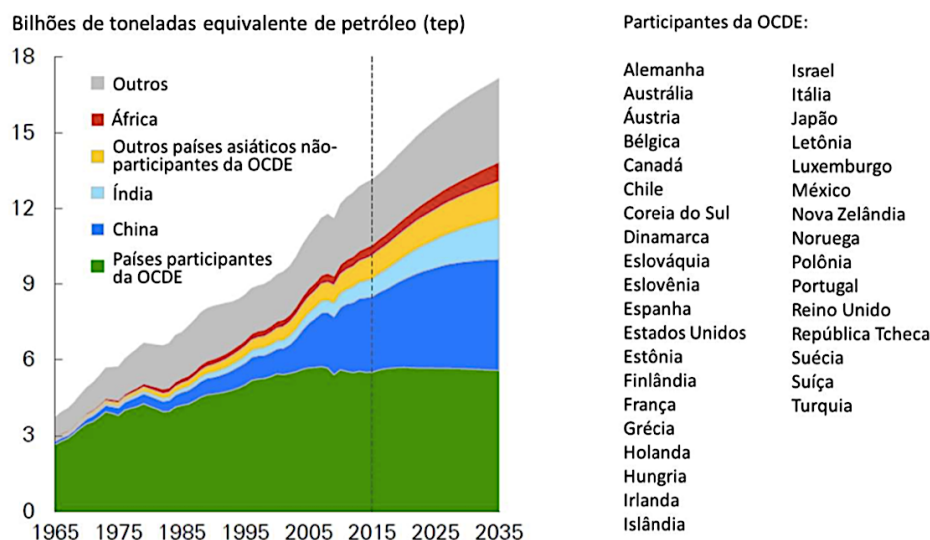
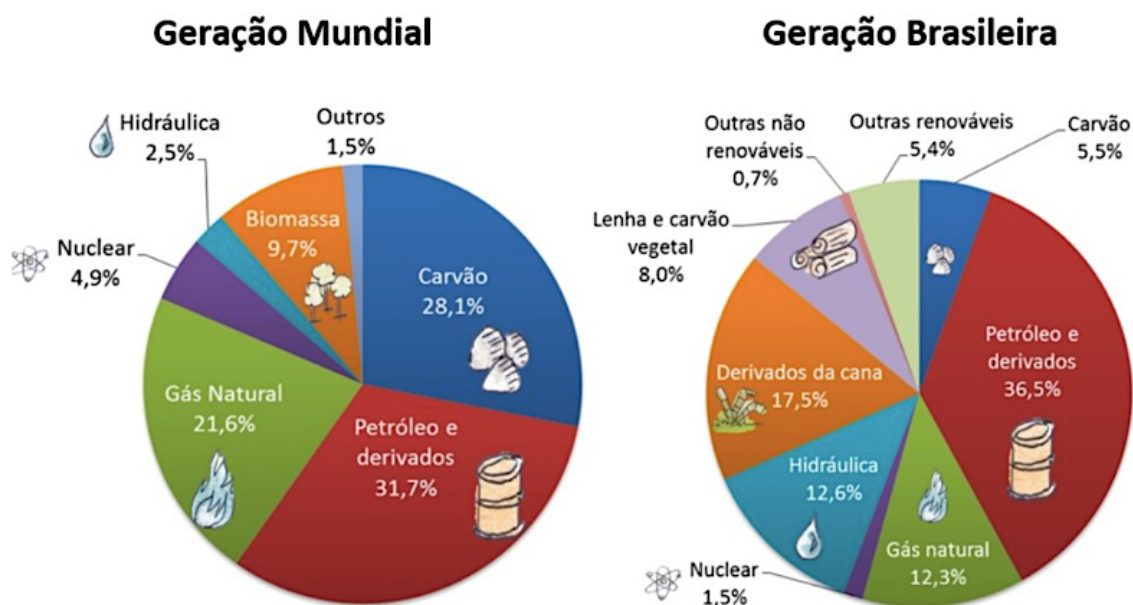


Figura 1. Consumo energético mundial por região a partir de 1965 com projeção para 2035.

Fonte: epe.gov.br acesso 04/02/2020

A redução das emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa torna-se necessária, para amenizar ou se possível evitar os já conhecidos impactos do aquecimento global. A redução nos níveis de emissão pode ser atingida pela utilização de um portfólio de tecnologias renováveis que estão disponíveis ou serão ainda aprimoradas, tendo como princípios a sustentabilidade e o baixo custo [20,22].

No contexto atual, em que o petróleo, apresenta-se como uma fonte finita de combustível, cada vez mais escasso com preço flutuante, as fontes de energia renováveis têm papel de destaque. Fontes de energias renováveis como a energia solar, energia eólica, energia da biomassa e dos resíduos tem sido amplamente estudadas em todo o mundo por diversos grupos de pesquisa e em alguns lugares já vem sendo utilizadas em substituição aos combustíveis fósseis [19,22]. Infelizmente, as fontes de energia não renováveis como o petróleo, carvão mineral e gás natural ainda apresentam grande porcentagem de utilização quando comparado às energias provenientes de fontes renováveis, como é mostrado no gráfico da Figura 2 [23].



**Figura 2.** Distribuição das principais fontes de energia no Brasil e no mundo em 2017.

Fonte: epe.gov.br acesso 04/02/2020

Os combustíveis renováveis quando comparados aos combustíveis fósseis, têm como principal vantagem a preservação do meio ambiente, apresentando níveis inferiores de emissão de gases causadores do aquecimento global, e não emitem os óxidos SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>

durante sua combustão. No Brasil, o estudo de fontes alternativas de energia (principalmente na área de combustíveis) teve início na década de 70, com o programa Pró-álcool (programa que tinha como objetivo incentivar a utilização de etanol, obtido a partir da cana de açúcar), implantado devido a crise do petróleo. A partir de então, os estudos foram avançando e outras matrizes despertaram o interesse de diversos grupos de pesquisa, sendo os óleos vegetais uma alternativa interessante para a produção de alguns tipos de combustíveis, principalmente devido a grande variedade de oleaginosas e a grande importância das atividades agrícolas no Brasil. Aqui há grande extensão territorial, clima tropical e mão de obra disponível, com intensa produção de culturas oleaginosas como soja, algodão, palma e macaúba e mais recentemente, tem-se plantado também o crambe [5].

Outros tipos de combustíveis renováveis são os biocombustíveis *drop-in*, que são alternativas interessantes para substituir os combustíveis fósseis, pois apresentam estruturas idênticas aos análogos fósseis, constituídos de biohidrocarbonetos. Desta forma, tais compostos não necessitam de tratamento prévio ou modificação na infraestrutura, transporte, armazenamento ou na mecânica dos veículos existentes. Estes representam uma alternativa promissora e sustentável para aplicação em setores com alta demanda energética, como a aviação e o setor rodoviário. Pode-se citar como exemplos dessa classe de biocombustíveis o bioquerosene de aviação e o diesel verde, produzidos pela rota HEFA (Hydroprocessing of Ester and Fatty Acids), também conhecido como HVO (Hydroprocessed Vegetable Oil). Ambos se apresentam como combustíveis do futuro, visto a previsão do aumento da demanda de combustíveis de aviação, assim como de substituintes do diesel fóssil [18]. Nesta rota o óleo vegetal é desoxigenado pela ação de catalisadores de elevado custo, em pressões que chegam a 200 bar de hidrogênio, a temperaturas que variam de 250 a 500 °C. São processos mais seletivos, mas de maiores investimentos e custos operacionais.

## **4.2. Matéria Prima para Produção de Biocombustíveis**

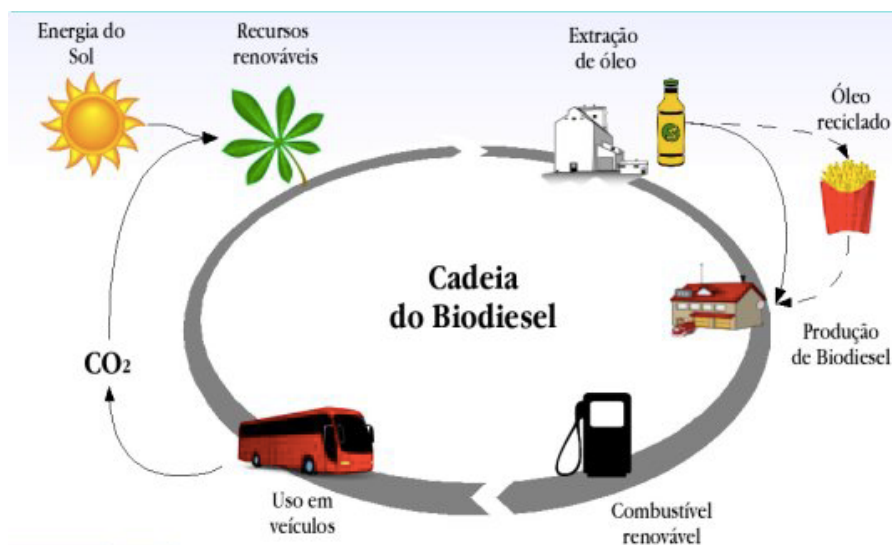
### **4.2.1. A biomassa**

Atualmente, a utilização de biomassa como combustível, via queima direta, vem crescendo cada vez mais. Seja ela a madeira, resíduos como bagaço e palha de cana-de-açúcar e culturas agrícolas cultivadas, além de florestas para fins energéticos, em que a madeira é convertida em carvão que depois é queimado para gerar energia. Nos países em desenvolvimento, a enorme quantidade de biomassa já utilizada para geração de energia é principalmente atribuída ao uso de madeira. Mas a biomassa também é utilizada significativamente nos países industrializados, como por exemplo, na Suécia, especialmente

no norte do país, onde a madeira é uma fonte de energia muito comum [20,24], destacando-se o uso de carvão vegetal.

Em todo o planeta, o uso de biomassa, especialmente a residual, para geração de energia no setor industrial vem se tornando cada vez mais economicamente atrativo. A utilização dessa matéria prima oferece vantagens e benefícios tais como:

- A biomassa é encontrada em qualquer país em diferentes formas assumindo assim uma fonte segura de matéria prima para contribuir com a matriz energética local.
- É uma maneira de garantir que cada país obtenha autonomia energética e ofereça um suprimento de energia mais barato para a indústria.
- Esta alternativa traz benefícios sócio-econômicos, uma vez que garante novas oportunidades de emprego nas áreas rurais.
- O uso de biomassa também implica em benefícios ambientais, pois como já dito anteriormente, tem o ciclo fechado de carbono ( Figura 3) e são isentos de gases contendo enxofre [25]. O enxofre, além de produzir a chuva ácida, danifica os catalisadores automotivos, inativando-os, e promovendo uma maior poluição ambiental, especialmente, nos grandes centros urbanos.

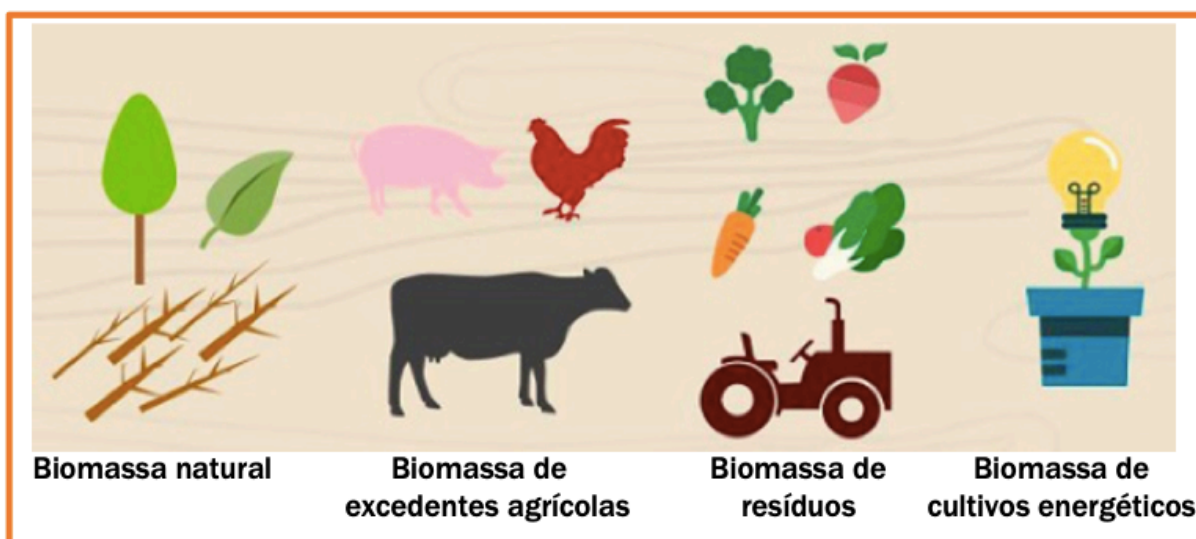


**Figura 3.** Ciclo de reciclagem de carbono com utilização de biomassa na cadeia de produção do biodiesel.

**Fonte:** <https://planetaecossustentavel.wordpress.com> acessado em 03/01/2020.

Diversos tipos de biomassa podem ser utilizados para a geração de energia, conforme apresentado na Figura 4. Pode ser classificada quanto a sua origem: florestal, pois sua principal fonte de energia é a lenha; agrícola, com produção de plantas oleaginosas, arroz, cana-de-açúcar, milho e outros; e resíduos urbanos e industriais, podendo ser sólidos ou líquidos, encontrados nos aterros sanitários. Cada tipo de biomassa utilizada na geração de

energia apresenta características próprias, variando-se a quantidade de energia liberada na sua queima e as características físico-químicas dos biocombustíveis produzidos.

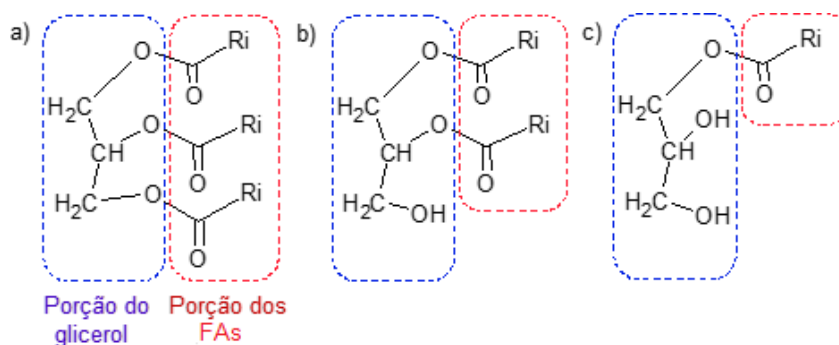


**Figura 4.** Tipos de biomassa possíveis de serem usadas para a produção de biocombustíveis no Brasil

Fonte: <http://autossustentavel.com/2017/07/biomassa.html> acesso: 05/02/2020

#### 4.2.2. Óleos vegetais

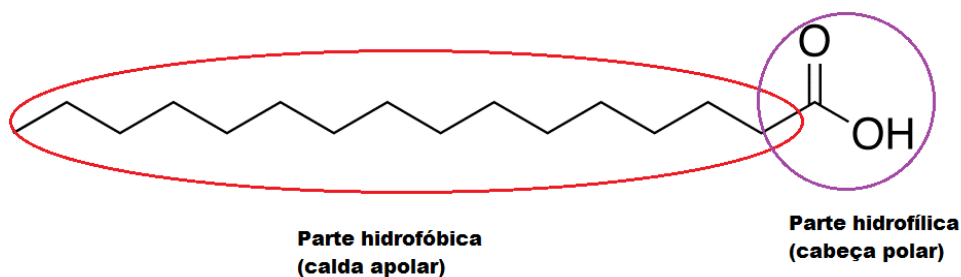
Os óleos vegetais ou as gorduras, também conhecidos como triglicerídeos, são triésteres formados a partir de misturas de triacilglicerídeos (TAG). Estes apresentam a estrutura constituída por uma molécula de glicerol unida através da ligação éster a três ácidos graxos (Figura 5). Estes óleos e gorduras possuem também em menor quantidade alguns monoacilglicerídeos (MAG) e diacilglicerídeos (DAG), assim como ácidos graxos livres (FFA). Estão disponíveis em tipos de grãos diferentes, tais como: óleos de soja, crambe, girassol, palma, milho, canola entre outros [5,26]. O óleo vegetal é um tipo de biomassa que é altamente usado como matéria prima para produção de biocombustíveis e é promissora à substituição total ou parcial de combustíveis fósseis, devido as suas longas cadeias lineares.



**Figura 5.** Molécula de TAG a), DAG b) e MAG c) onde Ri é a cadeia do FA.

Fonte: Adaptado de L.R., 2013.

Os ácidos graxos dos triacilglicerídeos (TAGs) geralmente são formados por cadeias lineares que variam de acordo com o número de carbonos (8 a 20) e a presença ou não de ligações duplas (Figura 6). Os TAGs são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, o que confere um menor ponto de fusão ao óleo, desta forma estes são líquidos a temperatura ambiente [28]. Quando os TAGs são saturados, o material graxo é sólido à temperatura ambiente, sendo denominados de gorduras.



**Figura 6.** Cadeia do Ácido palmítico

O perfil em ácidos graxos de alguns óleos vegetais está representado na Tabela 1, mostrando também o grau de insaturação e as principais diferenças apresentadas conforme cada espécie de oleaginosa.

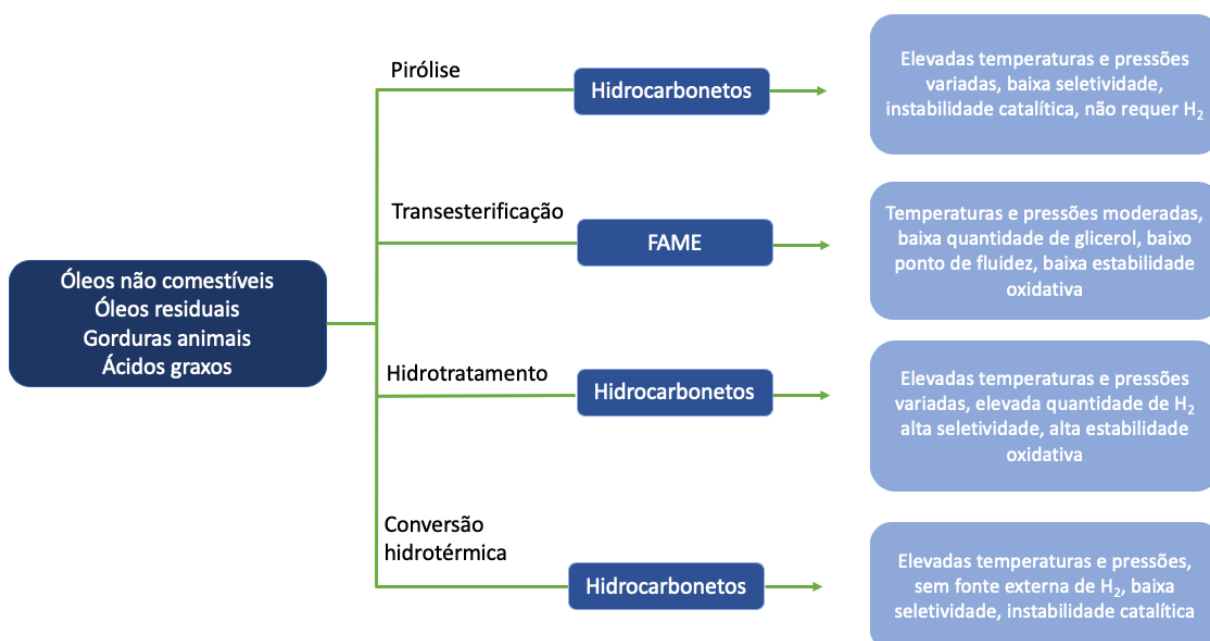
Tabela 1. Perfil de ácidos graxos típicos presentes em óleos vegetais das principais oleaginosas.

Nome IUPAC	Nomenclatura comum	Abreviação	Massa Molar (g/mol)	Oleaginosa (%)						
				Algodão	Amendoim	Canola	Girassol	Coco	Palma	Soja
<b>Ácido graxo saturado</b>				<b>25,4</b>	<b>19,3</b>	<b>7,2</b>	<b>12,7</b>	<b>92,1</b>	<b>50,0</b>	<b>15,1</b>
Ácido Hexanóico	Ácido Capróico	C6:0	116,16					0,5		
Ácido Octanóico	Ácido Caprílico	C8:0	144,21					7,8		
Ácido Decanóico	Ácido Cáprico	C10:0	172,26					6,7		
Ácido Dodecanóico	Ácido Laúrico	C12:0	200,32					47,5		
Ácido Tetradecanóico	Ácido Mirístico	C14:0	228,37	0,7	0,1	0,1	0,1	18,1	1,1	0,1
Ácido Hexadecanóico	Ácido Palmítico	C16:0	256,43	21,6	11,1	4,1	7,0	8,8	44,0	10,6
Ácido Heptadecanóico	Ácido Margárico	C17:0	270,46							0,1
Ácido Octadecanóico	Ácido Esteárico	C18:0	284,48	2,6	2,4	1,8	4,5	2,6	4,5	4,0
Ácido Eicosanóico	Ácido Araquídico	C20:0	312,54	0,3	1,3	0,7	0,4	0,1	0,4	0,3
Ácido Docosanóico	Ácido Behênico	C22:0	340,59	0,2	2,9	0,3	0,7			
Ácido tetracosanóico	Ácido Lignocérico	C24:0	368,64	<0,1	1,5	0,2	<0,3			<0,4
<b>Ácido graxo monoinsaturado</b>				<b>19,2</b>	<b>48,5</b>	<b>62,9</b>	<b>18,9</b>	<b>6,2</b>	<b>39,3</b>	<b>23,4</b>
Ácido <i>cis</i> -9-Hexadecenóico	Ácido Palmitoléico	C16:1	254,41	0,6	0,2	0,3	0,1		0,1	0,1
Ácido <i>trans</i> -9-Octadecenóico	Ácido Elaídico	C18:1n9t	282,47			<0,3				
Ácido <i>cis</i> -9-Octadecenóico	Ácido Oléico	C18:1n9c	282,47	18,6	46,7	60,9	18,7	6,2	39,2	23,3
Ácido <i>cis</i> -11-Eicosanóico	Ácido Gondóico	C20:1n9	310,52	<0,1	1,6	1,0	0,1	<0,2		<0,3
Ácido 13-Docosanóico	Ácido Erúico	C22:1n9	338,57	<0,3	<0,3	0,7	<0,2			<0,3
Ácido 15-Tetracosanóico	Ácido Nervônico	C24:1n9	366,62		<0,3					
<b>Ácido graxo diinsaturado</b>				<b>54,4</b>	<b>32,0</b>	<b>21,0</b>	<b>67,5</b>	<b>1,6</b>	<b>10,1</b>	<b>53,7</b>
Ácido <i>cis,cis</i> -9,12-Octadecadienóico	Ácido Linoléico	C18:2n6c	280,45	54,4	32,0	21,0	67,5	1,6	10,1	53,7
<b>Ácido graxo triinsaturado</b>				<b>0,7</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>8,8</b>	<b>0,8</b>		<b>0,4</b>	<b>7,6</b>
Ácido <i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-Octadecatrienóico	Ácido $\alpha$ -Linolênico	C18:3n3	278,44	0,7	<0,1	8,8	0,8		0,4	7,6

### 4.2.3. Óleos vegetais como combustíveis

A elevada viscosidade observada na maioria dos óleos é um fator que dificulta a utilização direta destes como combustível, o que ocorre devido a elevada massa molar em consequência do grande tamanho das cadeias dos triglicerídeos. Para minimizar o valor da viscosidade cinemática alguns processos podem ser utilizados, dentre eles se destacam a pirólise, a hidrólise, a saponificação e a transesterificação (Figura 7). Estes três últimos são métodos químicos que transformam os triacilglicerídeos em moléculas menores, o que melhora suas propriedades para que possam ser utilizadas como combustíveis, mas todas essas moléculas são oxigenadas, o que é inadmissível para um combustível *Drop-in*. Na transesterificação ou alcoólise, vastamente usada em todo o planeta para a produção de biodiesel, há o emprego de álcool para converter o triglicerídeo em glicerol e ésteres de cadeias menores que o TAG inicial [16,17].

Embora a pirólise seja mais simples e mais barata, não é seletiva, levando a formação de um produto mais diversificado e ainda oxigenado. Esta variabilidade dependerá das condições de processo e do tipo de matéria prima usada. Ao se utilizar uma biomassa rica em celulose haverá geração de produtos mais oxigenados e com grande conteúdo de ácido, se a biomassa for rica em lignina, haverá grande formação de compostos fenólicos, ou seja, aromáticos. Entretanto, se a biomassa for graxa, rica em triglicerídeos, o bio-óleo deverá ter grande quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, saturados e insaturados [29].



**Figura 7.** Processos de conversão dos óleos vegetais.

Fonte: Adaptada da referência [29]



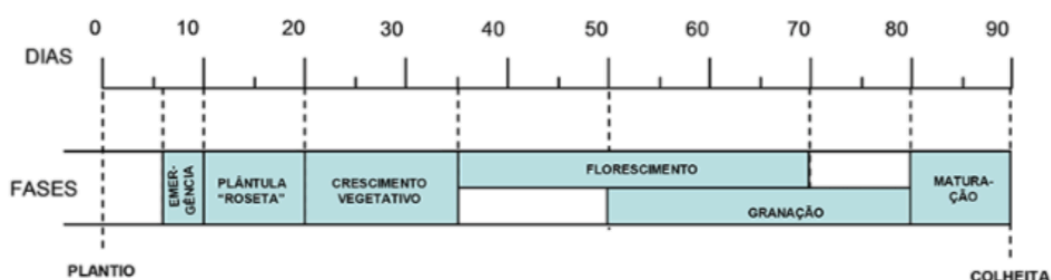
#### 4.2.4. O óleo de Crambe

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma planta oleaginosa pertencente à família das crucíferas, a mesma da canola. Por ser originária do Mediterrâneo, consegue tolerar bem a seca o frio e a geada, sendo indicada para plantios de outono/inverno no Brasil. Se comparado à canola e colza, resiste melhor a temperaturas mais elevadas, permitindo assim, um cultivo que se estenda a regiões mais quentes do Brasil. Produz uma boa quantidade de grãos (figura 8) (1000 a 15000 kg.ha<sup>-1</sup>), similar a soja, se destaca por produzir elevada teor em óleo (cerca de 36%) e este óleo pode ser usado como matéria prima na produção de biodiesel. O mais interessante é que o crambe é uma planta de ciclo anual curto (85 a 90 dias em média) portanto representa uma excelente alternativa para a entre-safra (Figura 9) [17].



**Figura 8.** Crambe (A) e grãos de crambe (B).

Fonte: Fundação MS (A) e Aristo Mesquita (B)



**Figura 9.** Representação do ciclo do crambe.

Fonte: Fundação MS

O óleo de crambe apresenta ainda outras vantagens tais como baixa incidência de pragas, baixo custo de produção, não exige novas máquinas ou equipamentos para seu cultivo e ainda apresenta em sua constituição grande teor de ácido graxo erúico (C22:1n9),

que é impróprio para o consumo, podendo provocar lesões no coração quando presente no organismo humano. No entanto, quando empregado na produção de biodiesel, confere maior resistência à degradação, conseqüentemente sendo mais estável frente a oxidação, desta forma o óleo apresenta maior o tempo de armazenamento sem sofrer oxidação, diferente de outras espécies usadas para a produção de óleo vegetal, como dendê, a soja e o girassol [14]. A **Tabela 2** apresenta os principais ácidos graxos presentes no óleo de crambe.

**Tabela 2.** Representação do percentual dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe.

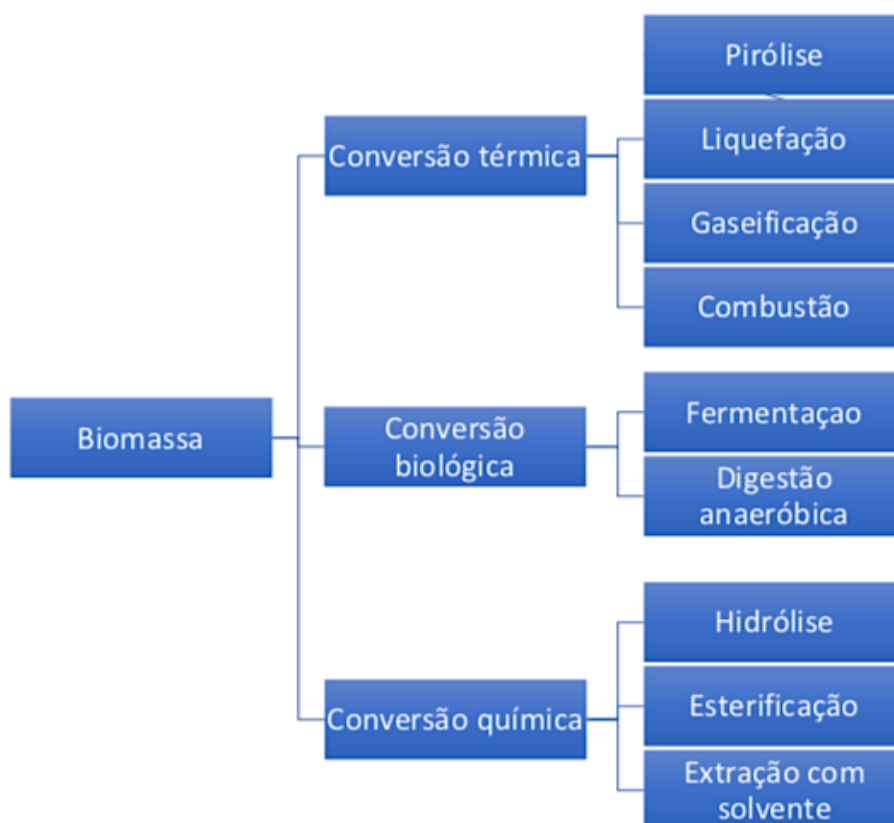
Ácido	Símbolo	Silva <i>et al.</i> , 2009	Brás, 2011	Gomes Jr, 2010	Melo, 2010	Singh & Singh, 2010	He & Thompson, 2006	Fonseca <i>et al.</i> , 2011
Palmítico	C16:0	-	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Esteárico	C18:0	1,1	0,6	0,7		1,0	0,9	0,9
Oléico	C18:1	17,8	13,0	18,0	19,0	19,0	17,8	19,0
Linoléico	C18:2	6,1	6,5	9,4	9,0	9,0	8,1	8,8
Linolênico	C18:3	2,8	4,1	6,5	-	-	-	4,7
Araquídico	C20:0	1,7	1,0	0,8	2,0	2,0	-	0,9
Gadoléico	C20:1	6,7		2,0	-	1,0	3,7	3,6
Behênico	C22:0	3,7	2,4	-	-	1,0	-	2,1
Erúcico	C22:1	56,7	64,5	55,9	59,0	59,0	54,2	57,2
Lignocérico	C24:0	-	0,8	-	-	1,0	-	0,8
Nervônico	C24:1	-	-	-	-	-	-	0,1
outros	-	-	-	-	-	5,0	13,3	

Fonte: Retirado da referência [30]

### 4.3. Processos de conversão de biomassa

Uma biorefinaria é uma instalação que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos, para produzir combustíveis, produtos químicos e energia a partir de uma matéria prima de fonte renovável. Esta conversão pode ser realizada em diferentes processos, dentre eles os processos químicos, físicos, biológicos e térmicos [16,17]. Os principais processos estão representados no fluxograma da Figura 10.

Quando comparado aos processos biológicos como fermentação e digestão anaeróbica, os processos de conversão térmica são, relativamente mais rápidos e evitam grandes desperdícios de água e a utilização de outros reagentes químicos. Dentre os processos térmicos, a pirólise vem se destacando como uma boa rota para a conversão de biomassa, pois é um método economicamente e ambientalmente viável [17].



**Figura 10.** Principais processos de conversão de biomassa.

Fonte: Adaptado da referência [24]

#### 4.4. Pirólise

A pirólise é um processo que ocorre em altas temperaturas (500 a 900 °C) na ausência de ar ou oxigênio para a quebra do material de partida em cadeias menores [31]. O produto da pirólise pode variar de acordo com a natureza da matéria prima utilizada, o tipo de atmosfera empregada, a utilização ou não de catalisadores e o sistema de aquecimento [32], conforme já mencionado.

Os tipos de pirólise são determinados pelas condições operacionais podendo ser classificados em pirólise lenta, rápida ou ultra-rápida (flash). Na pirólise lenta as taxas de aquecimento são mantidas baixas (cerca de 5- 7 °C/min) e há um maior rendimento de carvão do que dos produtos líquido e vapor. Como o foco deste trabalho é voltado para o bio-óleo

pirolizado, será utilizado a pirólise rápida, pois é o tipo que alcança maior rendimento de bio-óleo. Neste tipo de pirólise, são necessárias altas temperaturas operacionais ( 500 a 900°C ), as taxas de aquecimento devem ser elevadas, cerca de 100 a 500 °C/min, deve acontecer em um menor tempo de operação [2,33]. Já a pirólise ultra-rápida é um tipo de pirólise rápida melhorada, onde são alcançadas temperaturas mais altas em apenas alguns segundos pois as taxas de aquecimento podem chegar a 1000 °C/min e é desenvolvida a pressão atmosférica [34].

#### 4.4.1. Pirólise de óleos vegetais

Como os óleos vegetais contêm uma complexa mistura de triglicerídeos insaturados e saturados, quando pirolizados desencadeiam diversas reações que acontecem paralelamente no reator. Geralmente, na decomposição os triglicerídeos são quebrados utilizando diversos mecanismos, há a ciclização via Diels-Alder (formando compostos aromáticos), formação de radicais seguida da descarboxilação (formando alcanos e alquenos), dentre outras, como é mostrado na Figura 11. Para obtenção de maior rendimento em produtos líquidos, a pirólise deve ser feita com elevadas taxas de aquecimento e tempos menores de reação [5,35], evitando a condensação e aromatização que levam à formação de uma estrutura carbonácea tridimensional e termofixa, denominada carvão ou coque vegetal.

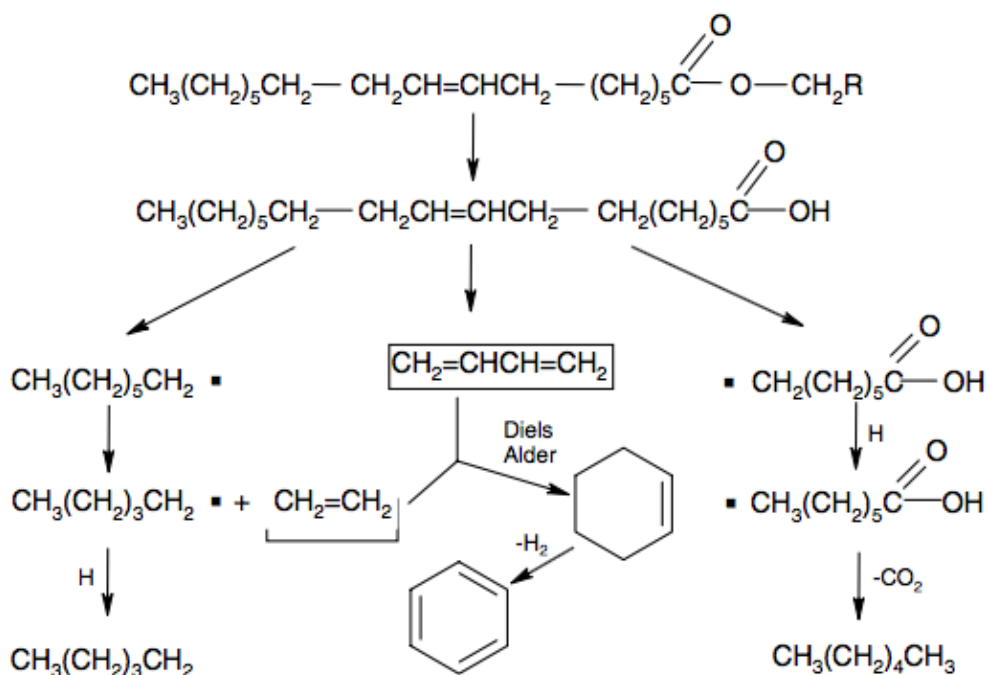


Figura 11. Mecanismo de reação para a pirólise de TAG insaturados.

Na pirólise de óleo vegetal, há a formação de três frações principais, a fração líquida ou bio-óleo, os vapores voláteis e o resíduo que pode ser sólido (bio-carvão) dependendo da matéria prima e das condições empregadas na pirólise.

Prado e antoniosi 2009 estudaram a pirólise catalítica de óleo de soja utilizando 10, 20 e 30% de bauxita como catalisador, e obteve um bio-óleo com hidrocarbonetos e compostos oxigenados como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. Os processos utilizando o catalisador obtiveram melhores resultados, pois produziram compostos com menor quantidade de oxigenados. Com o aumento da quantidade de catalisador, o percentual em ácidos carboxílicos diminuíram [11].

#### **4.4.1.1. Bio-óleo**

O bio-óleo é um líquido condensado a partir dos vapores da pirólise. Contém uma composição em hidrocarbonetos que varia entre 40 a 50% de biohidrocarbonetos ramificados ou não e por esse motivo apresentam grande potencial em substituir os combustíveis convencionais provenientes do petróleo, são portanto, denominados combustíveis *drop in* [36].

O bio-óleo ou produto pirolisado apresenta uma composição em hidrocarbonetos classificados em alcanos, ciclanos, olefínicos (alcenos, alcadienos e cicloalcenos) e aromáticos. No entanto, álcoois e compostos carbonílicos derivados das TAGs, tais como cetonas e aldeídos, ésteres e ácidos carboxílico também são produzidos em menor quantidade [37]. Quando o interesse no bio-óleo é para sua utilização como combustível, os compostos oxigenados formados são indesejáveis, pois estes diminuem o poder calorífico do bio-óleo e aumentam a hidrofiliabilidade, características que inviabilizam a utilização como combustível. O alto teor de oxigênio no bio-óleo também aumenta a sua reatividade e consequentemente diminui a estabilidade química como combustível. O excesso de oxigenados torna ainda o produto mais corrosivo, o que também não pode ser característica de um possível combustível [3,16].

Visando minimizar o teor de oxigênio no biocombustível do tipo bio-óleo, fez-se um pré tratamento para a retirada da porção geradora de glicerol. Desta forma foi feito uma saponificação com o óleo de crambe, assim a pirólise realizada foi do sabão produzido a partir do óleo. Esta primeira etapa do processo deve ser realizada, uma vez que na saponificação do óleo há a formação do glicerol, que contém diversos átomos de oxigênio. A retirada do

glicerol, através da precipitação de alguns sais ao final do processo, possibilita a diminuição da quantidade de compostos oxigenados na matéria prima, levando à redução destes no produto condensado final, o bio-óleo. Na literatura há poucos estudos de pirólises de sabões produzidos a partir dos óleos vegetais, visando reduzir a formação de compostos oxigenados no bio-óleo [7,38,39].

Moncada (2016), produziu sabões de óleos vegetais de macaúba e de crambe utilizando diferentes metais para a preparação do sabão e realização da pirólise para produção de bio-óleos. Os rendimentos em bio-óleo obtidos variaram de 35 a 54% e identificou cerca de 78% de hidrocarbonetos e o restante em compostos oxigenados. Os bio-óleos obtidos apresentaram composição similar ao diesel, sendo a maior fração daqueles sabões derivados do magnésio [7].

#### **4.5. Catalisadores**

Para que uma reação química aconteça é necessário que o produto formado apresente uma termodinâmica e cinética favoráveis. Em diversos casos as reações são termodinamicamente favoráveis, mas apresentam um tempo de reação muito grande que pode inviabilizar o processo. Os catalisadores são compostos inseridos nos meios reacionais e atuam proporcionando uma rota alternativa que exige menor energia de ativação, acelerando assim a velocidade da reação de interesse. Os catalisadores surgiram através da necessidade comercial em converter matérias primas com baixo valor agregado em produtos de grande valor comercial. Eles estão envolvidos em vários processos industriais podendo converter moléculas simples em moléculas mais complexas ou até mesmo reações mais seletivas em determinadas moléculas como por exemplo, a troca do hidrogênio pelo deutério, hidrogenação seletiva de uma ligação dupla, dentre outros [40].

Existem dois tipos principais de catálises, a homogênea e a heterogênea. Na catálise homogênea os reagentes encontram-se na mesma fase que o catalisador. No entanto, o processo é limitado na indústria, pois há uma maior dificuldade na separação do catalisador ao final da reação. Na catálise heterogênea, os reagentes e o catalisador estão dispersos em fases distintas, na qual os reagentes e os produtos encontram-se em fases líquidas e/ou gasosas e/ou superfície sólida [40]. Normalmente, em situações ideais, a velocidade das reações é diretamente proporcional à quantidade de sítios catalíticos presentes no catalisador, e que conseqüentemente, pode ser proporcional a área específica do catalisador heterogêneo. Este tipo de catalisador é mais facilmente separado ao final do processo e reutilizado, o que faz com que o processo seja mais utilizado pelas indústrias [41].

De acordo com a literatura, a pirólise catalítica também ajuda na diminuição de compostos oxigenados no produto pirolisado. Os catalisadores mais usados incluem metais de transição, catalisadores do tipo peneira molecular (zeólitas) [42,43] óxidos puros incluindo MgO, SiO<sub>2</sub> e principalmente alumina ativada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dentre outros.

ZHOU *et al* (2013) estudaram a pirólise da casca de arroz para produção de bio-óleo. As variáveis estudadas foram a temperatura da pirólise, fluxo de gás nitrogênio e o processo com o catalisador de óxido de zinco e sem o catalisador. O maior rendimento foi de 49,91% obtido a uma temperatura de 550°C com uma taxa de aquecimento de 25°C.min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio de 150 mL.min<sup>-1</sup>. A identificação por FT-IR e GC-MS mostraram que os compostos principais foram fenóis e compostos de cadeia longa alifática. Foi observado ainda que o uso do catalisador diminuiu o rendimento do bio-óleo, mas aumentou a quantidade de moléculas menores produzidas e reduziu o número de compostos oxigenados [44].

Em seu trabalho, Sagar Janampelli *et al* (2019) estudaram o hidrocessamento de óleos vegetais para desoxigenação e produção de biocombustíveis utilizando diferentes catalisadores. Concluiu-se que metais do grupo VIII tais como, Ni, Pd e Pt, apresentaram boas atividades de desoxigenação produzindo biohidrocarbonetos na faixa do diesel. Percebeu-se também que foram produzidos compostos com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo inicial, mostrando assim, que não houve perda de carbonos durante a desoxigenação, o que remete ao mecanismo de hidrodessoxigenação [29].

Thanh Khoa Phung *et al* (2015) estudaram as pirólises catalíticas do óleo de palma e concluíram que os catalisadores reduzem a quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo. O trabalho mostrou ainda que quanto maior a temperatura da pirólise, maior seria a conversão dos óleos em biohidrocarbonetos. Foram realizados testes com diversos catalisadores e chegou-se a conclusão que os óxidos diminuiriam levemente o rendimento em produtos líquidos, mas reduziram boa quantidade de produtos saponificáveis, tais como ácidos graxos no líquido. Já os catalisadores básicos a base de hidrotalcita calcinada foram mais efetivos na redução de saponificáveis, mas produziram grandes quantidades de cetonas pesadas, devido a sua alta atividade de cetonização ácida e esterificação. Os catalisadores ácidos de Lewis como alumina e Na-faujussite favoreceram reações de descarboxilação produzindo hidrocarbonetos ricos em olefinas. Por último, os catalisadores ácidos de Brønsted como as zeólitas H-ZSM-5 produzem líquidos ricos em parafínicos com alguns compostos aromáticos, no entanto, a faixa de volatilidade dos produtos líquido é bem ampla [45].

Hafriz, R.S.R.M (2018), estudou catalisadores de dolomita da Malásia (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e este catalisador mostrou grande potencial para desoxigenação na pirólise catalítica de óleos

residuais. A calcinação do catalisador foi realizada a 900°C com fluxo de N<sub>2</sub> o que causou a decomposição do CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formando assim uma fase de MgO-CaO responsável pelo aumento das propriedades físico-químicas e capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>, resultando em uma baixa quantidade de compostos oxigenados (23,49%) e quantidade elevada de hidrocarbonetos (C<sub>8</sub> – C<sub>24</sub> 76,51%) presentes no produto líquido [46].

#### 4.5.1. O nióbio como catalisador

O Brasil contém cerca de 98% das reservas mundiais de nióbio, tendo a função de extrair, produzir e exportar, em especial, do seu derivado ferronióbio, um dos produtos mais consumidos derivados do metal. A maior parte do minério extraído é voltado para a exportação enquanto que pequena parte é destinada ao consumo interno [12]. Algumas características particulares tornam o nióbio tão atraente para diversas aplicações. A sua elevada resistência e baixa dureza, o torna uma excelente matéria prima na indústria automotiva, bélica, nuclear e aeroespacial, desta forma é cobijado por várias nações como a China, Países Baixos e Estados Unidos.

Por causa das propriedades únicas das espécies contendo nióbio, o interesse em catalisadores contendo nióbio vem crescendo cada vez mais. Atualmente o principal foco tem sido o estudo da adição de nióbio a óxidos metálicos para melhorar a ação catalítica e a atividade fotocatalítica, assim como a seletividade em diferentes reações. Nos últimos anos a literatura tem reportado o uso de óxidos de nióbio e do fosfato de nióbio em importantes sínteses orgânicas, tendo papel como promotor da atividade e seletividade dos catalisadores em diferentes sistemas catalíticos. Aplicações como peneiras moleculares com mesoporos contendo nióbio em processos de oxidação também tem se destacado, dentre outras várias utilizações [43,47] .

Iria A.L. Bassan a, *et al* (2015) estudaram o fosfato de nióbio como catalisador em reações de esterificação de ácidos graxos com álcoois, obtendo resultados bastante promissores. O catalisador promoveu a esterificação do ácido láurico com 1-butanol obtendo bons rendimentos a pressões ambientes, podendo ser reutilizado até três vezes sem perda da sua atividade catalítica [37].

Scaldeferri e Pasa (2019), estudaram catalisadores como Pd/C, NbOPO<sub>4</sub>, ZSM5, FCC, e Beta Zeolita para desoxigenação do óleo de soja. O catalisador de destaque foi o fosfato de nióbio (NbOPO<sub>4</sub>), pois se mostrou efetivo na produção de combustíveis *dropp in* em diferentes

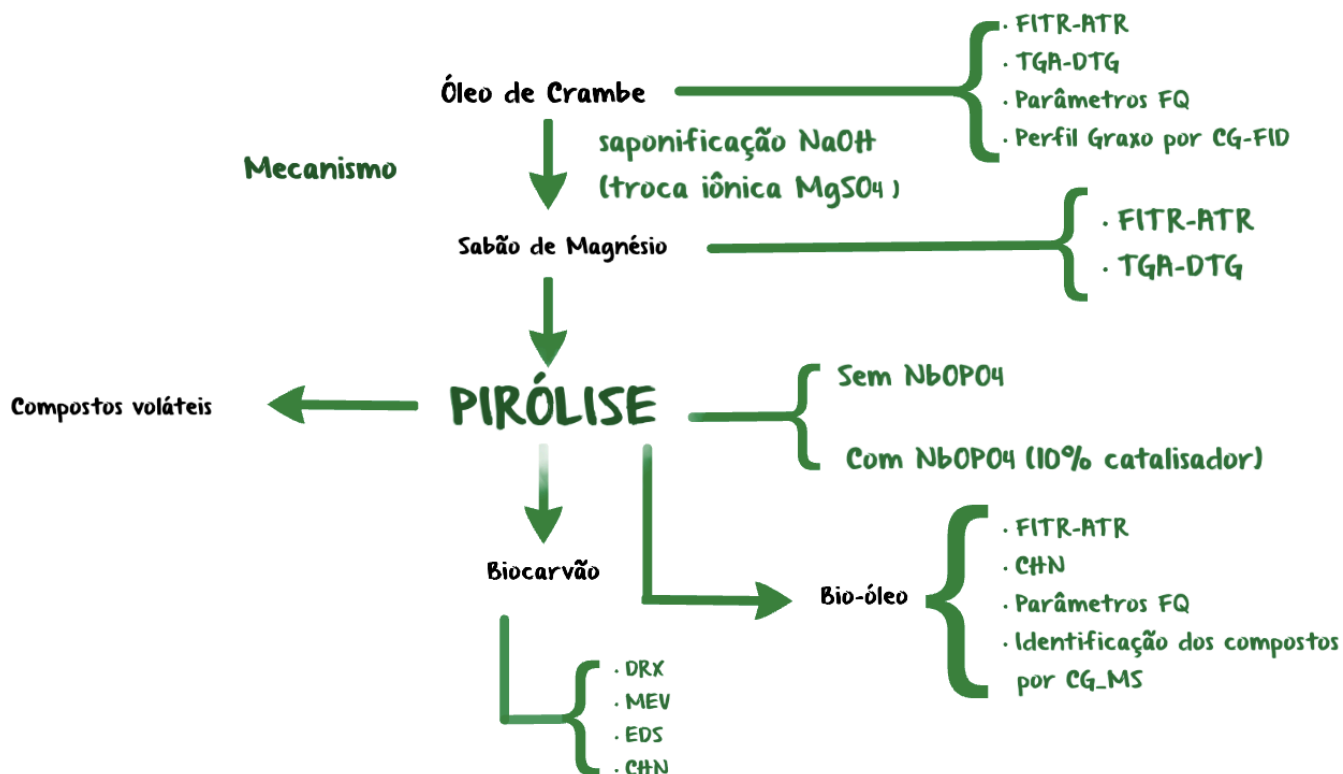


condições de reações. O rendimento de hidrocarbonetos variou entre 76 e 90% em massa. As propriedades ácidas e redox do catalisador levaram à formação de 38% de biohidrocarbonetos lineares e 14% de alcanos ramificados, 1% de cicloalcanos, 1% de olefinas e 36% de aromáticos. O  $\text{NbOPO}_4$  apresentou maior seletividade para o querosene com 58%, seguido do diesel com 37% e biogasolina 21%. Uma vantagem do processo é que os biohidrocarbonetos são produzidos em atmosfera de  $\text{N}_2$ , sem a necessidade de utilização de  $\text{H}_2$ , pois  $\text{NbOPO}_4$  tem a vantagem de gerar *in situ* o  $\text{H}_2$ , permitindo assim as reações de hidrogenação, ciclização, polimerização e isomerização [8]. Com os resultados promissores encontrados nesse trabalho, percebe-se a importância do estudo deste catalisador em outros processos diferentes como na pirólise de sabões de óleos vegetais, como será estudado neste trabalho.

Scaldeferri e Pasa (2019), estudaram o fosfato de nióbio como catalisador na produção de combustíveis *drop-in*, utilizando hidroprocessamento de óleo de soja em condições experimentais brandas. A performance do  $\text{NbOPO}_4$  foi avaliada em diferentes parâmetros, dentre eles, os tempos de reação, variando de 3 a 5 horas, quantidade de catalisador (0 – 25%) e faixa de temperatura entre 300 e 350 °C, utilizando pressão de 10 bar em  $\text{H}_2$ . A otimização do processo levou a um alto rendimento de hidrocarbonetos na faixa de C9 a C17 e aproximadamente 62% de bioquerosene, 40% de diesel verde e 18% na faixa de gasolina. Os combustíveis líquidos apresentaram em sua composição principalmente alcanos lineares e ramificados, assim como produtos aromáticos [48].

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido conforme as seguintes etapas no fluxograma representado abaixo:



## 5.1. Matérias primas e reagentes

O óleo de crambe *in natura*, parcialmente decantado foi fornecido pela Fundação MS para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias, localizado no município de Maracajú, do estado do Mato Grosso do Sul.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, para a preparação dos sabões foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH, ≥ 97%; Synth), sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, ≥; Reagen).

Os solventes e padrões utilizados para as análises cromatográficas foram da marca Sigma-Aldrich de grau cromatográfico de alta pureza.

## 5.2. Caracterização da matéria prima

### 5.2.1. Índice de acidez (IA) do óleo de crambe

O índice de acidez (IA) corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama de óleo [49]. A partir deste valor determinou-se

também, a acidez expressa em ácido oleico (%m/m) (AAO), que é o parâmetro mais utilizado neste trabalho.

O óleo de crambe foi submetido à análise de acidez através da titulação com NaOH e fenolftaleína. Foram pesados 5,0 gramas do óleo, que foram posteriormente homogeneizados em um erlenmeyer e diluídos com aproximadamente 100 mL de água. Foram adicionados 0,3 mL de solução de fenolftaleína para cada 100 mL da solução a ser titulada. A solução resultante foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L sob agitação constante, até coloração rósea persistente por 30 segundos [49].

A titulação foi feita em triplicata e foi calculada de acordo com as seguintes equações:

**Equação 1.** 
$$IA\left(\frac{mgKOH}{g}\right) = \frac{V \times f \times 5,61}{m}$$

**Equação 2.** 
$$AAO (\% m/m) = \frac{IA}{1,99}$$

Onde : V = volume, em mL, da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

m = massa da amostra em gramas.

### 5.2.2. Teor de água

Este teste foi determinado por titulação coloumétrica Karl Fisher em equipamento Coulômetro 831 KF da Metrohm, de acordo com a norma ASTM D6304.

### 5.2.3. Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação de um óleo ou gordura é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessárias para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. Este parâmetro é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes sendo um indicativo da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular [50].

Os índices de saponificação dos óleos hidrolisados foram realizados conforme Normas do Instituto Adolfo Lutz e calculados em mg KOH/g de óleo.

### 5.2.4. Índice de Peróxido (IP)

O índice de peróxido, segundo as normas de Adolfo Lutz, também conhecido como rancidez oxidativa é um dos métodos mais importantes para medir o estado de oxidação de

óleos e gorduras. Este índice fornece o grau de oxidação em que se encontra o óleo em relação ao conteúdo de peróxidos liberados da oxidação lipídica. Estes peróxidos ocasionam a oxidação de iodeto de potássio a iodo, e que é titulado com o tiosulfato de sódio em presença de indicador amido [50].

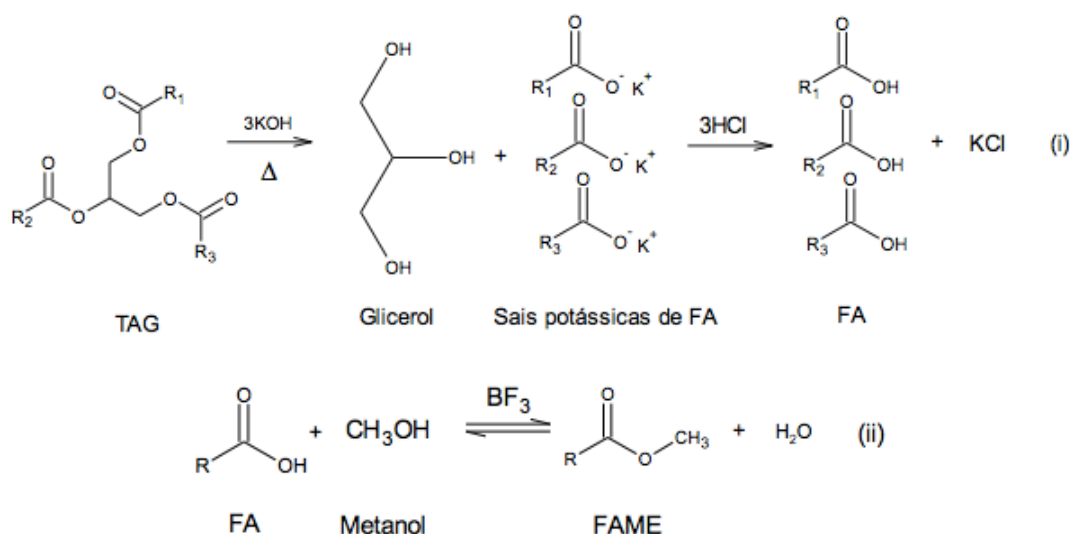
#### **5.2.5. Viscosidade cinemática e Massa específica**

Determinou-se a viscosidade cinemática conforme o protocolo ASTM D445 em viscosímetro tipo Ostwald e banho térmico (Thermo Haake Phoenix) à 40 °C. O princípio de medição deriva-se da Lei de Hagen-Poiseuille, a qual relaciona o tempo do escoamento de corpo líquido através de um orifício capilar [51], onde o líquido testado é succionado para cima no bulbo no lado direito e deixado drenar através do tubo capilar abaixo do bulbo, por gravidade. Determina-se o tempo de escoamento do fluido entre dois meniscos e este tempo é usado para o cálculo da viscosidade.

A massa específica de um composto é determinada pela razão entre sua massa (g) e o seu volume (mL). Cada combustível apresenta uma faixa diferenciada de massa específica, assim tem um papel importante no setor de combustíveis, podendo, por exemplo, ajudar a identificar adulterações de água em etanol ou de solventes em gasolina, dentre outros contaminantes. As massas específicas dos bio-óleos foram medidas em um aparelho DMA 4500 Density Meter da Anton Paar, segundo a norma ASTM D4052.

#### **5.2.6. Perfil de ácidos graxos por GC –FID**

Para obtenção do perfil graxo a amostra de óleo de crambe foi analisada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (GC-FID). Primeiramente o triglicerídeo precisa ser transformado em componentes mais voláteis e menos apolares, que podem ter seus correspondentes componentes ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) [52]. Este método consiste em três etapas principais: a hidrólise da amostra de triglicerídeo utilizando como catalisador o KOH; em seguida a conversão com HCl dos sais dos AGs em AGs livres (AGLs); e por último a esterificação com metanol dos AGLs livres para FAMES em presença do catalisador BF<sub>3</sub>. A Figura 12 apresenta as reações envolvidas.



**Figura 12.** Reações para hidrólise básica-catalisada dos TAG (i) e a reação geral de esterificação de ácidos graxos livres (ii) para a derivatização em FAMES.

Fonte: adaptado de SOLOMONS, FRYHLE, 2009

Para este propósito, aproximadamente 10 mg de óleo foram dissolvidos em 100  $\mu\text{L}$  de solução etanólica 95%, com 5% de solução de hidróxido de potássio de concentração 1 mol.L<sup>-1</sup> em um frasco sob agitação por 10 segundos. Em seguida, a amostra foi aquecida por 20 minutos a uma temperatura de 70°C. Após resfriar, foram adicionados à amostra 400  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico 20% em massa, 20 mg de NaCl e 600  $\mu\text{L}$  de acetato de etila. Posteriormente a amostra foi misturada em um vórtex por 10 segundos e após repousar por 5 minutos, uma alíquota de 400  $\mu\text{L}$  da fase orgânica foi removida e transferida para um frasco e seco por evaporação obtendo desta forma ácidos graxos livres [53]. A seguir foi realizada a etapa de esterificação dos AG obtidos no processo anterior. Estes foram metilados com 100  $\mu\text{L}$  de solução metanólica de BF<sub>3</sub> com 14% de metanol e aquecido por 10 minutos em um banho termostático a 70 °C. A amostra foi diluída com 500  $\mu\text{L}$  de metanol. Foi preparado um branco que foi analisado nas mesmas condições.

Os ésteres metílicos após derivatização foram analisados no cromatógrafo a gás Shimadzu modelo CG-2010 com detector FID e amostrador automático AOC-20i. A coluna utilizada foi uma coluna capilar de fase estacionária poli (biscianopropilsiloxano) (60 m x 0.25 mm x 0,20  $\mu\text{m}$ , SP2340, SUPELCO). O programa de aquecimento foi o modo gradiente e iniciou-se a uma temperatura de 70 °C que se elevou a uma taxa de aquecimento de 4 °C/min até 240 °C que ficou constante em um patamar (9 min). As temperaturas do injetor e do detector foram respectivamente 250 °C e 260°C. O gás Hélio foi usado como gás de arraste

com fluxo de 1,5 mL/min no modo split (1:50) e o volume de injeção de 1  $\mu$ L. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com o padrão SUPELCO®37 da Sigma Aldrich.

#### **5.2.7. Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)**

A técnica da termogravimetria consiste na análise da perda de massa de determinada amostra quando submetida a um tratamento térmico. O óleo de crambe e o sabão então produzido a partir deste óleo vegetal em estudo, foram submetidos ao procedimento obtendo-se assim a curva termogravimétrica (TGA) além da curva de primeira derivada (DTG) [38].

Neste método, cerca de 6 mg de amostra são inseridas em cadinho de platina e submetidas a análise no equipamento da marca TA instruments modelo Q50, com razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25°C até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 100 mL/min.

#### **5.2.8. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio (FTIR-ATR)**

A espectroscopia no infravermelho é um método experimental rápido que mostra a presença dos grupos funcionais presentes nas amostras dos óleos vegetais e do sabão. A espectroscopia de FTIR depende da interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética. A radiação na região do IV ao interage com a amostra promove a vibração dos átomos ao redor da ligação covalente que os unem. Uma vez que os grupos funcionais das moléculas orgânicas incluem arranjos específicos de átomos ligados, a absorção de energia no IV por uma molécula orgânica ocorrerá em frequências específicas, que são características das variações dos momentos de dipolo entre as ligações dos átomos presentes nos grupos funcionais [54].

Os espectros de IV do óleo de crambe e do sabão de magnésio foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher em célula de diamante por reflectância total atenuada. O background foi obtido na ausência da amostra e a quantidade de amostra utilizada foi suficiente para cobrir o cristal, sendo cerca de 20 microlitros. Em todos os casos, as análises foram feitas com 32 leituras, com a resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e na região espectral de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3. Produção do sabão de magnésio do crambe a partir de óleo vegetal

Para a produção do sabão foram pesados 100 gramas de óleo de Crambe e inseridos em um béquer de 500 mL sob agitação e aquecimento constante a 80°C. Foram adicionados no óleo, 100 mL de etanol e 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio, cuja massa foi calculada de acordo com a Equação 3. Após aproximadamente uma hora sob agitação constante e temperatura controlada obtemos o sabão. O aquecimento e a agitação foram cessados após 1h e o sabão produzido foi deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos para resfriamento. Durante o tempo de resfriamento, foi preparada uma solução contendo 10% em excesso de sulfato de magnésio heptahidratado com 98% de pureza (cálculo na Equação 4) para fazer a troca iônica de acordo com a Figura 13. A pasta resultante foi seca no forno a 80°C por aproximadamente 3 horas.

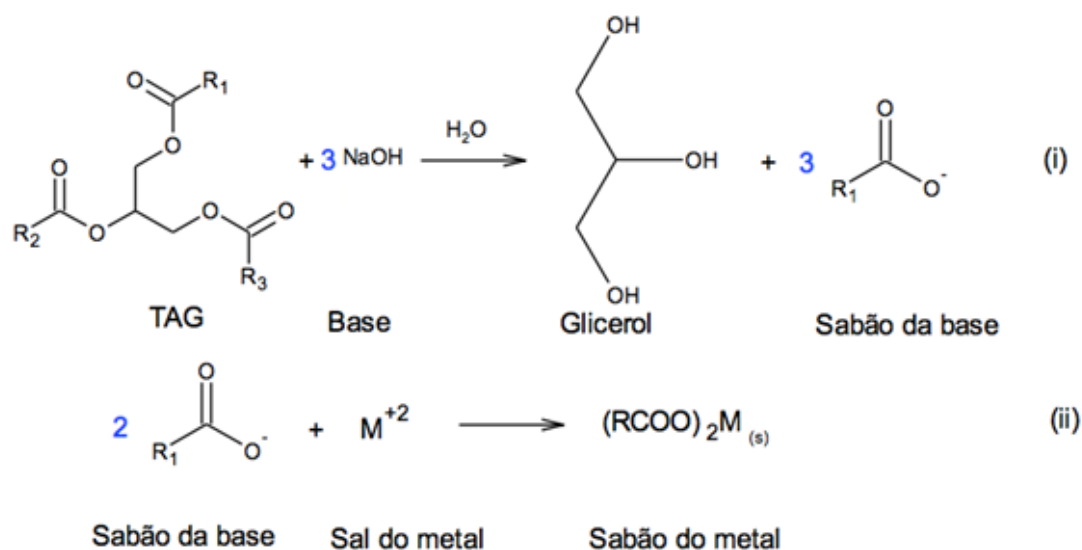
A Equação 3 e a Equação 4 foram obtidas através da estequiometria das reações acima, na qual  $MM_{média}$  é a massa molar média do TAG (triglicerídeo),  $m_{TAG}$  é a massa do TAG utilizada para preparar os sabões,  $MM_{base}$ , %P base e  $MM_{sal}$ , %P sal são a massa molar e a %pureza da base e sal respectivamente, usados no processo de preparação do sabão [7].

**Equação 3.** Cálculo da massa de hidróxido de sódio para a saponificação do óleo.

$$m_{base} = \frac{m_{TAG} \times MM_{base} \times 300}{MM_{média} \times \% P_{base}}$$

**Equação 4.** Cálculo da massa de sal para a troca iônica com 10% de excesso.

$$m_{sal} = \frac{m_{TAG} \times MM_{sal} \times 150}{MM_{média} \times \% P_{sal}} \times 1,1$$



**Figura 13.** Reaç\~{a}o de saponificaç\~{a}o (i) e precipitaç\~{a}o (ii) para a obtenç\~{a}o do sab\~{a}o.

Fonte: SOLOMONS; FRYHLE, 2009

O processo foi realizado por v\~{a}rias vezes para que houvesse uma quantidade de produtos l\~{i}quidos suficientes para a sua caracterizaç\~{a}o f\~{i}sico-qu\~{i}mica.

## 5.4. Catalisador de fosfato de ni\~{o}bio $\text{NbOPO}_4$

### 5.4.1. Ativaç\~{a}o do catalisador

O fosfato de ni\~{o}bio ( $\text{NbOPO}_4$ ) foi cedido gentilmente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineraç\~{a}o (CBMM) e primeiramente foi macerado em um almofariz com aux\~{i}lio de um pistilo para diminuir sua granulometria de acordo com a Figura 14(a). Foram pesados 3,0 g (que representam 10% da massa do sab\~{a}o pirolisado) do catalisador. Em seguida o catalisador foi colocado na mufla a uma temperatura de 200 °C, durante 2h, para a sua ativaç\~{a}o. O tempo de perman\~{e}ncia foi determinado experimentalmente no trabalho de Souza F. P. [55], pois, se o tempo de calcinaç\~{a}o for muito elevado, maior ser\~{a} a perda dos s\~{i}tios \~{a}cidos, reduzindo assim a sua efici\~{e}ncia catal\~{i}tica.



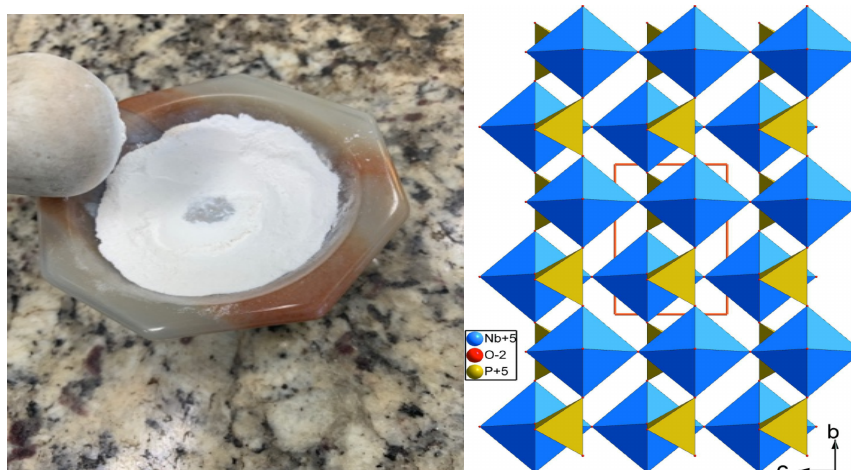


Figura 14. (a) fosfato de nióbio macerado e (b) estrutura do fosfato de nióbio.

Fonte: (a) Elaborado pelo autor (b) retirado da referência [56]

#### 5.4.2. Difração de Raios X do NbOPO<sub>4</sub>

A difração de raios X é um dos métodos mais importantes para determinação da estrutura de um composto. Além de proporcionar um meio simples para a identificação qualitativa dos compostos cristalinos, o método de difração de raios X é o único método analítico que é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida [57].

O estudo de DRX para o catalisador foi feito em um difratômetro de raios X da Shimadzu modelo XRD-7000, tubo de cobre, com arranjo geométrico  $\theta$ - $2\theta$  a velocidade angular de  $4^\circ/\text{min}$ , na faixa de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  no modo contínuo, além de um ânodo de cobre, operado a voltagem de 30 kV e intensidade da corrente elétrica de 30 mA.

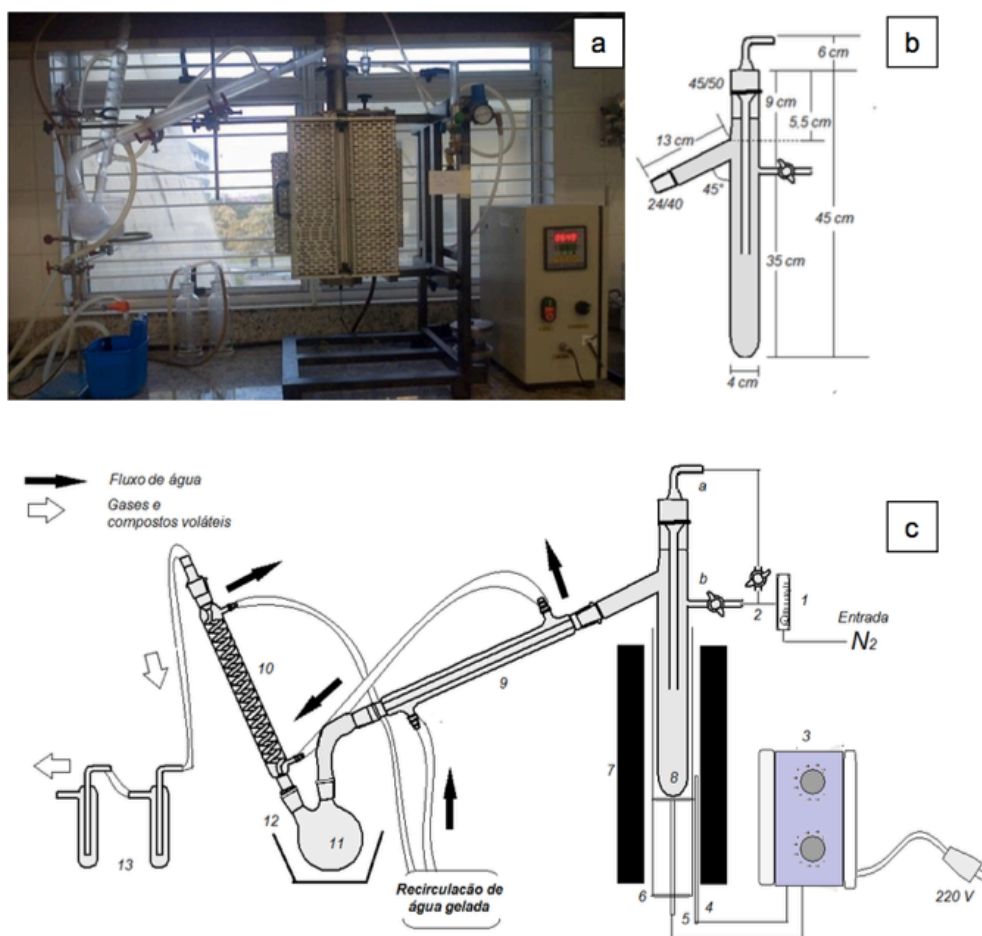
#### 5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura MEV-EDS

A técnica é utilizada para analisar a superfície e morfologia dos sólidos formados. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com detector de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS), o que permite a identificação do mapa químico contendo determinados átomos nas áreas das superfícies escolhidas. Foi realizado em equipamento Quanta FEG 3D FEI. A amostra, na forma de pó, foi afixada em fita de carbono dupla face e, em seguida, foi depositada sobre um filme de carbono de aproximadamente 10 nm de espessura, usando-se Evaporadora de Carbono Leica – SCD 500.

## 5.5. Pirólise do óleo e do sabão de magnésio de crambe com e sem o catalisador $\text{NbOPO}_4$

A pirólise foi realizada em pirolisador de bancada, conforme mostra a Figura 16 (a), constituído por um forno tubular Fortelab modelo FT 1200 H/V e equipado com uma retorta tubular de aço inoxidável de comprimento 45 cm, além de dois termopares, um dentro e outro fora do tubo de aço, sendo o último utilizado para o controle da temperatura pelo equipamento. Já o termopar interior é o responsável pelo registro da temperatura de interesse. A amostra líquida a ser pirolisada é colocada no tubo de quartzo (Figura 16 (b)) e inserida na retorta de inox, dentro do forno. Na Figura 16 (c) tem-se os detalhes de todo o sistema com cada parte numerada e devidamente nomeada.

- 1) Fluxímetro, 2) Razão de divisão 1:2 em a:b, 3) controlador de temperatura, 4) e 5) Termopar, 6) Tubo de aço inoxidável, 7) Forno, 8) Reator em vidro, 9) e 10) Condensador, 11) Coletor de compostos condensáveis, 12) Banho de água gelada e 13) Trap Fonte: (a) elaborado pelo autor (b e c) retirado da referência [7]



**Figura 15.** Foto (a), dimensões do reator (b) e desenho das partes (c) da montagem da pirólise usando para a obtenção do bio-óleo.

Um reator de quartzo tubular contendo a amostra é colocado dentro do tubo de aço, e conectado a um condensador (do tipo reto ou de bolas). Este condensador é conectado a um balão de fundo redondo de duas entradas, onde fica retido o produto da pirólise. Um outro condensador tipo serpentina é inserido a este balão, com objetivo de complementar a condensação e coletar maior quantidade da fração líquida. Finalmente o vapor que escapa do condensador passa por dois *traps* conectados e preenchidos com água gelada para recuperação dos condensáveis, como está representado na Figura 15. O sistema de resfriamento foi eficiente, uma vez que um chiller foi utilizado, deixando a temperatura estável a 5 °C.

Para a realização dos experimentos foram pesados cerca de 30 g do sabão e procederam-se os testes variando a temperatura (350 °C, 450 °C e 550 °C), mantendo-se fixos o fluxo de N<sub>2</sub> e o tempo de permanência. Foram realizadas as pirólises e determinados os rendimentos do bio-óleo e carvão. Com o melhor rendimento de bio-óleo obtido dos experimentos, fixou-se a melhor temperatura e variou-se o tempo de permanência no pirolisador (60, 90 e 120 min). Por último, outros testes catalíticos foram realizados variando-se o fluxo de N<sub>2</sub>: 0,12 L.min<sup>-1</sup>; 1,0 L.min<sup>-1</sup> e 3,0 L.min<sup>-1</sup>.

Posteriormente, já com as condições otimizadas para os melhores rendimentos, os experimentos foram repetidos nas melhores condições e com adição do fosfato de nióbio como catalisador. As pirólises foram feitas a partir do óleo de crambe puro, do sabão de magnésio sem e com 10% de catalisador. Foram pesados 30 g do óleo, 30 g do sabão e 3 g de fosfato de nióbio, adicionado ao reator da pirólise catalítica. O fluxo de N<sub>2</sub> ideal foi de 0,12 L.min<sup>-1</sup> e a temperatura final da pirólise foi de 550 °C, sendo esta determinada pela curva TG/DTG do sabão e confirmada pela análise das pirólises em diferentes temperaturas. O programa da temperatura utilizado foi da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de 180 °C.min<sup>-1</sup>. O sistema ficou à temperatura de 550 °C durante 120 minutos para reações não catalisadas e 90 minutos para as reações catalisadas. O sistema foi resfriado por aproximadamente 30 minutos até a temperatura ambiente. O resíduo sólido obtido no reator de vidro foi pesado, assim como a fração líquida (bio-óleo) coletada. O condensado apresentou duas fases (bio-óleo + fase aquosa) e foi separado através de centrifugação a 7000 rpm por 5 minutos.

## **5.6. Caracterização dos produtos líquidos**

### **5.6.1. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho médio (FTIR-ATR)**

As análises de infravermelho dos bio-óleos produzidos foram feitas com o mesmo equipamento e procedimento descritos no item 5.2.8 desta dissertação e usados para identificar, junto a outras técnicas, os possíveis grupos funcionais presentes nos reagentes e produtos.

### **5.6.2. Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)**

As análises de TGA/DTG do produto líquido foram realizadas nas mesmas condições e equipamento descritos no item 5.2.7, usados para entender a estabilidade térmica dos reagentes e compostos obtidos.

### **5.6.3. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)**

O bio-óleo produzido teve seus compostos identificados através do equipamento GC/MS modelo QP5050 com autoinjeter AOC-20i – Shimadzu. Utilizou-se o modo de impacto eletrônico (EI) com a fonte 70 eV. As condições cromatográficas adotadas na análise foram coluna cromatográfica de fase estacionária dimetilpolisiloxano (100 m x 0,25 mm, 0,5  $\mu$ m, PONA). O volume injetado foi de 1,0  $\mu$ L no modo Split na razão 9:1. O gás de arraste utilizado foi o hélio a um fluxo de 0,5 mL/min. As condições de temperatura do forno foram: a temperatura do injetor e interfase 290 °C e 260 °C, respectivamente. A programação do forno iniciou-se com uma isoterma a 50°C, por 10 min. Em seguida a temperatura foi aumentada até 185°C, a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup> e em seguida, até 260 °C a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup>, mantida por 101 min. Aquisição MS: 45 m/z a 500 m/z de 5 a 180 min e o tempo total de análise foi de 180 min. A identificação dos picos foi feita pela Biblioteca Wiley 229 e NIST 05 e foram considerados identificados somente aqueles compostos que apresentaram grau de similaridade superior a 85%.

### **5.6.4. Viscosidade cinemática**

A técnica foi utilizada de acordo com os mesmos procedimentos e equipamento descrito no item 5.2.5 desta dissertação, com o intuito de compará-la com o valor das viscosidades do óleo de partida e dos combustíveis fósseis. Seguiu-se as normas ASTM D445.

### **5.6.5. Massa específica**

A massa específica dos compostos foi feita com o mesmo procedimento e aparelho descrito no tópico 5.2.5, sendo um bom parâmetro para comparação com os combustíveis fósseis para verificar sua similaridade e possibilidades para utilização com blendas para esses combustíveis. Seguiu-se a norma ASTM D4052.

### 5.6.6. Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior das amostras dos bio-óleos obtidos foi realizado segundo o método ASTM D240, usando-se a bomba calorimétrica de marca IKA modelo C200, em que a amostra foi queimada em presença de oxigênio em excesso.

### 5.6.7. Análise elementar (CHN-O)

A análise elementar é usada na determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na amostra. Essa técnica foi realizada para os bio-óleos produzidos da pirólise do óleo de crambe, em um analisador elementar da marca Perkin Elmer modelo Series II – CHNS/O Analyzer 2400. O teor de oxigênio foi obtido por diferença, considerando-se também o teor de cinzas.

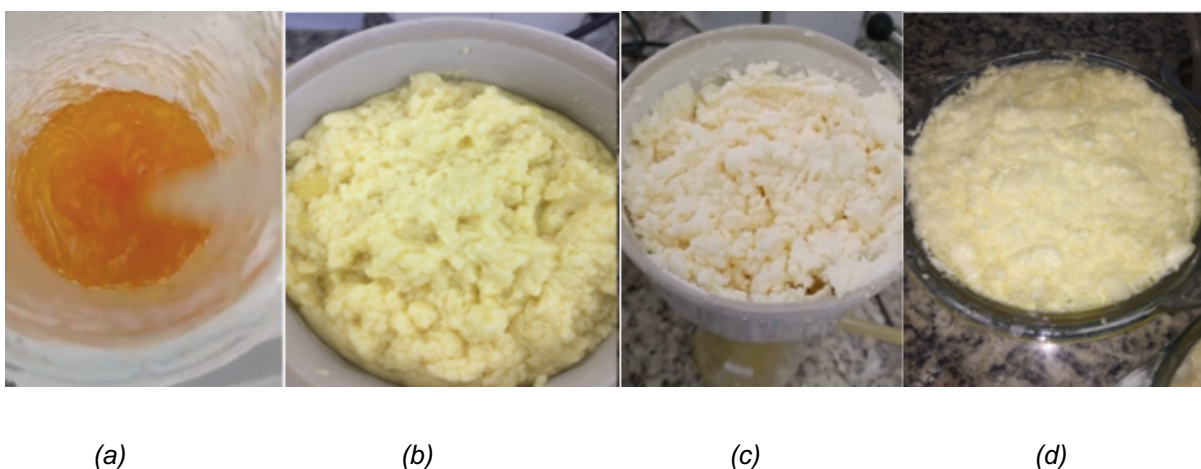
## 5.7. Caracterização do resíduo sólido

Os resíduos sólidos, gerados nas pirólises com e sem catalisador, foram caracterizados por análise elementar e difração de raios x (DRX). Os estudos de DRX para o resíduo sólido, produto da pirólise, foram obtidos no mesmo aparelho e usando os mesmos procedimentos descritos no item 5.4.2 desta dissertação.

## 6. Resultados e discussão

### 6.1. Saponificação e separação do glicerol

Os reagentes já misturados antes da saponificação e os sabões que foram produzidos, conforme descrito anteriormente, apresentaram aspectos distintos segundo mostra a Figura 16.



**Figura 16.** a) mistura dos reagentes após aproximadamente 40 minutos, (b) sabão de sódio, (c) sabão após a troca iônica com magnésio (d) sabão após secagem a 80°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma solução de sulfato de magnésio heptahidratado foi adicionada ao sabão produzido com hidróxido de sódio para a realização da troca iônica do sódio pelo magnésio. No momento da adição, percebeu-se perfeitamente a separação da fase aquosa do sabão, que continha o glicerol, que foi filtrado na sequência. Após o tratamento térmico para eliminação de umidade, a ausência ou pequena quantidade de glicerol restante foi comprovada pela textura do sabão, que é mais duro e bem seco. Este aspecto pode ser observado na Figura 16.

Ressalta-se, mais uma vez que, quanto menor a quantidade de glicerol, menos compostos oxigenados estarão presentes no bio-óleo, melhorando assim a qualidade do bio-óleo produzido, com a finalidade de uso como combustível alternativo ou biocombustível [5]. O rendimento em massa dos sabões preparados variou entre 105 e 111 %. O valor está acima de 100%, pois possivelmente estes absorveram parte do sal sulfato de magnésio heptahidratado utilizado no processo de separação.

Com a melhor desoxigenação, o combustível irá apresentar maior calor de combustão e menor hidrofilicidade sendo, portanto, menos higroscópico e menos vulnerável à degradação microbiana.

## **6.2. Caracterização do óleo vegetal de crambe e seu sabão de magnésio**

### **6.2.1. Perfil graxo por GC-FID**

A composição em termos de ácidos graxos do óleo de crambe foi obtida pela técnica de GC-FID. O perfil cromatográfico e a sua composição são apresentados na Figura 17 e Tabela 3. Há a predominância dos ácidos erúico ( $C_{22}:1n9$ ) e oleico ( $C_{18}:1n9c$ ), o que comprova os valores encontrados na literatura [14,58]. A massa molar do óleo de crambe é mais alta quando comparada a outros óleos vegetais, tal como o óleo de Macaúba, pois apresenta cadeias carbônicas mais longas.

O perfil graxo apresenta maior quantidade em ácidos graxos insaturados (95,45%) e um valor bem inferior em ácidos graxos saturados (4,55%). As pequenas diferenças entre as porcentagens dos valores encontrados do óleo analisado com os da literatura, se deve a fatores tais como: condições e região de plantio, tempo de estocagem, condições de armazenamento e colheita, dentre outros.

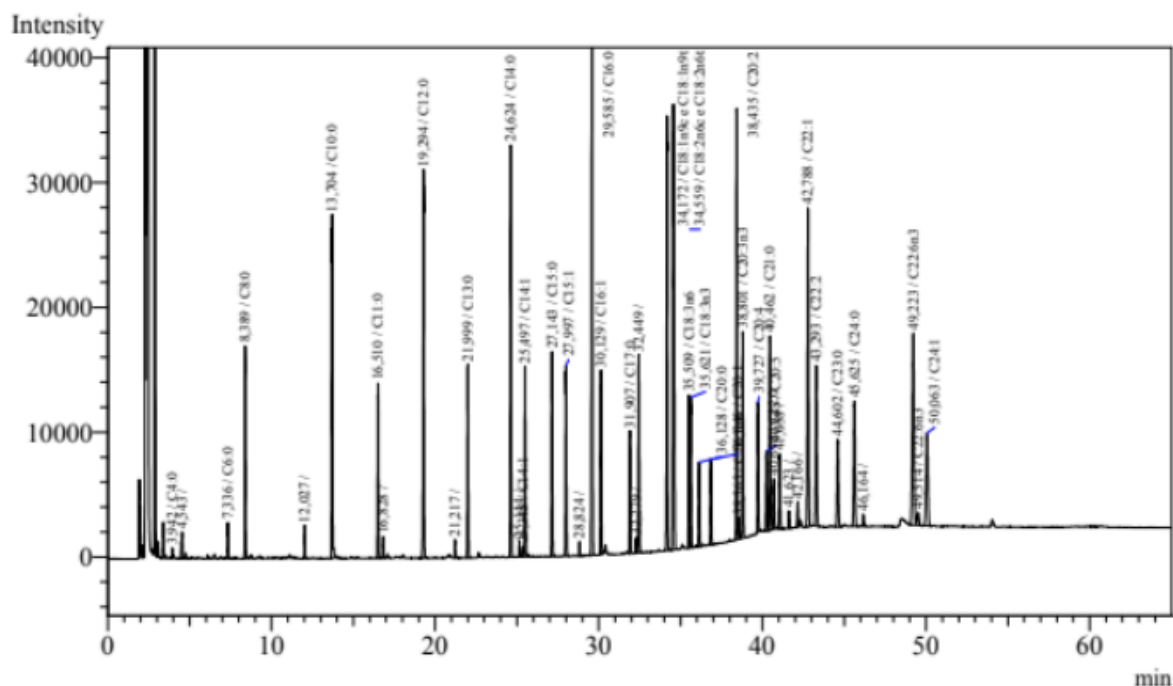


Figura 17. Cromatograma obtido por GC-FID para o óleo de crambe.

Tabela 3. Perfil Graxo do óleo de crambe.

	#	Nome	Abreviação	Tempo de retenção	% Área	Valores da literatura
<b>Saturados</b>	1	Palmítico	C16:0	26,7	2,8	1,3 – 2,0
	2	Estearico	C18:0	30,1	1,7	0,6 – 1,1
<b>Insaturados</b>	3	Oléico	C18:1n9c	30,8	21,8	13 – 19
	4	Linoléico	C18:2n6c	32,2	9,3	6,1 – 9,0
	5	Elaídico	C18:1n9t	33,2	1,2	
	6	Linolênico	C18:3n3	33,9	13,9	2,8 - 6,5
	7	Erúxico	C22:1n9	36,6	49,2	54,2 – 64,5
<b>Total</b>					100,0	
<b>% saturados:</b>					4,6%	
<b>% insaturados:</b>					95,4%	

Fonte: Elaborado pelo autor

### 6.2.2. Caracterização físico-química

Os resultados das análises físico-químicas para o óleo de crambe estão apresentados na Tabela 4. O índice de acidez do óleo de crambe encontrado foi de 6,81 meq/100 g em massa de ácido oleico. Essa quantidade é elevada quando comparada a de óleos considerados nobres, que apresentam teor de ácidos graxos livres inferiores a 0,5 % [5]. Este tipo de óleo ácido não deve ser usado para uso comestível e nem para a produção de biodiesel, mas pode ser mais adequado para a produção de bio-óleo. Este valor se relaciona com o teor de ácidos graxos livres, assim como o teste de índice de peróxido mostra o grau de oxidação do óleo o qual é baixo, menor do que 10 meq/100 g que é o limite mínimo da Anvisa para óleos comestíveis [59].

O índice de saponificação é um parâmetro que pode fornecer o valor da massa molar média dos TAGs que constituem os óleos, o que é feito com base na estequiometria da reação Figura 13. Assim, a partir dos valores do índice de saponificação, estimou-se que a massa molar média para o óleo de crambe é de 989,70 g/mol. Isto significa que este óleo é constituído por TAGs de cadeia carbônica longa, justificando a sua alta viscosidade cinemática.

O óleo também apresenta um valor elevado de água, 2389 mg/kg, indicando necessidade de tratamento se fosse usado para produção de biodiesel. Portanto, devido à elevada acidez e teor de água, este óleo não seria adequado para ser transesterificado sem tratamento prévio, sendo portanto, mais adequado para a pirólise. Certamente existem óleos de crambe menos ácidos e com menor teor de água, para tal devem estar submetidas a um armazenamento controlado para evitar esta degradação, o que implica em maiores preços. A própria presença de água em excesso pode promover a hidrólise do triglicerídeo com formação de ácido graxo livre, aumentando a acidez do óleo, conforme mostra a Figura 18 que se segue:

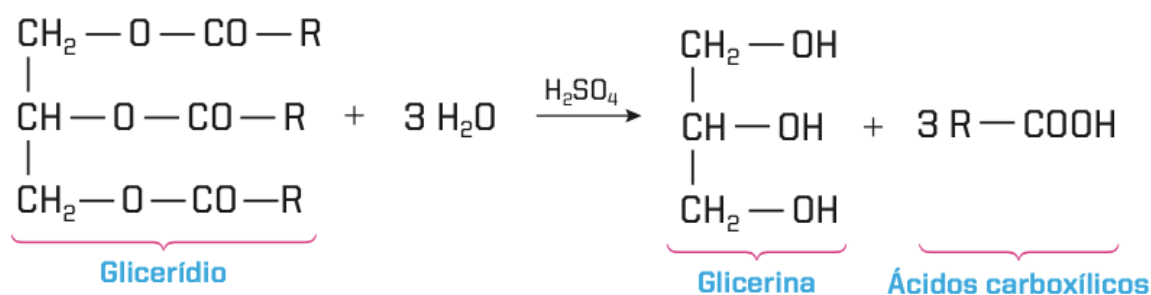


Figura 18. Reação de hidrólise de triglicerídeos.



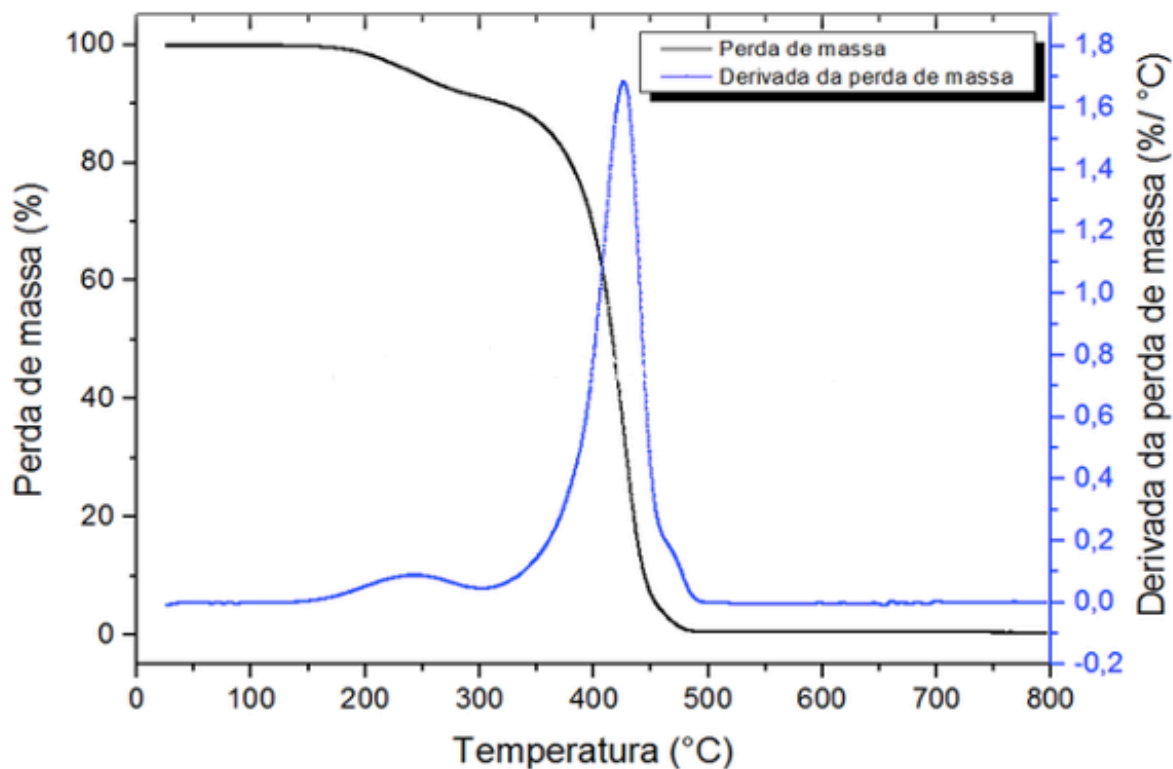
**Tabela 4-** Caracterização físico-química do óleo de crambe.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultados (<math>\bar{x}_{\text{médio}} \pm s</math>)</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	32,23 $\pm$ 0,30
% Acidez (expresso como ácido oleico)	16,23 $\pm$ 0,15
Índice de saponificação (mg KOH/g)	170,05 $\pm$ 1,60
Teor de água (mg/kg)	2389
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	910
Índice de peróxido (meq/100g)	6,81 $\pm$ 0,06
Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	52,37 $\pm$ 0,06

### 6.2.3. Análise termogravimétrica do óleo de crambe

A Figura 19 representa a curva termogravimétrica do óleo de crambe, observa-se que há duas perdas de massas principais. A primeira (até 300 °C) está relacionada a umidade e a sua acidez, ou seja, a quantidade de ácido graxo livre (AGL). O óleo de crambe estudado apresentou uma acidez de 16,23 % em massa de ácido oleico e umidade de 0,2% num total de 16,43%, portanto a perda de massa no primeiro estágio é similar, com o seu valor de 15,32%, o que indica uma variação percentual de 6,7%. De acordo com MONCADA 2016, óleos com maior acidez como por exemplo o óleo da polpa de macaúba que apresentou, 46,62% em ácido, apresentam perdas de massa proporcionais neste primeiro estágio [7].

Já no segundo estágio (300 até 500 °C), as curvas mostram uma perda de massa bem maior, de 84,1% o que corresponde à decomposição térmica de seus constituintes (TAG, DAG e MAG). A temperatura de máxima degradação para este pico é centrada em aproximadamente 410 °C. Este resultado está em acordo com dados da literatura para óleos vegetais, em que os triglicerídeos apresentam máxima degradação em 420- 425 °C, conforme apresentado por Souza e colaboradores [60].



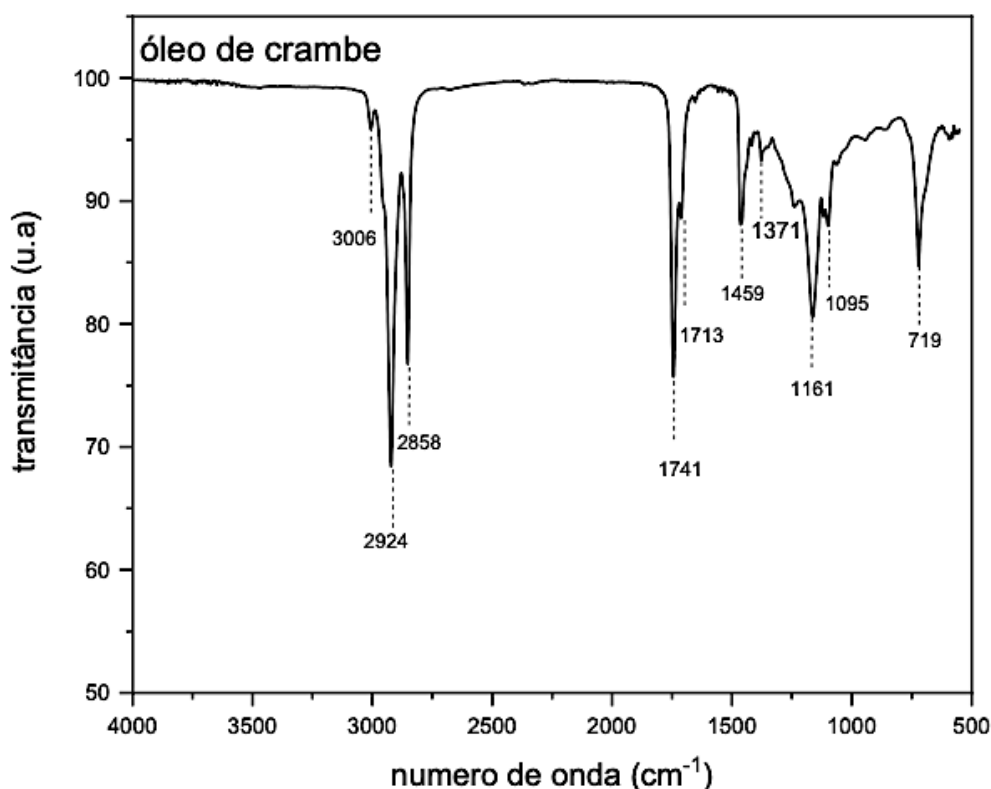
**Figura 19.** Curvas TGA e DTG para o óleo de crambe.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 6.2.4. Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho médio (FTIR-ATR) do óleo de crambe

A Figura 20 apresenta o espectro de infravermelho do óleo de crambe cujas bandas correspondem às moléculas de ésteres de cadeia longa, principais constituintes nos TAGs. Esta análise mostra também bandas espectrais com características de carbonilas (C=O) de grupos carboxílicos de ácidos graxos ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ) e de ésteres presentes nas cadeias dos triglicerídeos ( $1741\text{ cm}^{-1}$ ). A banda em  $1713\text{ cm}^{-1}$  é devida ao elevado teor de AGL e índice de acidez, já discutidos anteriormente.

Observa-se a existência de uma banda em  $3006\text{ cm}^{-1}$ , que é devida ao estiramento proveniente de ligações C-H de carbonos  $\text{sp}^2$  (cis de olefina), indicando a presença de compostos com ligações duplas, comprovando assim a quantidade elevada de ácidos graxos insaturados, ratificando os resultados apresentados pela análise cromatográfica que mostrou o perfil graxo do óleo de crambe em estudo.



**Figura 20.** Espectro de infravermelho (FTIR\_ATR) em célula de diamante para o óleo de crambe.

As bandas em 2924 e 2858  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento de ligações C-H de carbonos hibridizados em  $\text{sp}^3$  e as intensidades dos picos se devem ao elevado comprimento das cadeias carbônicas saturadas dos ácidos graxos. Já presença do éster é comprovada não só pela presença da banda em 1741  $\text{cm}^{-1}$  mas também devido ao estiramento da ligação éster (C-O) destacadas pelas bandas nas regiões de número de onda iguais a 1161 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ .

Foi observado ainda, que em 1459  $\text{cm}^{-1}$  há uma banda de baixa intensidade, que pode ser associada à deformação angular simétrica e assimétrica dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  devido à porção alifática dos triglicerídeos. Outra banda também relacionada à deformação angular de grupos  $\text{CH}_2$  é centralizada em 719  $\text{cm}^{-1}$ , esta é geralmente observada para alcanos que apresentem no mínimo quatro destes grupos ( $[\text{CH}_2]_n$  com  $n \geq 4$ ), o que ratifica as longas cadeias carbônicas do óleo [61].

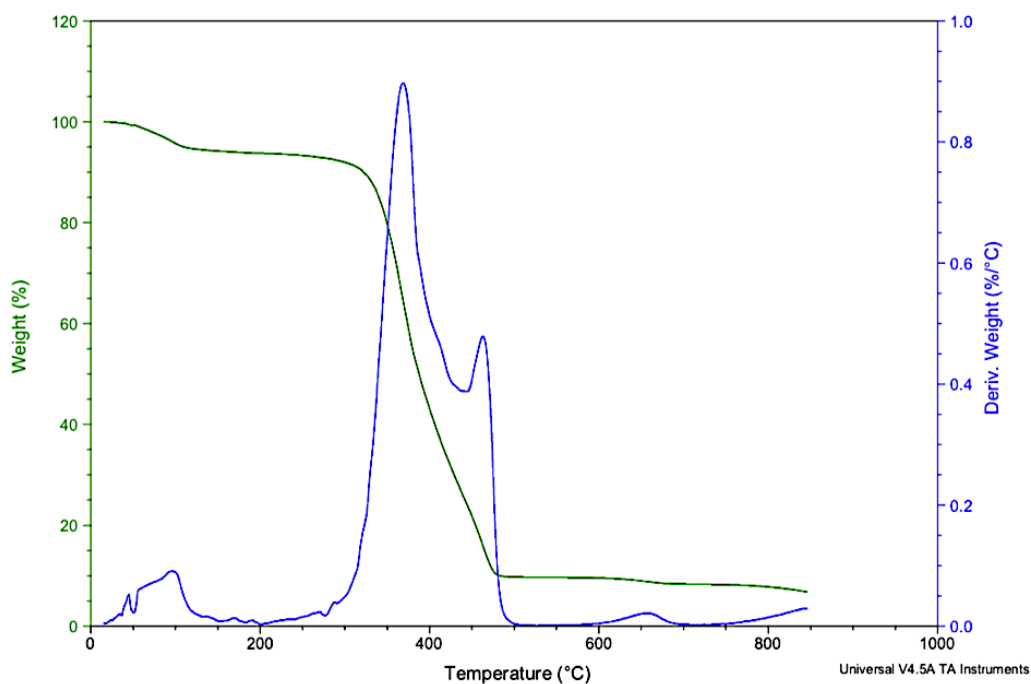
### 6.2.5. Análise Termogravimétrica do sabão de magnésio do óleo de crambe

A Figura 21 apresenta as curvas TG/DTG das amostras de sabão de magnésio analisadas. De acordo com as curvas DTG é possível identificar três eventos significativos e

um evento menor centrado em 650 °C. As temperaturas e perdas de massa são apresentadas na Tabela 5.

O primeiro evento refere-se à perda de massa de água e glicerol residual, com 13,3% de perda de massa e temperatura máxima até 110 °C, conforme já reportado na literatura [62]. Há também uma segunda perda de massa centrada em 300 a 425 °C, onde há maior decomposição da amostra, que é de 51,7% e refere-se à liberação das cadeias carbônicas na forma de hidrocarbonetos. Este sinal está em acordo com a degradação térmica do óleo, apresentada na figura anterior, com um máximo de decomposição térmica em 410 °C [63].

O terceiro evento refere-se continuação da decomposição térmica dos grupos carboxilatos dos sabões que ocorre entre 425°C a 475 °C, deixando um resíduo de cerca de 10%. Observa-se, por fim, um pequeno evento centrado em 650°C, com perda de massa de cerca de 2% que pode ser associado à conversão de carbonato de magnésio ao óxido de magnésio, havendo um resíduo final de 8% a 800 °C.



**Figura 21.** Curva TG e DTG em atmosfera de nitrogênio para o sabão de magnésio do óleo de crambe.

**Tabela 5.** Perdas de massa registrados nas curvas TGA/DTG para o sabão de magnésio do óleo de crambe

	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Eventos
<b>Perda de massa – evento 1</b>	70 a 110	13,3	Perda de água e glicerol livre residual.
<b>Perda de massa – Evento 2</b>	300 a 425	51,7	Decomposição térmica da amostra, Liberação de HC
<b>Perda de massa – Evento 3</b>	425 a 475	25,0	Continuação da decomposição térmica dos grupos carboxilatos
<b>Resíduo</b>	475 a 600	10,0	carbono residual + cinzas

Fonte: Elaborado pelo autor

Esses resultados das curvas TG/DTG sugerem a faixa de temperatura de degradação do sabão (T ambiente até 500 °C). Esta é a faixa de temperatura que deve ser utilizada para a realização da pirólise, portanto foi escolhida a temperatura de 550°C, como a temperatura final de pirólise.

#### 6.2.6. FTIR-ATR para o sabão de magnésio do óleo de crambe

O espectro de infravermelho típico obtido para o sabão de magnésio do óleo de crambe em diversas bateladas, é mostrado na Figura 22. A ausência da banda em 1741 cm<sup>-1</sup>, relacionado ao estiramento do grupo carbonila de éster, assim como a ausência das bandas de estiramento da ligação C-O em 1161 e 1095 cm<sup>-1</sup> evidenciam a quebra das moléculas de TAGs, comprovando assim a eficiência na transformação do óleo em sabão.

No entanto, surgiram bandas de estiramento assimétrico em 1560 cm<sup>-1</sup> e simétrico em 1449 cm<sup>-1</sup> referentes a grupos carboxilato (COO<sup>-</sup>), confirmando a formação de sais de ácido graxo, como esperado. Similar ao observado para o óleo (Figura 20), pode-se observar que as bandas correspondentes aos estiramentos de ligação C-H de carbonos sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> estão presentes no espectro do sabão, uma vez que as cadeias alifáticas dos ácidos graxos não são modificadas na saponificação.

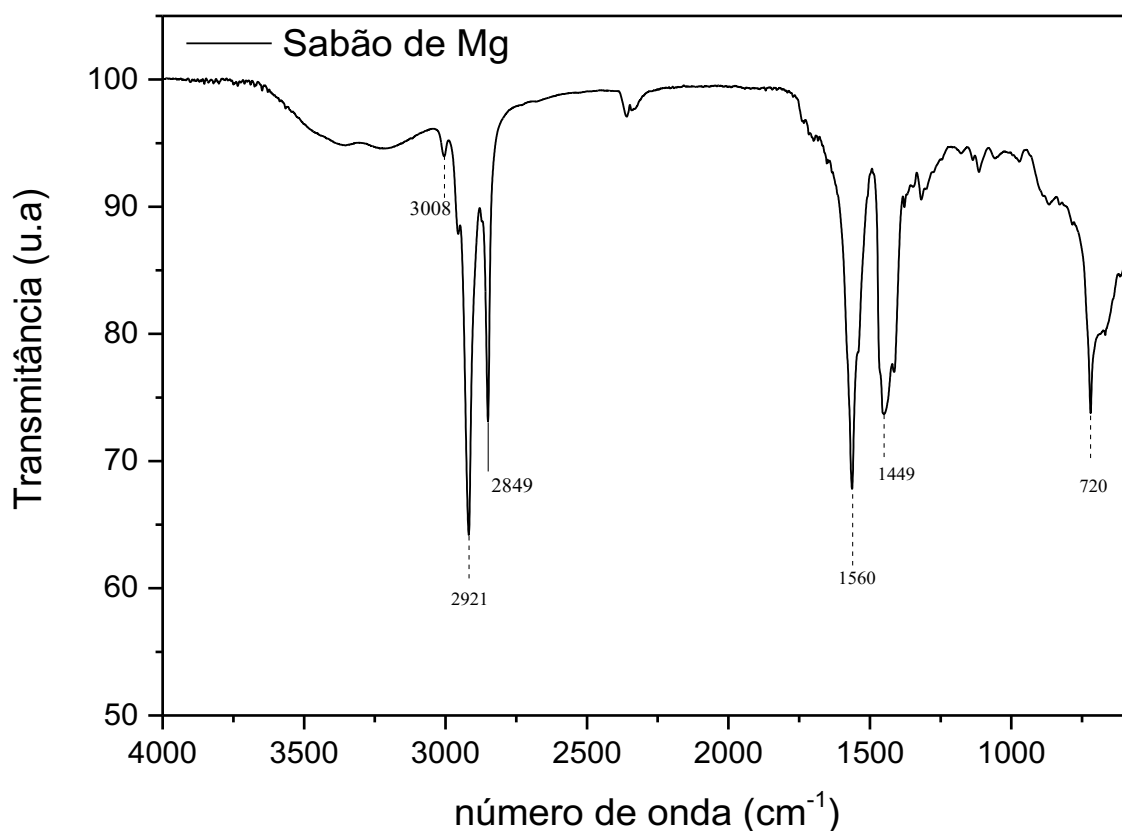


Figura 22. FTIR-ATR para o sabão de crambe.

### 6.3. Caracterização do catalisador $\text{NbOPO}_4$

#### 6.3.1. Difração de raios-X (DXR)

A Figura 23, mostra o difratograma de raios X obtido para o catalisador de  $\text{NbOPO}_4$ . Observa-se um alto padrão de dispersão dos seus sinais, o que indica um maior caráter amorfo deste material. Quanto maior o caráter amorfo, maior será o grau de desorganização da estrutura, aumentando os sítios ácidos consequentemente aumentando assim a eficiência do catalisador em uma reação catalítica. No entanto, há um pico acentuado em  $28^\circ$  o que comprova que a amostra contenha traços cristalinos. Estes picos agudos é o que conferem o caráter cristalino do composto [64].

De acordo com Scaldaferrri, a amostra de fosfato de nióbio que foi utilizada nas reações catalíticas, tinha um perfil completamente amorfo, o que conferiu resultados promissores quando se utilizava este catalisador em suas reações de desoxigenação de óleo

vegetal para produção de biohidrocarbonetos [13], mesmo em presença de nitrogênio ou com baixa pressão de hidrogênio.

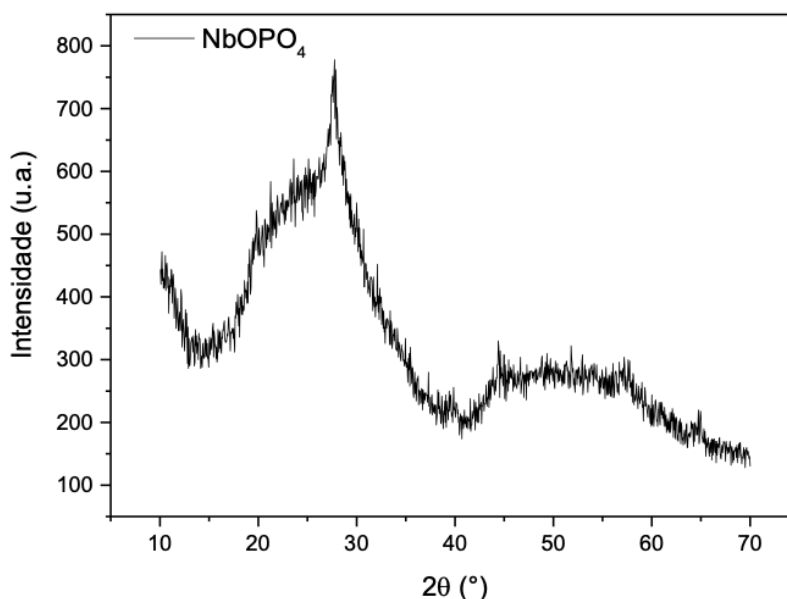


Figura 23. Difratograma de raios-X para o catalisador NbOPO<sub>4</sub>

## 6.4. Pirólise do óleo e do sabão de magnésio do óleo de crambe

### 6.4.1. Otimização dos parâmetros para a pirólise

Quando se pirolisa óleos vegetais ou sabões produzidos a partir desta matéria prima, se obtém três produtos principais: uma fração condensável (pirolisado ou bio-óleo), que é formada por uma mistura de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, cicloalcanos, cicloalcenos, aromáticos e etc) e alguns compostos oxigenados tais como cetonas e aldeídos, juntamente com uma fase aquosa que, de acordo com a literatura [7,39], apresenta água e alguns ácidos carboxílicos. Há ainda uma fração gasosa, constituída por compostos não condensáveis (compostos voláteis) e um resíduo sólido (carvão).

A Tabela 5 apresenta todos os experimentos realizados visando encontrar as melhores condições que levassem a um maior rendimento da fração condensável, que é bio-óleo. De acordo com esta tabela, dentre os melhores parâmetros empregados tem-se a temperatura de 550°C, pois em temperaturas inferiores não se obteve o rendimento esperado. A 350°C não se recuperou o bio-óleo e a 450°C o rendimento foi de apenas 7,4%, muito inferior ao valor máximo de 59% á 550 °C. Essa temperatura já era prevista de acordo com os dados apresentados pela análise térmica do sabão (Figura 21) mesmo este ensaio ocorrendo em microescala, que mostra que há a degradação total em torno de 550°C.

**Tabela 6.** Parâmetros das pirólises realizadas para definição das melhores condições operacionais.

Nome	Com catalisador?	Temperatura (°c)	Tempo (min)	Tx nitrogenio (L/min)	Condensadores	Resíduo (%)	Bio-óleo (%)	Voláteis (%)	Observação
P1	Não	550	120	0,12	reto / serpentina	teste	teste	teste	Teste
P2	Não	350	60	0,12	reto / serpentina	100,00	0,00	0,00	Resíduo com aspecto de caramelo.
P3	Não	450	120	0,12	reto / serpentina	85,00	7,40	7,60	Resíduo com aspecto de caramelo.
P4	Não	550	60	0,12	reto / serpentina	11,43	34,80	53,77	Carvão oleoso
P5	Não	550	180	0,12	reto / serpentina	9,83	55,00	35,17	Carvão
P6	Não	550	60	0,12	reto / serpentina	12,16	56,40	31,44	Carvão
P7	Não	550	120	0,12	reto / serpentina	9,83	59,34	30,83	Carvão
P8	Não	550	90	0,12	reto / serpentina	10,83	57,90	31,27	Carvão
P9	Não	550	150	1	reto / serpentina	8,66	50,00	41,34	Carvão
P10	Não	550	120	3	reto / serpentina	6,76	45,87	47,37	Carvão
P11	Não	550	150	1,2	bolas/ serpentina	10,00	55,67	34,33	Carvão
P12	Não	550	90	3	bolas/ serpentina	6,56	39,00	54,44	Carvão
P13	Não	550	150	0,12	bolas/ serpentina	8,10	52,00	39,90	Carvão
P14	10% Nb	550	130	0,12	bolas/ serpentina	6,00	53,33	40,67	Carvão



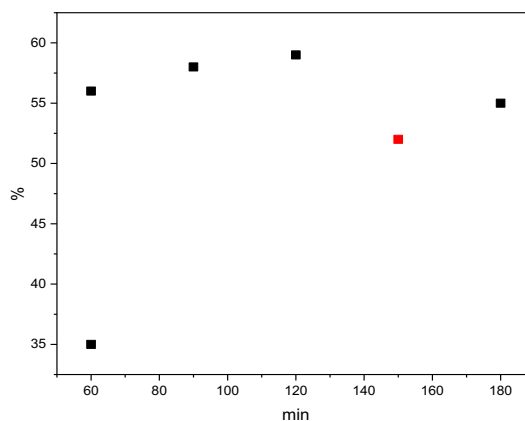
O outro parâmetro analisado foi o fluxo de  $N_2$ , alcançou-se o melhor rendimento utilizando a vazão de  $0,12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , uma vez que o aumento da vazão ( $1$  e  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), diminuiu o tempo da pirólise bem como o rendimento, pois o arraste dos produtos gasosos processou-se em uma velocidade na qual não foi possível que ocorresse a condensação do material volatilizado.

Já o tempo de residência estudado ficou entre 60 min e 180 min. A produção dos compostos voláteis finaliza-se em torno de 120 minutos para o óleo puro e para o sabão sem catalisador. No entanto, para o sabão com catalisador  $NbOPO_4$ , ensaio P14, houve uma redução do tempo de residência máximo para 130 minutos, em comparação a P13. Se forem comparados os rendimentos destas duas reações (P13 e P14) constata-se que a adição de fosfato de nióbio acelerou a velocidade das reações que acontecem na pirólise, pois com 20 minutos a menos de reação tem-se um rendimento levemente superior de bio-óleo. Além disto, houve uma redução de 25% do resíduo sólido, com praticamente a mesma proporção de voláteis, usando-se a mesma montagem, inclusive o mesmo tipo de condensador [7].

O gráfico apresentado na Figura 24, mostra os resultados dos experimentos P4, P5, P6, P7, P8, utilizando o condensador reto e o P13, em vermelho, usando o condensador de bolas. Estes dados mostram que há um rendimento máximo de bio-óleo, próximo de 60%, alcançado em tempos iguais ou superiores a 60 minutos de patamar a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . No tempo de 180 minutos houve uma tendência de redução deste rendimento, conforme mostra a Figura 24, devido ao aumento da degradação e maior geração de voláteis (Tabela 7).

**Tabela 7.** Tabela comparando tempo e rendimento das pirólises.

	<b>Tempo (min)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
P4	60	35
P5	180	55
P6	60	56
P7	120	59
P8	90	58
<b>P13</b>	<b>150</b>	<b>52</b>



**Figura 24.** Rendimento em bio-óleo em função do tempo de patamar a 550 °C, usando-se 0,12 L min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e primeiro condensador reto, exceto para o produto P13 em que se usou o catalisador de bolas, ponto em vermelho.

Um último fator analisado foi o tipo de condensador empregado na montagem (Figura 15). Na primeira montagem testada usou-se o condensador reto acoplado ao reator que estava inserido no forno de pirólise e o condensador tipo serpentina na segunda parte da montagem, acoplado ao balão, usado coletor de bio-óleo condensado, visando garantir uma condensação adicional de gases não condensados.

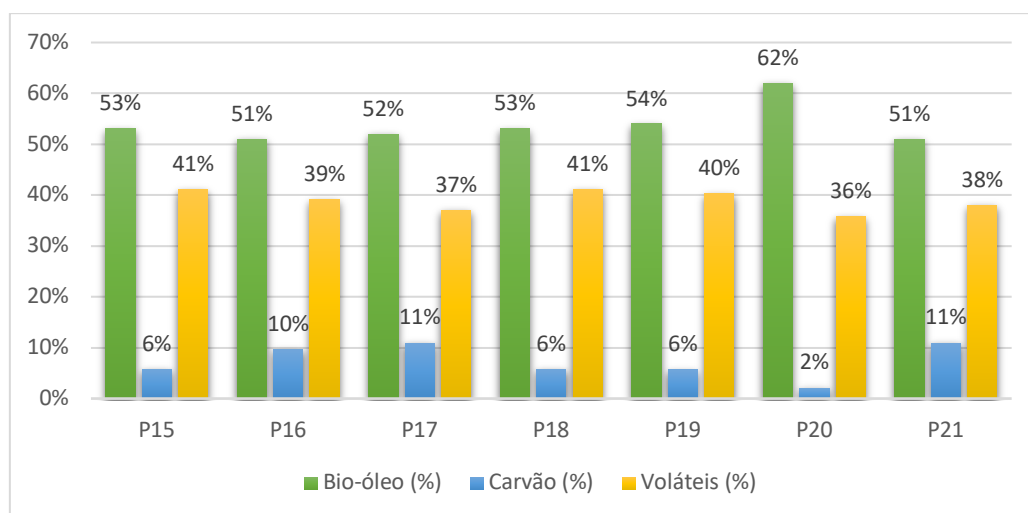
Uma segunda montagem foi realizada com o condensador de bolas no início e o condensador tipo serpentina no final, visando aumentar a área de troca de calor do primeiro condensador. Não se observou uma variação muito significativa para este parâmetro, havendo até uma redução conforme mostra o ponto em vermelho da Figura 24, referente á reação P13. Uma possível justificativa é que como o condensador de bolas apresentou um diâmetro muito maior, houve um maior gradiente de temperatura no interior do tubo, impedindo uma condensação mais eficaz, como inicialmente esperado. Entretanto acredita-se que este parâmetro não é de relevância neste trabalho, uma vez que as áreas de condensação não foram calculadas, o que será otimizado em unidades industriais. Portanto procedeu-se a primeira reação catalisada (P14) usando-se o catalisador na montagem com condensador de bolas.

Diante destes resultados iniciais, determinaram-se os parâmetros ótimos de processo, ou seja: vazão de nitrogênio de 0,12 L min<sup>-1</sup>, montagem com o primeiro condensador reto e temperatura de 550 °C com 100 a 120 minutos de tempo de pirólise.

Novos ensaios foram então realizados já nestas condições consideradas otimizadas, conforme dados da Tabela 8 e Figura 25.

**Tabela 8-** Rendimento em bio-óleos e bio-carvões das pirólises realizadas nas condições otimizadas (550 °C; 0,12 L/min, razão de aquecimento de 180 °C/min e condensador tubular na saída do reator).

Pirólise	Matéria prima	Catal. NbOPO <sub>4</sub>	Tempo (min)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)	Voláteis (%)
P16	Sabão mg	Sem	120	51	10	39
P17	Sabão mg	Sem	120	52	11	37
P21	Sabão mg	Sem	120	51	11	38
P15	Sabão mg	10% Nb	100	53	6	41
P18	Sabão mg	10% Nb	100	53	6	41
P19	Sabão mg	10% Nb	100	54	6	40
P20	Óleo de crambe	Sem	120	62	2	36



**Figura 25.** Rendimento das pirólises em seus produtos, líquidos, sólidos e gasosos.

De acordo com a Tabela 7 observa-se um rendimento em produtos líquidos dentro dos resultados encontrados na literatura, ou seja 51 a 54 % de bio-óleo. Verifica-se que os rendimentos em bio-óleo são bem próximos, independente da pirólise do sabão de magnésio sem catalisador e do sabão com catalisador. De acordo com MONCADA 2016, o rendimento para este processo deve apresentar valores em torno de 50% em massa de bio-óleo, usando-se o sabão de magnésio do óleo de crambe sem catalisador.

Ao comparar os resultados das pirólises P16, P17 e P21, todas conduzidas nas mesmas condições, sem NbOPO<sub>4</sub> e com 120 minutos de patamar, observa-se que praticamente não houve variação dos dados do balanço de massas, mostrando assim a reprodutibilidade dos ensaios, com valores médios de 51% para o bio-óleo, 11% para o carvão e 38% para os voláteis ou perdas.

Os resultados foram igualmente reprodutíveis para as reações catalisadas com o NbOPO<sub>4</sub>, P15, P18 e P19, usando-se, porém, 100 minutos, visando reduzir o tempo de processo. Os valores médios foram 54% de bio-óleo, 6% de carvão e 40% de voláteis.

Obteve-se um valor um pouco maior do bio-óleo (62%) produzido a partir da pirólise do óleo de crambe puro na pirólise P20, com menor teor de sólidos (2%) e de voláteis (36%). O teor de sólidos menor explica-se pela inexistência de Mg ou catalisador residual neste carvão, devendo ser somente carbono. Já o menor teor de voláteis é devido a menor degradação térmica, uma vez que os metais catalisam os craqueamentos térmicos.

O teor de resíduo/carvão foi de 10-11% para as reações não catalisadas com NbOPO<sub>4</sub> e de 6 % para as reações catalisadas, ou seja, o catalisador promoveu uma redução de aproximadamente 45% de sólidos, devido provavelmente às reações de degradação de carbonos mais estáveis geradores do carvão ou material carbonáceo, formando compostos de cadeias menores e mais voláteis. Estes resultados obtidos também se comprovam analisando-se a curva TGA e DTG do sabão em estudo (Figura 21) que após a completa degradação (temperatura próxima a 550°C) formou um resíduo da ordem de 10% em massa [7] para um sabão sem catalisador.

O rendimento dos produtos é um fator importante para a sua utilização em grande escala como biocombustíveis. No entanto, neste caso, o fator preponderante é a quantidade de oxigenados presentes. A análise dos dados obtidos por CG-MS e FTIR-ATR demonstraram que a quantidade de compostos oxigenados é maior nos pirolisados do sabão puro do que no sabão com catalisador, o que será discutido posteriormente.

## 6.5. Caracterização dos bio-óleos

### 6.5.1. Caracterização físico química

A Tabela 9 mostra os valores determinados experimentalmente para a massa específica, viscosidade cinemática e poder calorífico dos três bio-óleos (do óleo puro, do sabão e do sabão em presença de  $\text{NbOPO}_4$ ), e os valores especificados pela ANP para a gasolina, querosene de aviação e diesel, objetivando um estudo comparativo.

Pelos valores obtidos de massa específica, percebe-se que em média os bio-óleos apresentam maiores valores, se comparados a qualquer um dos três combustíveis fósseis. A massa específica dos combustíveis normalmente aumenta pela presença de água, de compostos com maiores massas molares presença de oxigênio que leva à formação de ligações de hidrogênio, reduzindo assim o volume. Como a quantidade de oxigenados nos produtos da pirólise ainda é elevada, sendo que estes não foram ainda destilados, estes resultados se justificam. É provável que após uma separação eficiente dos compostos oxigenados e da água, haverá uma diminuição dos valores de massa específica, chegando a valores próximos aos dos combustíveis não renováveis. Uma forma de fazer essa separação seria uma destilação, de forma a retirar os compostos oxigenados e utilizar a fração de biohidrocarbonetos como combustível.

**Tabela 9.** Comparação dos parâmetros físico-químicos dos bio-óleos com os combustíveis fósseis.

PARÂMETROS	Bio-óleo do óleo de crumbe	Bio-óleo do sabão sem cat.	Bio-óleo do sabão com $\text{nbopo}_4$	Gasolina	Querosene	Diesel
Massa específica a 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	867,3	840,7	849,2	715	771,3 – 836,6	825,8
Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /S)	10,55	4,29	6,61	N.D. <sup>1</sup>	N.D. <sup>1</sup>	2,0 – 4,5
PCS (MJ/Kg)	41,50	44,23	44,22	43,5	43,5	44,7

Fonte: Resolução ANP [51,53,55] e referência [33].

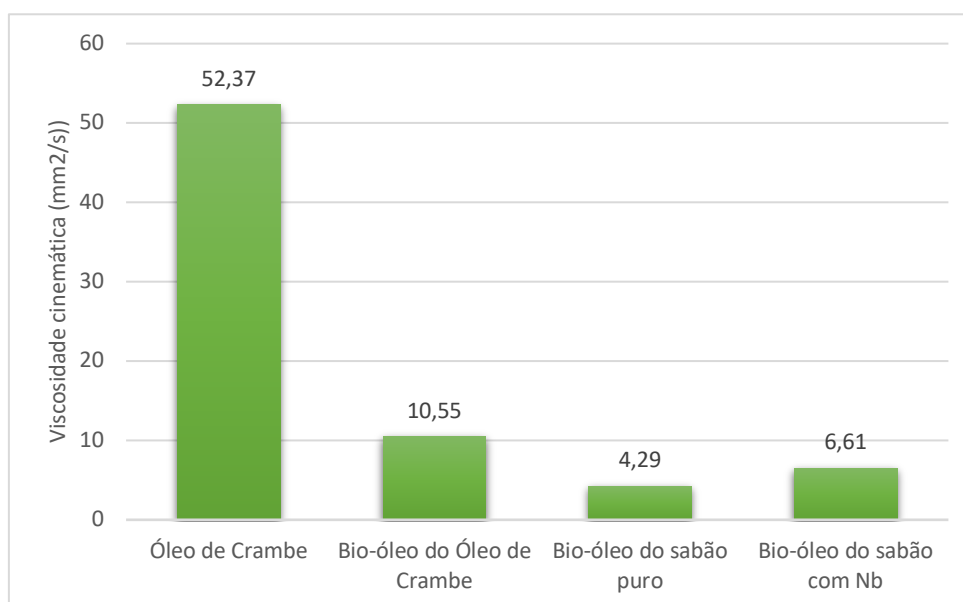
A Figura 26 representa os valores encontrados para a viscosidade cinemática dos bio-óleos e do óleo de crumbe, matéria prima deste trabalho. O óleo de crumbe tem uma viscosidade muito elevada, como os demais óleos vegetais, justificando o motivo pelo qual

<sup>1</sup> N.D. : Não determinado

estes não são usados diretamente nos motores como combustíveis, necessitando de uma pirólise ou transesterificação para uso.

Após a pirólise do óleo e do sabão de magnésio produzido, é visível a redução dos valores da viscosidade cinemática, principalmente, nos bio-óleos obtidos do sabão com e sem catalisador. Esse é um indicativo de que houve a desoxigenação do óleo e a produção de biohidrocarbonetos. Vale lembrar que os compostos graxos de partida são muito viscosos, por apresentarem elevada massa molar já que nas cadeias do óleo de crambe tem-se um percentual de 58 a 62% em ácido erúrico (Tabela 3) [14,68].

A viscosidade do bio-óleo de sabão é a menor e está na faixa da viscosidade do diesel, conforme Tabela 8. Causa estranheza a viscosidade do produto obtido via catálise com o  $\text{NbOPO}_4$  apresentar maior viscosidade que o produto da reação não catalisada, já que este catalisador é reconhecidamente ácido, o que promoveria um maior craqueamento, levando a moléculas menores e menos densas. Este resultado só se explicaria se este craqueamento ocorresse seguido de recombinação entre os radicais, levando a moléculas mais pesadas. Outra alternativa seria se o teor de água fosse maior, aumentando assim este valor de massa específica, o que precisa ser melhor investigado.



**Figura 26.** Comparação entre as viscosidades cinemáticas do óleo de crambe e os bio-óleos.

O poder calorífico é uma propriedade importante na avaliação de combustíveis, uma vez que mede a energia liberada em sua combustão, que uma vez convertida em energia mecânica, será usada para impulsionar os motores [69]. De acordo com a resolução da ANP,

para que seja possível armazenar uma grande quantidade de energia em menores volumes e massas de combustível, é necessário que o poder calorífico seja superior (PCS) a 42,8 MJ/Kg [65,67].

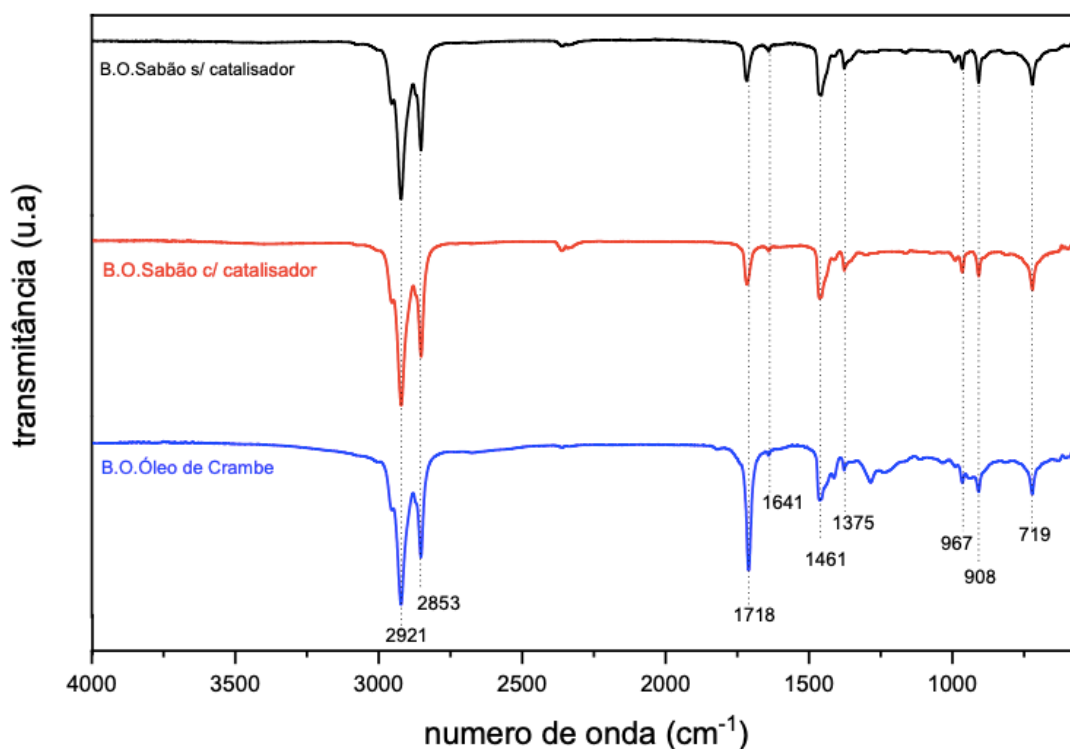
Dos dados obtidos, o único poder calorífico que se encontra um pouco abaixo dos padrões exigidos pela ANP é o do bio-óleo do óleo de crambe. Os outros bio-óleos apresentaram valores dentro do esperado para a utilização como substituintes dos combustíveis fósseis ou como blendas para os mesmos. Os resultados de PCS são muito elevados e refletem o alto teor de carbono das cadeias, em função do precursor usado. É importante ressaltar que o poder calorífico é maior para compostos com baixo teor de oxigênio, com menor quantidade de olefinas e de cadeias carbônicas maiores [70].

### **6.5.2. Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho dos bio-óleos**

A Figura 27 apresenta os espectros de infravermelho dos bio-óleos produzidos a partir da pirólise direta do óleo de crambe, do seu sabão de magnésio sem catalisador e com catalisador  $\text{NbOPO}_4$ . Os espectros mostram que não há nenhuma diferença marcante para os bio-óleos obtidos da pirólises dos sabões com e sem catalisador, em sua maioria formado por hidrocarbonetos de cadeias saturadas (compostos parafínicos e naftênicos), olefinas e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas).

A grande diferença notada entre os bio-óleos obtidos está na intensidade da banda relativa aos compostos carbonílicos formados, em  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está relacionada ao grupamento carbonila e é bem mais intensa para o bio-óleo do óleo puro do que para os demais bio-óleos. Isso indica que há uma maior quantidade de compostos carbonílicos neste bio-óleo. Este resultado deve-se a maior presença de ácidos graxos livres no bio-óleo advindos da degradação térmica do óleo de crambe. Os ácidos graxos livres possuem banda de absorção em  $1715\text{ cm}^{-1}$ , bastante próximo do valor apresentado neste espectro.

Esta banda referente à carbonila, sendo bem menos intensa para os pirolisados dos sabões, indicam que a saponificação do óleo antes da pirólise faz com que o processo pirolítico favoreça a formação de hidrocarbonetos, em detrimento de formação de compostos carbonílicos, ou seja, há um favorecimento do processo de desoxigenação dos carboxilatos presentes no sabão.



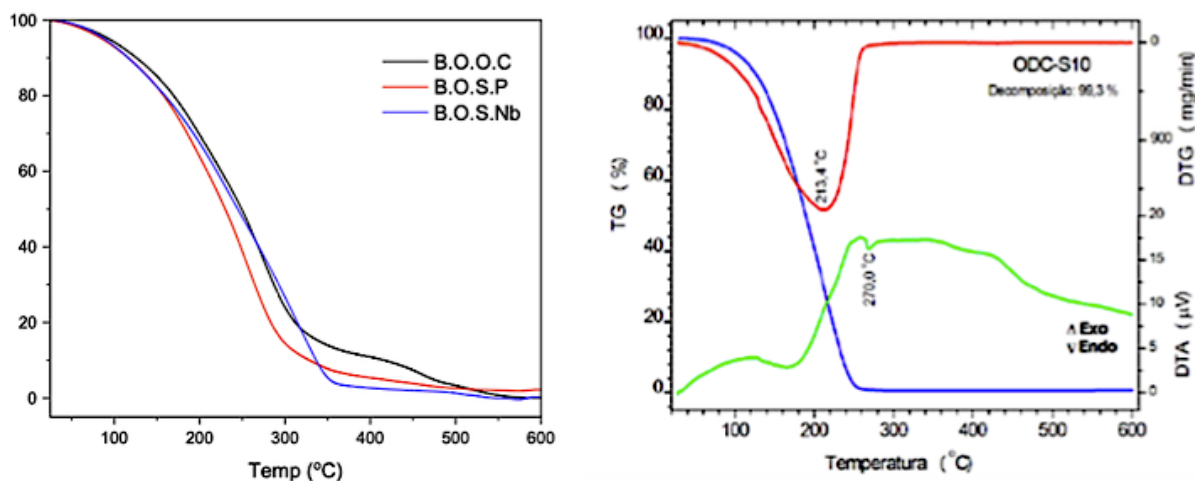
**Figura 27.** Espectros de infravermelho típicos dos bio-óleos produzidos da pirólise do óleo de crambe, do sabão de magnésio do óleo de crambe sem catalisador e do sabão de magnésio do óleo de crambe com catalisador.

De acordo com a Figura 27, não há bandas na região de 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que não há a presença de grupos hidroxila de fenóis álcoois ou ácidos carboxílicos. Por outro lado, as bandas destacadas entre 2800 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , confirmam a presença de hidrocarbonetos, que representam estiramento das ligações C-H de grupos  $\text{CH}_3$ . Além disso, tem-se a presença de uma banda de deformação angular assimétrica ( $\delta_{\text{ass}}$ ) em 1461  $\text{cm}^{-1}$  e simétrica ( $\delta_{\text{sim}}$ ) em 1375  $\text{cm}^{-1}$  que confirmam a presença da cadeia alifática com os grupos  $\text{CH}_3$ . A presença de  $\text{CH}_2$  em cadeias longas é conferida pela banda em 719  $\text{cm}^{-1}$  e a banda em 1641  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=C de insaturações nas cadeias alifáticas. Há ainda as deformações angulares no plano e fora do plano de ligações =C-H encontradas em 967 e 908  $\text{cm}^{-1}$ , que podem estar associadas a presença de compostos aromáticos passíveis de serem formados pela condensação de olefinas pela reação de Diels-Alder.



### 6.5.3. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) dos bio-óleos

A análise térmica dos bio-óleos foi realizada visando estudar a sua estabilidade diante da variação de temperatura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 28



**Figura 28.** (a) Curva TG dos bio-óleos produzidos. (b) Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para uma amostra de óleo diesel S10.

As curvas mostram uma degradação contínua, com sobreposição de eventos até 300 °C para o bio-óleo de crambe (BOOC) e o bio-óleo do sabão de Mg (BOSP). A amostra de bio-óleo obtida da pirólise do sabão com catalisador (BOSNb) apresentou uma curva de degradação térmica deslocada para valores maiores de temperatura, com um processo finalizado em 350 °C. Este dado mostra que este bio-óleo é formado por moléculas maiores ou mais estáveis termicamente. Estes bio-óleos com degradação em temperaturas inferiores a 300 °C apresentam perfis similares aos do óleo diesel, conforme mostra a Figura 26b, informação obtida do trabalho de Mariane Dalpasquale [71].

Vale destacar que estas curvas apresentadas na Figura 28 são bem distintas da curva apresentada para o óleo de crambe (Figura 19), cuja degradação ocorreu em temperaturas mais elevadas (250 a 500 °C) em decorrência de sua maior massa molar.

### 6.5.4. Análise elementar (CHN-O)

A

Tabela 10 representa os dados da análise elementar, expressos em teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para os bio-óleos, sendo este último determinado pela diferença entre C, H e N.

A razão atômica obtida entre a quantidade de átomos de oxigênio em relação aos átomos de carbono é um parâmetro importante porque influencia diretamente nas propriedades do

combustível. Neste caso, quanto menor a razão atômica O/C menos oxigenado será o material, e conseqüentemente, menor será o poder de adsorção de água e da proliferação de micro-organismos, além disso, maior será o poder calorífico deste combustível, o que é desejado [15].

Os resultados da

Tabela 10 mostram claramente a redução do teor de oxigênio do bio-óleo quando se faz previamente o sabão, retirando o glicerol do produto, ou seja, redução de 40% em relação ao pirolisado do óleo puro. Esta redução foi ainda maior quando este sabão foi pirolisado em presença de um catalisador com grande atividade nas reações de desoxigenação como o  $NbOPO_4$ , assumindo um valor de 77% em hidrocarbonetos. Estes dados são fundamentais para mostrar a importância do catalisador escolhido e usado de forma inovadora para a produção de biohidrocarbonetos. Acredita-se que este catalisador ainda poderá promover uma desoxigenação maior, alterando o design do reator ou a proporção do catalisador. Ressalta-se, porém, que estes resultados foram obtidos a pressão ambiente e sem uso de hidrogênio, sendo, portanto, um processo mais simples e de baixo custo.

**Tabela 10.** Análise elementar em C, H, N para os bio-óleos.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>carbono (%)</b>	<b>hidrogênio (%)</b>	<b>oxigênio (%)</b>	<b>nitrogênio (%)</b>	<b>H/C</b>	<b>O/C</b>
<b>Bio-óleo óleo de crambe</b>	81,28	11,34	5,95	1,42	1,6 7	0,054 9
<b>Bio-óleo sabão puro</b>	83,32	12,76	3,61	0,31	1,8 3	0,032 4
<b>Bio-óleo sabão com Nb</b>	85,26	11,89	1,07	1,78	1,6 7	0,009 4

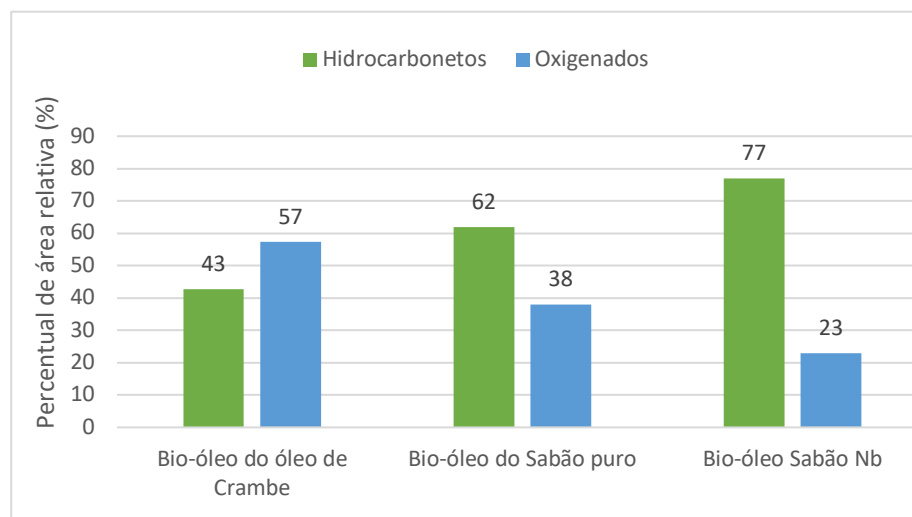
### **6.5.5. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS)**

#### **6.5.5.1. Identificação dos compostos por CG-MS**

As Figura 29, Figura 30 e Figura 31 mostram a distribuição percentual dos compostos identificados para cada bio-óleo produzido, a partir do óleo de Crambe puro, do sabão de magnésio sem catalisador e do sabão de magnésio com fosfato de nióbio usado como catalisador.

Na Figura 29 os compostos foram classificados em hidrocarbonetos e oxigenados. Os compostos oxigenados são indesejáveis se o combustível alvo for o querosene ou o diesel verde, os chamados biocombustíveis do tipo *drop-in*, ou seja, aqueles que são constituídos

apenas por componentes não oxigenados, como hidrocarbonetos. Por isso, estes combustíveis tem maior dificuldade em sofrer oxidação e têm calor de combustão elevado, viabilizando a aplicação direta como um combustível de maior valor no mercado.

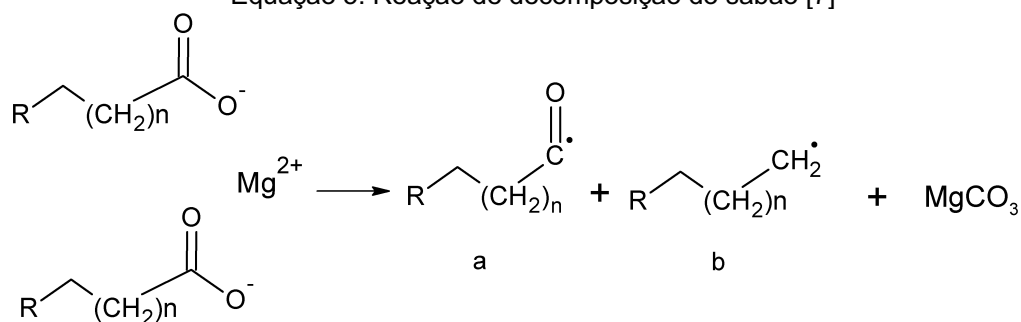


**Figura 29.** Classificação dos bio-óleos em oxigenados e hidrocarbonetos.

Percebe-se que o bio-óleo obtido a partir do óleo de crambe apresentou uma quantidade de compostos oxigenados 14% superior ao percentual de hidrocarbonetos. Já o pirolisado do sabão puro apresentou 24% de hidrocarbonetos a mais do que os compostos oxigenados, o que justifica então a preparação do sabão para ser pirolisado no lugar do óleo puro. Isso se dá, pois, o glicerol produzido junto ao sabão é completamente retirado quando se adiciona o  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , o que possibilita a separação dessas duas fases, resultado numa redução do teor de oxigênio. Além disto, o efeito do Mg é positivo uma vez que este é um sítio metálico, que favorece a redução do teor de oxigenados, já que o sabão é um intermediário formado quando se realiza a desoxigenação de óleos em presença de catalisadores de metais alcalinos.

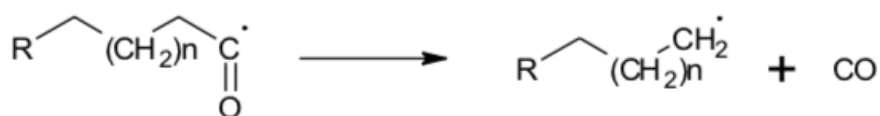
O mecanismo simplificado dos processos de quebra que ocorrem na pirólise do sabão, formando hidrocarbonetos passam por intermediários radiculares, como apresentado na Equação 5. A formação do carbonato de magnésio foi confirmada pela análise de DRX que será discutida mais adiante.

Equação 5. Reação de decomposição do sabão [7]

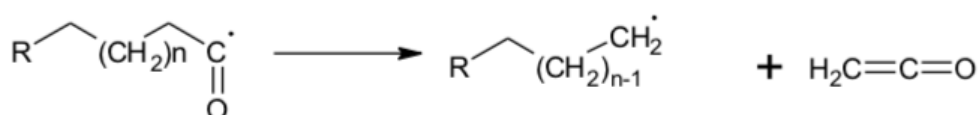


Quando o catalisador fosfato de níbio ativado é adicionado ao sabão na pirólise, o teor de hidrocarbonetos é 54% superior ao teor de oxigenados, de acordo com a Figura 29. Observou-se também, uma redução (15%) na quantidade de compostos oxigenados produzidos em relação ao bio-óleo do sabão não catalisado, mostrando a sua atividade catalítica de desoxigenação. Os mecanismos de desoxigenação do radical "a", produto da reação apresentada na equação 5 são simplificados de acordo com as reações abaixo (equações 6 e 7). A equação 8 apresenta a formação dos hidrocarbonetos a partir dos intermediários radiculares formados nas reações 5, 6 e 7.

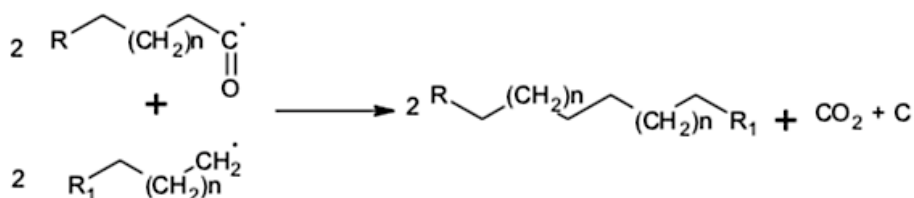
Equação 6. Reação de descarbonilação



Equação 7. Reação de perda de cetena.



Equação 8. Reação de formação de hidrocarbonetos a partir intermediários radiculares.

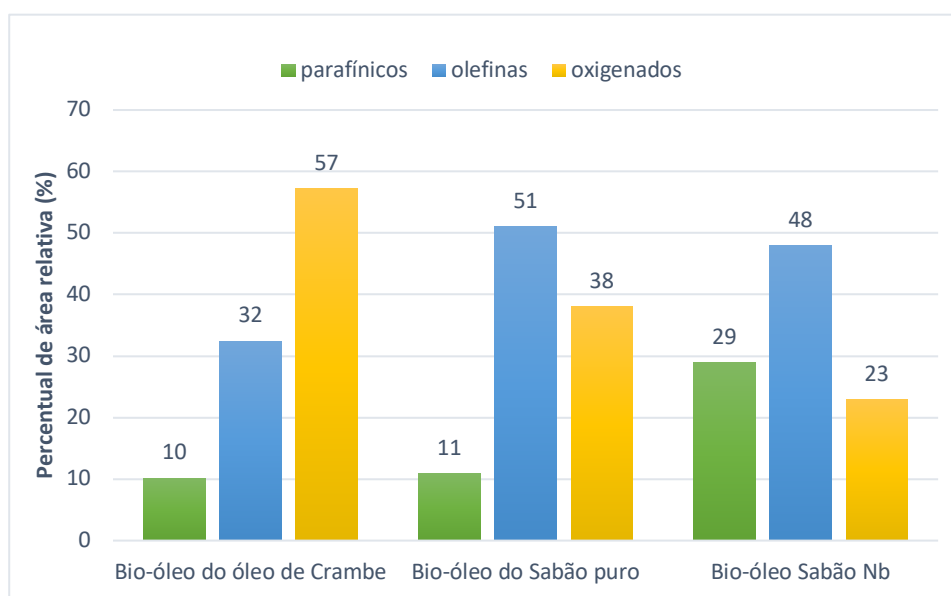


É interessante observar que o teor do átomo de oxigênio (

Tabela 10) é bem inferior ao teor de produtos oxigenados (Figura 29), isto porque os compostos oxigenados presentes nos pirolisados gerados em reações catalisadas com NbOPO<sub>4</sub> devem ter massa molar elevada. Estes compostos contribuem muito no todo e o

peso do oxigênio, isoladamente, é bem menor que a contribuição do carbono e do hidrogênio. Também não se pode descartar a formação de hidrocarbonetos pesados, de maior viscosidade, que poderiam ficar retidos na coluna, aumentando a contribuição dos oxigenados no bio-óleo recolhido.

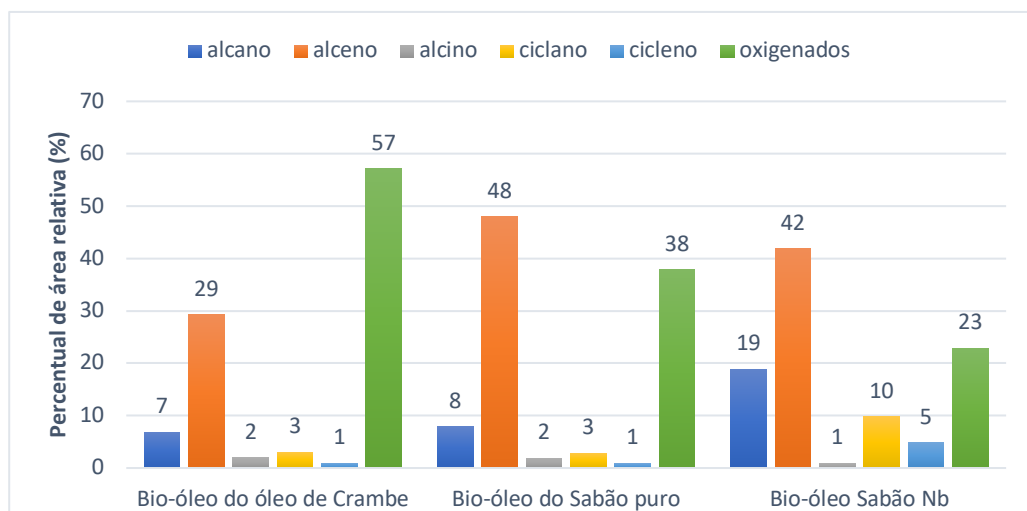
A maior diferença dos produtos obtidos entre o bio-óleo do sabão catalisado e não catalisado é perceptível nos tipos de hidrocarbonetos produzidos. Nos resultados da Figura 30 percebe-se que no bio-óleo, produzido por reação catalisada, há um aumento de 18% nos compostos parafínicos (alcanos e cicloalcanos), passando de 11 para 29% e uma diminuição de 6% de olefinas (passando de 51 para 48). Este resultado mostra uma melhora do processo quanto à redução de compostos olefínicos, já que estes apresentam menor estabilidade termo-oxidativas, ou seja, são mais fáceis de sofrerem oxidação tanto em altas temperaturas quanto na presença de oxigênio, devido à presença de ligações duplas. Estes dados sugerem que houve uma hidrogenação parcial das olefinas formadas, além de uma maior desoxigenação. Isto acontece devido ao  $\text{NbOPO}_4$  produzir hidrogênio *in situ*, o que promove a hidrogenação de parte das olefinas, conforme descrito na literatura, segundo Scaldaferrri e Pasa [48].



**Figura 30.** Distribuição dos compostos presentes nos bio-óleos em olefinas, parafínicos e oxigenados.

Avaliando-se de forma geral os dados apresentados na Figura 30 percebe-se que houve formação de uma elevada quantidade de olefinas. Nesse caso, uma etapa adicional de hidrogenação dos bio-óleos obtidos seria interessante para aumentar o teor de compostos saturados, resultando em uma maior estabilidade oxidativa, parâmetro físico-químico relevante para combustíveis em geral.

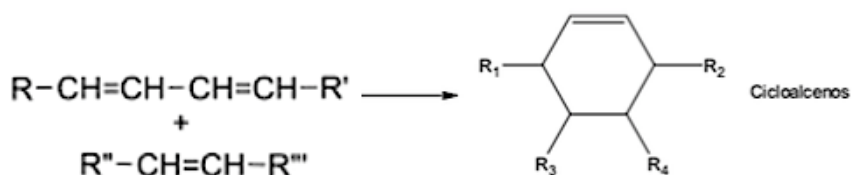
A Figura 31 mostra a composição dos bio-óleos de forma mais detalhada com as diferentes classes, para aprofundamento do estudo comparativo. Conforme já discutido, houve um aumento do teor de compostos parafínicos produzidos na pirólise do sabão com catalisador, ou seja, um aumento de 11% para 29% em relação ao sabão não catalisado e de 10% para 29% em relação ao bio-óleo obtido da pirólise do óleo puro.



**Figura 31.** Distribuição dos compostos presentes nos bio-óleos nas sub-classes dos hidrocarbonetos e em oxigenados.

Comparando-se o teor de cicloalcanos ou ciclano, nota-se um aumento no teor de bio-óleo do sabão catalisado em relação ao sabão puro, passando de 3% para 10% e a quantidade de cicloalquenos ou ciclenos tem-se um aumento em relação ao mesmo bio-óleo, passando de 1% para 5%. A transformação de parte das olefinas em compostos cíclicos, com a adição do NbOPO<sub>4</sub> ocorre pois este catalisador possibilita reações radiculares que facilitam a polimerização e ciclização dos hidrocarbonetos como mostra o mecanismo de Diels-Alders na formação de cicloalcenos, apresentado na equação 9 [8].

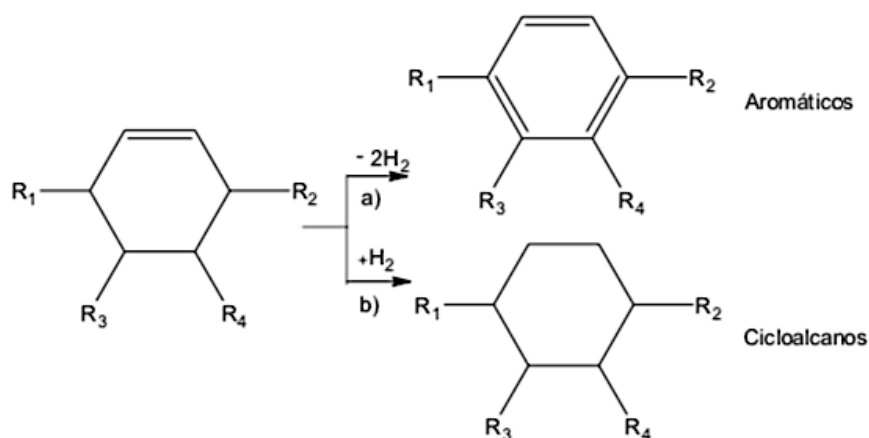
Equação 9. Reação de Diels-Alders.



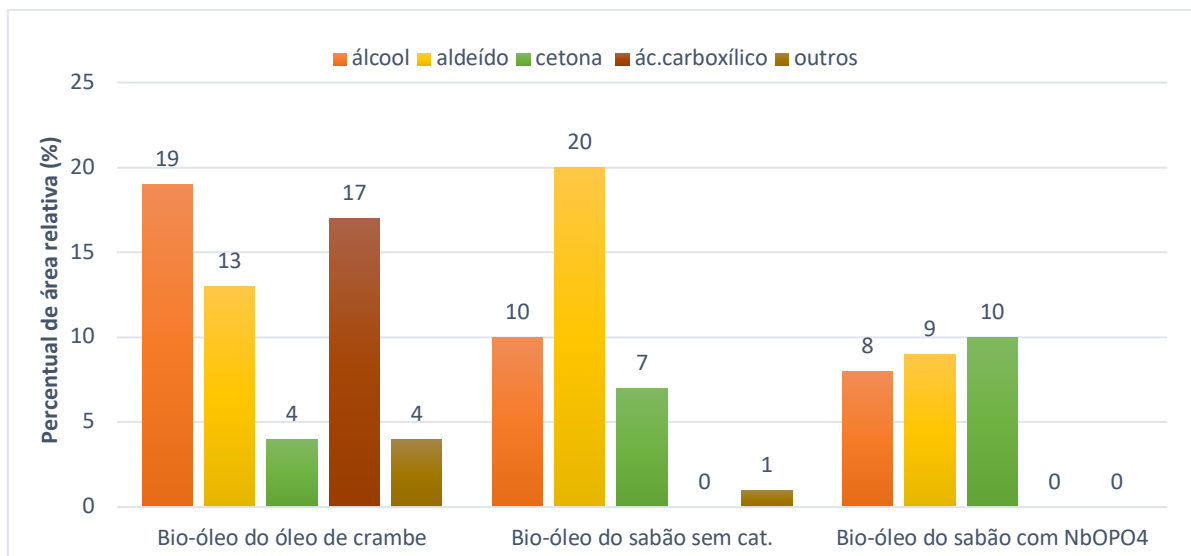
A presença de compostos cíclicos é interessante pois reduz as temperaturas de congelamento dos combustíveis, o que amplia a aplicação em condições extremas, especialmente no que tange aos combustíveis de aviação.

O único composto aromático identificado nos produtos foi o tolueno, com percentual de área de 0,15%, como é representado nas tabelas de identificação dos compostos por CG-MS (Tabela A1 e A2 do anexo). Isso indica a não desidrogenação (abstração de hidrogênios) total dos compostos cíclicos formados [7,72,73]. A reação 6 mostra os ciclenos sofrendo desidrogenação, o que formou o único tolueno observado, e a hidrogenação das duplas que ocorreu tanto nos cicloalquenos, quando nos alcenos.

Equação 10. Reações de desidrogenação e hidrogenação de compostos cíclicos

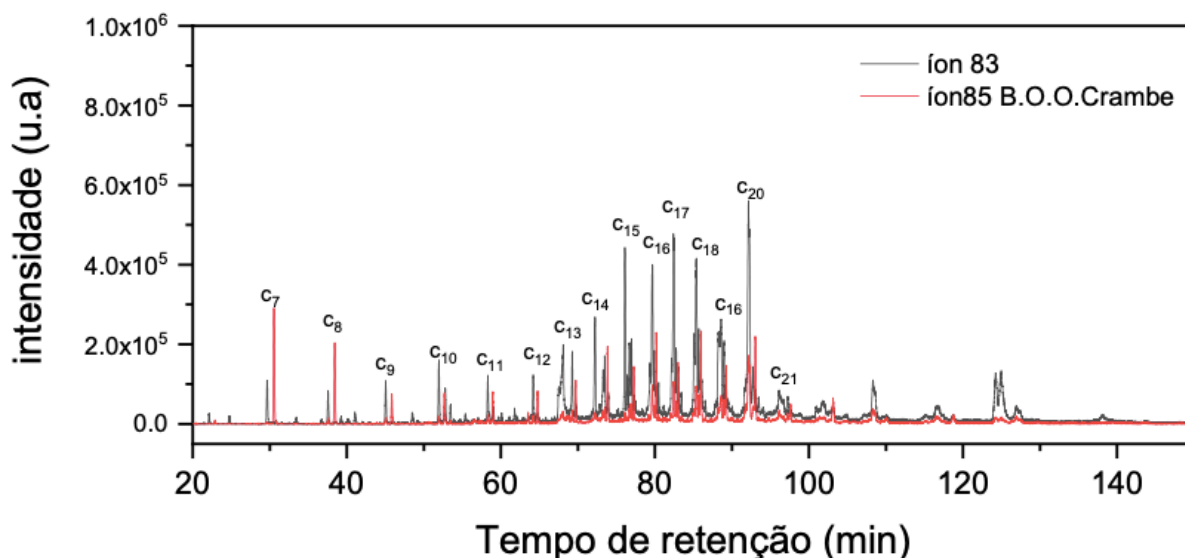


A Figura 32 apresenta a classificação, segundo as funções químicas dos compostos oxigenados produzidos nas pirólises. Foi possível observar que o bio-óleo do óleo de crambe puro apresenta cerca de 17% de ácidos carboxílicos identificados como ácidos graxos. Isso significa que a pirólise não foi efetiva ao desoxigenar os AGLs formados a partir dos TAGs, restando assim grande parte no produto final. Por outro lado, os produtos da pirólise do sabão de crambe, com e sem catalisador, não apresentaram AGL presentes, mostrando assim a total quebra desses compostos em carbonílicos de cadeias menores como cetonas e aldeídos e álcoois. De acordo com Moncada 2016, dentre os compostos oxigenados produzidos na pirólise do sabão de magnésio do óleo de crambe, os compostos variam entre cetonas, aldeídos, e álcoois [7].



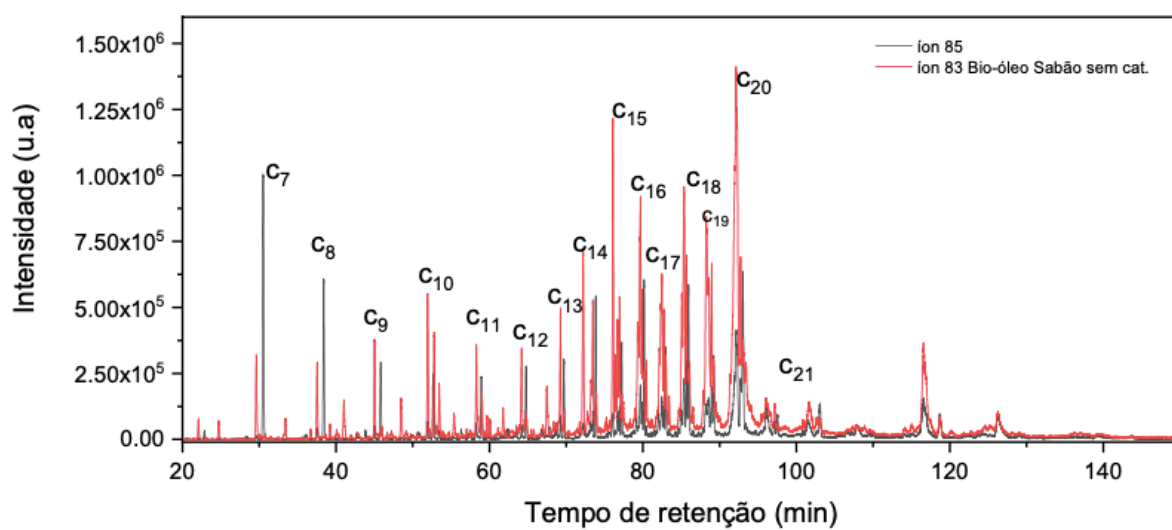
**Figura 32.** Classificação dos compostos oxigenados em subclasses.

As figuras 33, 34 e 35 apresentam os cromatogramas de massas dos íons característicos para alquenos ( $m/z = 83$ ) e alcanos ( $m/z = 85$ ) presentes em cada bio-óleo produzido nas pirólises. Percebe-se uma menor quantidade de hidrocarbonetos formados no bio-óleo do óleo de crambe, pela área dos picos desses íons, confirmando então os dados do gráfico da Figura 29, que mostra o percentual de hidrocarbonetos bem maior neste bio-óleo em comparação com os bio-óleos obtidos dos sabões com e sem catalisador.

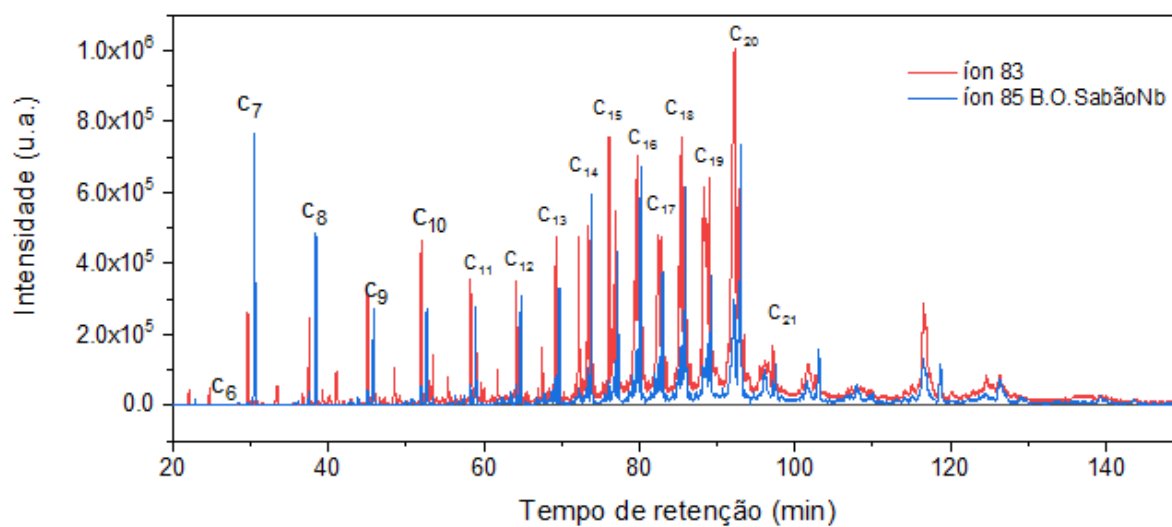


**Figura 33.** Cromatograma de massa dos íons  $m/z$  83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo produzido a partir da pirólise do óleo de crambe.





**Figura 34.** Cromatograma de massa dos íons  $m/z$  83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo produzido a partir da pirólise do sabão de magnésio sem catalisador.



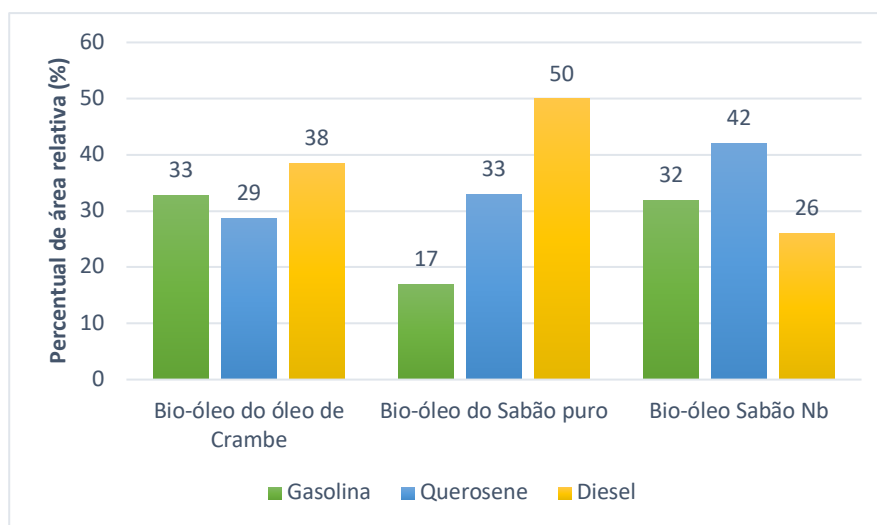
**Figura 35.** Cromatograma de massa dos íons  $m/z$  83 (alquenos) e 85 (alcanos) para o bio-óleo

#### **6.5.5.2. Comparação entre a composição química dos bio-óleos e a faixa de carbono dos combustíveis fósseis**

Os combustíveis de origem fóssil oferecidos pelo mercado como a gasolina e o óleo diesel são formados por uma mistura de diversos hidrocarbonetos, incluindo oxigenados. Um dos fatores que diferenciam um combustível do outro é o número de carbonos presente nas cadeias destes hidrocarbonetos, que influencia na curva de destilação e em diversas outras propriedades como massa específica, viscosidade, calor de combustão, entre outros. Neste estudo a faixa do número de carbonos das cadeias dos hidrocarbonetos identificados foram comparados a três principais combustíveis: gasolina (de 5 a 10 carbonos na cadeia), querosene (de 9 a 15 carbonos na cadeia) e o diesel (de 15 a 24 carbonos na cadeia) [8].

Os bio-óleos produzidos nas pirólises, por sua vez, também apresentaram misturas de hidrocarbonetos diversos, o que potencializa as suas utilizações como combustível ou blendas com combustíveis fósseis. A Figura 36 mostra a porcentagem de compostos com tamanhos de cadeias carbônicas que se assemelham aos diversos combustíveis fósseis mais usados. Comparando-se os bio-óleos produzidos a partir da pirólise do óleo e dos sabões catalisados e não catalisados, percebe-se que o bio-óleo obtido do óleo puro apresenta quantidade maior de compostos compatíveis com as cadeias do diesel fóssil com 38%, em segundo lugar compostos relativos à gasolina (33%) e por último; 29% de compostos relativos ao querosene. Quando o pirolisado é proveniente do sabão puro, 50% dos compostos apresentam a faixa de carbono do tamanho do diesel, o que indica uma possível utilização desse produto para este fim, ou seja, blendas com o diesel, ou usados separadamente. Uma posterior destilação poderia separar os compostos por faixas, conforme acontece na indústria de petróleo. Além

disto, reações adicionais de hidrogenação poderiam ser realizadas para reduzir o teor de olefinas afim de se melhorar outras propriedades finais, como estabilidade oxidativa.



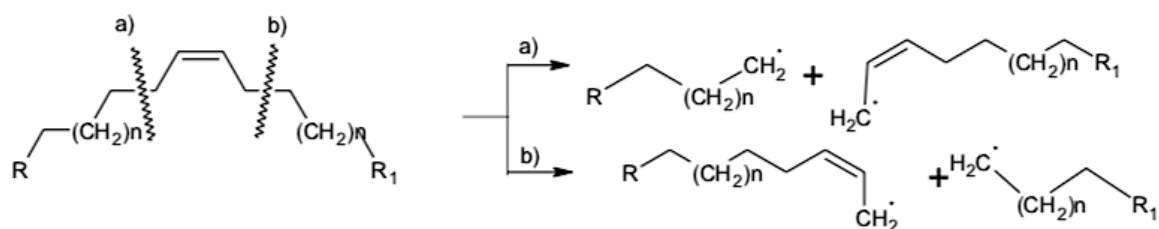
**Figura 36.** Número de carbonos dos compostos dos diferentes bio-óleos relacionadas aos combustíveis fósseis: gasolina, querosene e diesel.

A utilização do fosfato de nióbio na pirólise do sabão produziu maior quantidade de compostos compatíveis com a faixa de carbonos do querosene (42%) e em segundo lugar compostos que se adequam a biogásolina (32%). Ou seja, os resultados da Figura 36 mostram que o uso do catalisador promoveu a redução do percentual de compostos mais pesados na faixa do diesel, aumentando os compostos na faixa da gasolina e do querosene.

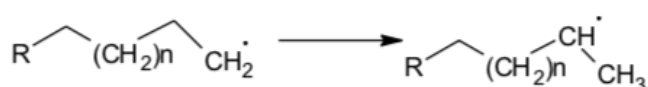
Analisando o rendimento das pirólises (figura 25), percebe-se que houve um aumento da quantidade de voláteis produzidos, nas reações catalisadas, portanto, conclui-se que o catalisador promoveu o craqueamento dos compostos, de maiores cadeias alquílicas em cadeias menores. Dessa forma, os bio-óleos provenientes dos sabões com fosfato de nióbio são interessantes na utilização como bioquerosene, em formulações de biogásolina ou em reações de *upgrading* catalítico para a obtenção de bio-hidrocarbonetos.

Os mecanismos simplificados do craqueamento das cadeias maiores de hidrocarbonetos nas pirólises que levam à formação dessa gama de hidrocarbonetos de tamanhos e cadeias variadas, estão apresentados nas equações 11, 12 e 13.

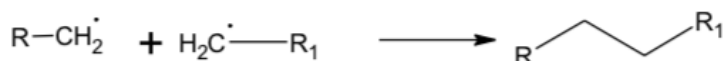
Equação 11. Reações de craqueamento de hidrocarbonetos insaturados.



Equação 12. Reação de isomerização



Equação 13. Reação de finalização.



Todos os mecanismos representados na discussão dos resultados foram retirados das referências [7,72,73].

É importante ressaltar que as faixas de carbono dos produtos obtidos não são suficientes para definir se é ou não possível sua utilização como combustíveis. Os parâmetros físico-químicos já apresentados no tópico 6.4.1 desta dissertação são fundamentais para decidir se o composto é ou não passível de ser utilizado com combustível em uso direto. Pelos valores de poder calorífico, principalmente dos bio-óleos obtidos através do sabão puro e do sabão catalisado, estes produtos podem ser aplicados como combustíveis, uma vez que os valores obtidos para esse parâmetro estão dentro das exigências da ANP. No entanto, outros parâmetros físico-químicos devem ainda ser melhorados, como a viscosidade e densidade específica que se encontram fora dos valores desejados, o que deverá ser feito com a destilação dos produtos e até a hidrogenação, conforme já mencionado.

De acordo com a identificação por CG-MS (Figura 36) percebe-se que o bio-óleo do sabão puro apresenta maior quantidade de compostos compatíveis com a faixa do diesel (50% dos hidrocarbonetos totais), e pela Tabela 8 percebe-se que a viscosidade cinemática desse produto está dentro da faixa do diesel fóssil, o que confere a este produto uma grande possibilidade de ser utilizado como diesel verde. Por outro lado, o bio-óleo obtido da pirólise do óleo puro apresenta viscosidade bem maior do que a do diesel, o que pode ser justificado pela quantidade de oxigenados presentes nesse produto, o que aumenta as interações entre as moléculas do combustível tornando-os mais difícil de escoar e à presença de ácidos graxos

que provavelmente não foram craqueados [65]. O bio-óleo do sabão catalisado apresenta valor de viscosidade pouco maior que a do diesel, mas a maioria dos compostos obtidos nesse produto estão na faixa de carbono do querosene e da gasolina, aos quais não foram encontrados valores padrões para viscosidade a esta temperatura.

Considerando o exposto, os resultados obtidos neste estudo são bastante promissores pois envolvem processos de baixo custo e de investimentos menores que os usados na hidrodesoxigenação - rota HEFA.

## 6.6. Caracterização dos resíduos sólidos

### 6.6.1. Análise elementar (C,H,N ) e FTIR-ATR dos biocarvões

Os biocarvões podem ser também produtos de interesse industrial já que representam cerca de 10% do rendimentos dos processos de pirólise deste trabalho. A análise elementar dos bio-carvões mostrou o percentual em massa de carbono, hidrogênio presentes na amostra A Tabela representa os percentuais de carbono e hidrogênio encontrados nas amostras dos bio-carvões com e sem catalisador de fosfato de nióbio.

**Tabela 11.** Análise elementar para os resíduos.

<b>Amostras</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Hidrogênio (%)</b>	<b>Nitrogênio (%)</b>	<b>Oxigênio + cinzas (%)</b>	<b>H/C</b>
<b>Resíduo puro</b>	12,82	0,58	0,60	86	0,54
<b>Resíduo Nb</b>	10,26	0,29	0,69	88	0,34

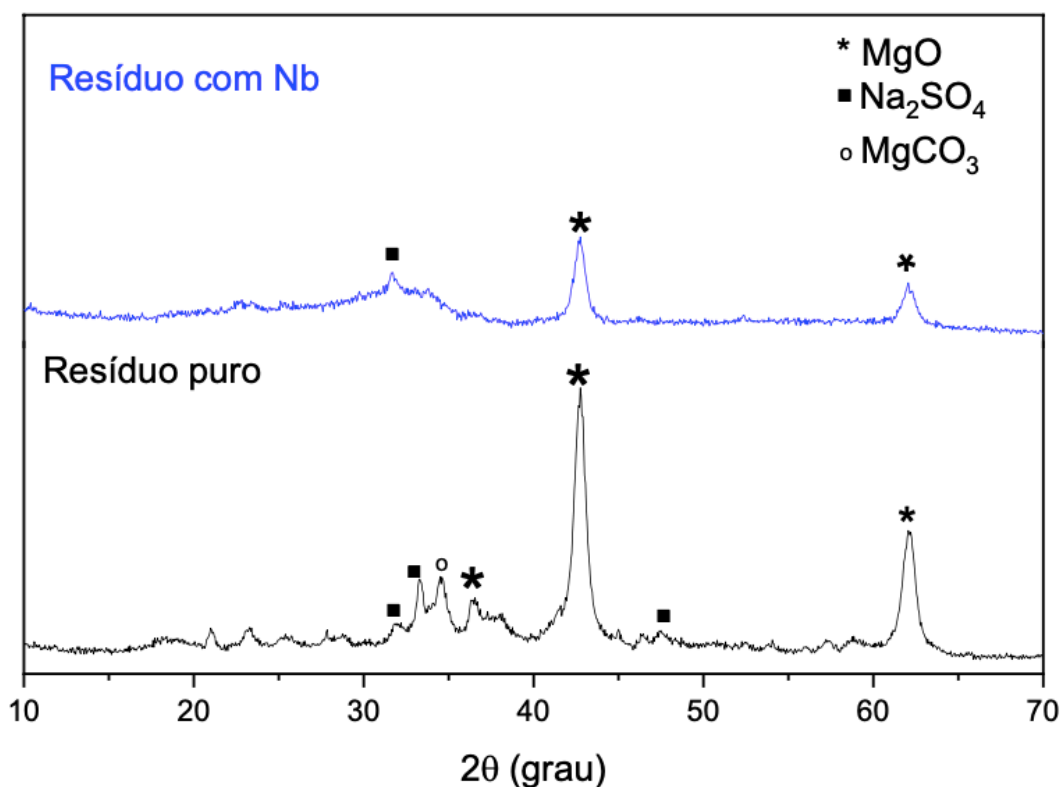
Percebe-se que em ambos, há uma quantidade relativamente pequena em massa de carbono e de hidrogênio. Dessa forma percebe-se que esses resíduos são misturas de carvões e óxidos dos metais utilizados nos sabões. Por diferença os valores de oxigênio e compostos inorgânicos/cinzas são bastante elevados e correspondem a 86% e 88 %, conforme Tabela 10. Estes dados estão coerentes com o esperado já que o material de partida não possui compostos aromáticos que são precursores dos carvões, e ainda, os dados cromatográficos também indicaram a predominância de hidrocarbonetos, não havendo formação de aromáticos em grande extensão nas pirólises. Além disso, o magnésio usado,

bem como o  $\text{NbOPO}_4$  geram provavelmente óxidos quando queimados, esses foram identificados através da difração de raios-X.

O valor da razão H/C, que se refere à parte carbônica, apresentou valores mais baixos quando se usou o  $\text{NbOPO}_4$ , o que caracteriza que este carvão é mais aromático e conseqüentemente mais estável, conforme esperado devido às reações de craqueamento favorecidas pelo uso deste catalisador.

### 6.6.2. Difração de Raios-X

Os difratogramas mostrados na Figura 36 foram realizados do carvão do sabão com  $\text{NbOPO}_4$  e do carvão do sabão sem catalisador.



**Figura 36.** Difratograma dos bio-carvões obtidos como resíduos da pirólise do sabão de crambe e do sabão + catalisador.

Em ambos os difratogramas, percebem-se dois picos mais destacados, um de maior intensidade em  $43^\circ$  e outro de menor intensidade em  $62^\circ$ , esses picos são relacionados à formação de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), composto produzido nos carvões, uma vez que este

metal foi utilizado na síntese do sabão que foi pirolisado. Esses picos do MgO são confirmados na literatura, conforme trabalhos de Zhang, Uong Xing, que utilizou MgO como suporte catalítico e confirmado ainda pelos difratogramas de Raios-X desse composto realizados por Meng Kong, Qi Yang [74,75]. Outros compostos também foram identificados em menor proporção no resíduo puro, como carbonato de magnésio e sulfato de magnésio.

O resíduo do sabão sem catalisador apresenta maior grau de organização em sua estrutura, o que pode ser constatado em decorrência dos diversos picos presentes entre 20 e 40°. Por outro lado, o carvão com nióbio apresenta um perfil mais amorfo pela ausência de picos entre os mesmos valores de 20 a 40° e entre 45 e 60°. Essa característica pode estar relacionada à a grande quantidade de nióbio presente na amostra, pois o difratograma de Raios-X do fosfato de nióbio Figura 23 mostrou um perfil amorfo como já discutido.

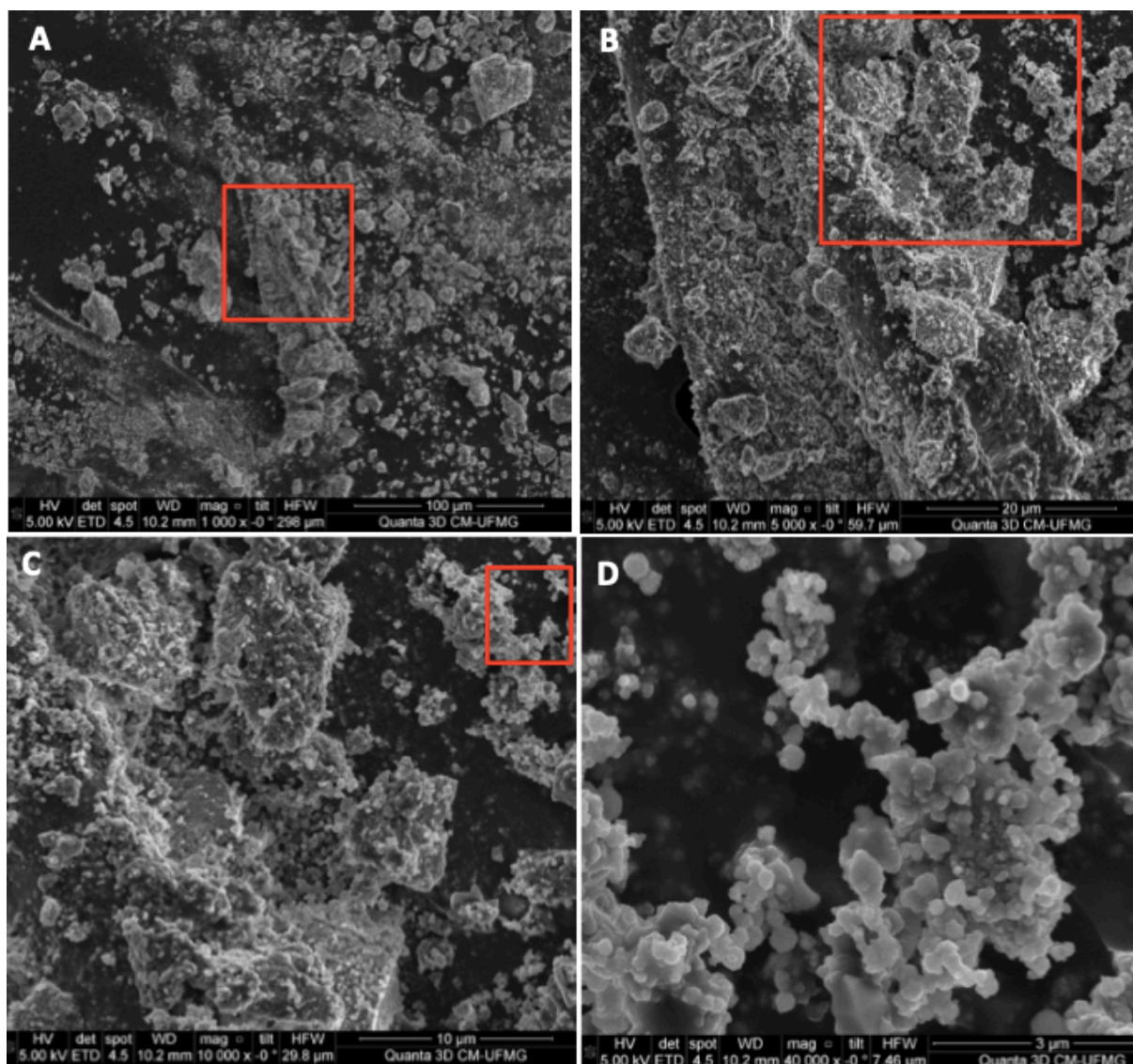
De acordo com os resultados obtidos constata-se que os sabões pirolisados a 550°C passam por reações não só de craqueamento e desoxigenação dos compostos orgânicos, mas também dos inorgânicos, gerando sólidos, conforme se segue:



Percebe-se que o carbonato de magnésio sintetizado, se decompõe a óxido de magnésio e gás carbônico, confirmando os dados já apresentados pelas curvas TG/DTG (Figura 21) com um pequeno evento em 650 °C desta forma os maiores picos encontrados são relacionados a este óxido metálico. Além disso, há a presença de sulfato de magnésio, e de sódio, indicando que no momento da preparação dos sabões, não houve a total remoção dos sais utilizados para a precipitação, assim como os formados durante o processo, uma vez que estes sais não se decompõem a temperatura de 550°C [76].

### **6.6.3 Microscopia eletrônica de varredura com detector de raios-X de energia dispersiva (MEV-EDS)**

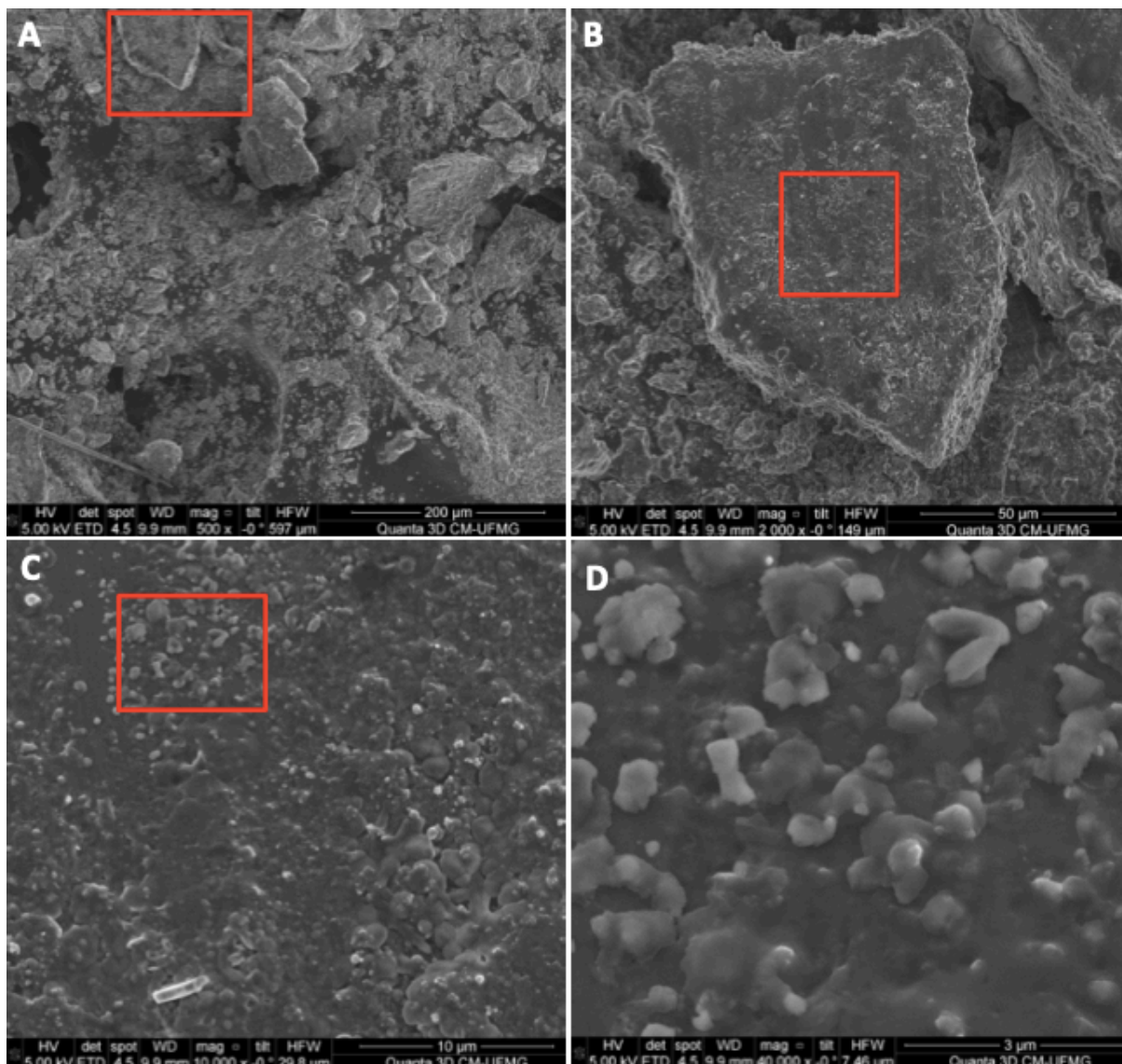
As imagens de MEV foram obtidas a partir dos sabões com e sem catalisador, como mostram as Figuras 38 e 39. Os mapas químicos de alguns elementos identificados nas mesmas amostras são expostos nas figuras 40 e 41.



**Figura 38-** Imagens obtidas por MEV para o carvão do sabão de magnésio com NbOPO<sub>4</sub>.

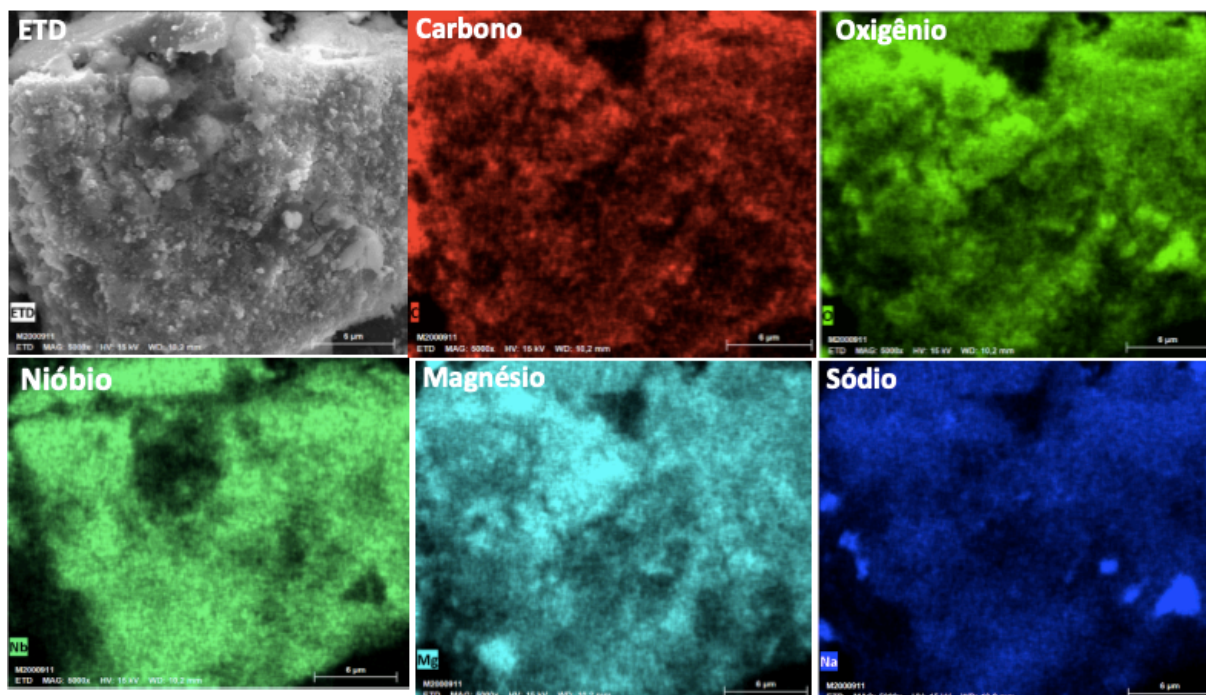
A partir das micrografias A e B é possível observar que os grãos estão recobertos com partículas menores. Além disso, observa-se que a superfície do carvão é bem irregular e heterogênea, confirmando assim o caráter amorfo já descrito pela análise de DXR do catalisador. A micrografia C apresenta a estrutura das partículas que recobrem os grãos, podendo ser associadas ao catalisador NbOPO<sub>4</sub>. As figuras A1 e A2 do anexo apresentam as imagens por MEV do fosfato de nióbio e sua morfologia, que é muito semelhante às partículas impregnadas nos grãos maiores da figura 38 D confirmando assim a presença do catalisador no carvão proveniente do sabão de magnésio pirolisado com NbOPO<sub>4</sub>.





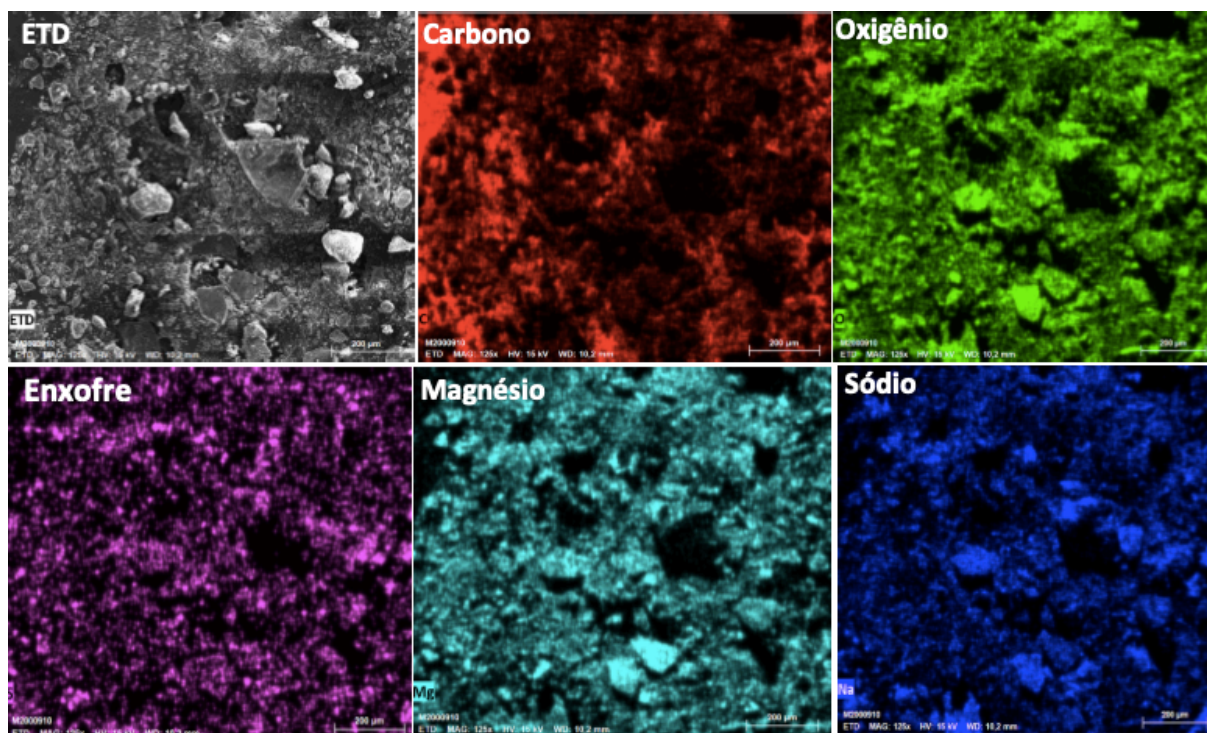
**Figura 39-** Imagens obtidas por MEV para o carvão do sabão de magnésio sem NbOPO<sub>4</sub>

Observam-se nas micrografias A e B, Fig. 39, superfícies mais homogêneas e planas em comparação aos carvões obtidos na presença do catalisador, o que prova que houve alterações morfológicas no bio-carvão produzido na presença de catalisador de nióbio. A ausência de partículas menores incrustadas na superfície do bio-carvão confirma a hipótese de que aquelas partículas eram do fosfato de nióbio. A micrografia D traz a confirmação do que foi observado na primeira.



**Figura 40** – Imagens obtidas por EDS para o carvão do sabão de magnésio com catalisador.

As imagens de EDS mostradas na figura 40 representam o mapa químico de alguns elementos presentes no carvão obtido a partir do sabão de magnésio com catalisador. Percebe-se a presença de grande quantidade de nióbio, o que era esperado, e confirmado de acordo com a imagem mostrada pelo MEV da figura 38. Confirma-se também a presença de magnésio que foi utilizado na troca iônica do sabão, mostrando que o sabão de sódio foi convertido para magnésio. No entanto, a presença de sódio no mapa, nos mostra que a troca iônica não foi completa, uma vez que ainda se encontra no resíduo da pirólise, principalmente porque em alguns pontos escuros na superfície com pouco magnésio se encontra bastante quantidade de sódio. Percebe-se também a presença de grande quantidade de carbono, pois se trata de carvão e, também, a presença de oxigênio que está presente na forma de óxidos, como mostrado nos resultados da difração de raio X e/ou de grupos funcionais superficiais do carvão. Certa quantidade de enxofre também foi encontrada no mapa químico como apresentado na figura A3 do anexo, sendo proveniente do sulfato de magnésio utilizado na troca iônica do sabão e que pode ser confirmado pela presença de sulfato de sódio identificado no raio x.



**Figura 41-** Imagens obtidas por EDX para o carvão do sabão de magnésio sem catalisador.

As discussões feitas para os mapas do sabão com catalisador são as mesmas, mas nestes não há a presença de nióbio. O enxofre foi acrescentado a essas imagens, pois na difração de raio x pode-se perceber a presença de sulfato de enxofre em ambas amostras de carvão, com e sem catalisador.

## 7. CONCLUSÕES

As pirólises do sabão de magnésio produzido a partir do óleo de crambe permitiram separar dois produtos principais, o bio-óleo (produto líquido) e o bio-carvão (produto sólido). Os processos apresentaram resultados bastante reprodutíveis em relação ao balanço de massa e ao perfil dos produtos obtidos em cada tipo de pirólise (catalisada e não catalisada).

De acordo com os resultados iniciais, variando-se temperatura, tempo de pirólise, vazão de  $N_2$  e tipos de condensadores utilizados, obtiveram-se os parâmetros ótimos para a produção dos produtos e sua caracterização. As condições ideais foram: temperatura de pirólise de 550 °C de 100 a 120 minutos de patamar, vazão de nitrogênio de 0,12 L.min<sup>-1</sup>, primeiro condensador reto e condensador adicional de serpentina. O maior rendimento obtido foi o da pirólise do óleo de crambe puro, com 62% m/m em bio-óleo e 2% m/m de resíduo sólido. Já a pirólise do sabão catalisado obteve rendimento entre 53 e 54% m/m em bio-óleo e de 6% m/m de resíduo sólido, enquanto que a pirólise do sabão não catalisado os rendimentos variaram entre 51 e 52% m/m em bio-óleo e resíduo sólido de 10 a 11% m/m. A redução dos resíduos sólidos da pirólise do sabão não catalisado para o catalisado indica a eficiência do catalisador no craqueamento dos compostos.

A pirólise do óleo de crambe puro, produziu uma quantidade de compostos oxigenados muito maior em relação aos hidrocarbonetos, o que torna inviável a sua utilização como combustível *drop-in*. Por outro lado, a pirólise do sabão catalisado com NbOPO<sub>4</sub>, apresenta resultados promissores, uma vez que reduz em 39% a quantidade de oxigenados produzidos pela pirólise do sabão sem catalisador e em 59% pela pirólise do óleo.

O baixo teor de oxigênio encontrado (23%) principalmente no bio-óleo do sabão catalisado e (38%) do bio-óleo do sabão não catalisado, comprova o elevado poder calorífico encontrado para as amostras e que pode ser comparado com os valores da resolução da ANP. Essa quantidade de oxigenados ainda pode ser reduzida em trabalhos futuros, visando a melhorar ainda mais a composição dos produtos com a finalidade de utilização como substituintes para diesel verde e bioquerosene. A utilização do catalisador acarretou em grande redução do teor de oxigênio e da razão O/C e um aumento de 19% em compostos parafínicos, aumentando a estabilidade termo-oxidativa do produto. Entretanto, a quantidade de olefinas ainda é alta em todos os produtos, o que faz ser necessária a realização de etapa adicional de hidrogenação para melhorar as propriedades físico-química dos produtos.

Os carvões obtidos no processo apresentaram baixos teores em carbono. A maior parte da composição dos resíduos é referentes aos óxidos metálicos formados durante as

pirólises. Estes óxidos foram identificados pelo DXR tendo em sua maioria óxidos de magnésio. Sais de carbonato de magnésio também foram encontrados, evidenciando assim que o metal ajuda nos mecanismos de descarboxilação dos resíduos dos ácidos graxos.

O bio-óleo do sabão pirolisado sem catalisador apresentou em sua constituição a maioria de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas similares ao diesel (50%) e querosene (33%). Já o bio-óleo do sabão catalisado, apresentou maior faixa de carbonos similares ao querosene (42%) e gasolina (32%), mostrando assim a eficiência do catalisador ( $\text{NbOPO}_4$ ) no craqueamento das cadeias em moléculas menores. Esses resultados se mostraram promissores e conclui-se que os bio-óleos produzidos através da pirólise catalítica apresentam grande potencial para utilização em blendas para esses usados nas comparações.

## 8. SUGESTOES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Para complementar os estudos deste trabalho, ficam as seguintes sugestões de complementação:

- Estudar a pirólise de sabões com outros metais e na produção dos sabões, utilizar sais sem a presença de enxofre;
- Fazer um upgrade dos bio-óleos visando a redução das olefinas, fazendo por exemplo uma hidrogenação;
- Fazer a destilação simulada dos bio-óleos para a separação das frações e retirada dos compostos oxigenados restantes;
- Estudar a composição dos produtos não condensáveis da pirólise através da técnica de cromatografia gasosa

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Flores RA, Urquiaga S, Alves BJR, Collier LS, Boddey RM. Yield and quality of elephant grass biomass produced in the cerrados region for bioenergy. *Eng Agric.* 2012;32(5):831–9.
2. Demirbas A, Arin G. An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources.* 2002;24(5):471–82.
3. Stedile T, Ender L, Meier HF, Simionatto EL, Wiggers VR. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;50:92–108.
4. Aysu T, Durak H, Güner S, Bengü AŞ, Esim N. Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization. *Bioresour Technol.* 2016;205:7–14.
5. Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol.* 2007;98(12):2351–68.
6. Balat M. An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff.* 2011;33(7):674–89.
7. Jhon Jairo Melchor Moncada. Pirólise Dos Sabões Derivados Dos Óleos Da Polpa Da Macaúba E De Crambe Para a Obtenção De Bio-Óleo. 2016;
8. Scaldaferrri CA, Pasa VMD. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chem Eng J.* 2019;370(November 2018):98–109.
9. Brandão ST, Pontes LAM, Fr??ty R, Da Graça C. Da Rocha M, Padilha JF, Borges LEP, et al. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: Alternative processes to transesterification. *J Braz Chem Soc.* 2011;22(7):1206–20.
10. Lappi HE, Alén RJ. Pyrolysis of crude tall oil-derived products. *BioResources.* 2011;6(4):5121–38.
11. Prado CMR, Antoniosi Filho NR. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J Anal*

- Appl Pyrolysis. 2009;86(2):338–47.
12. De N, Aquino P, Melo E. Universidade Federal De Uberlândia O Nióbio No Brasil. 2017;
  13. Scaldaferrri CA. Síntese de bio-Hidrocarbonetos via caálise heterogênea para a produção de Bio QAV e diesel verde. UFMG; 2019.
  14. Colodetti TV, Martins LD, Rodrigues WN, Brinate SVB, Tomaz MA. Crambe: aspectos gerais da produção agrícola. Enciclopédia Biosf. 2012;8:258–69.
  15. Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. Prog Energy Combust Sci. 2010;36(3):364–73.
  16. Uzoejinwa BB, He X, Wang S, El-Fatah Abomohra A, Hu Y, Wang Q. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. Energy Convers Manag. 2018;163(December 2017):468–92.
  17. Richard D. O. Fundação MS para pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias, Crambe. 2015.
  18. Souza FP de. PRODUÇÃO DE BIODIESEL, DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA. 2016;
  19. Couzin R. IPCC- relatório do Painel Internacional de mudanças climáticas. Traditio Legis Anat an Image. 2019;46–54.
  20. Asadieraghi M, Ashri Wan Daud WM, Abbas HF. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: A review. RSC Adv. 2015;5(28):22234–55.
  21. AIE. Key World Energy Statistics 2016. 2016;
  22. AMBEIENTE., M. DO MEIO. ACORDO DE PARIS- CONVENÇÃO QUADRO DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE CLIMA. p. <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-u>.
  23. EPE (empresa de pesquisa energética). 2018.
  24. Vigouroux RZ. PYROLYSIS OF BIOMASS • Rapid Pyrolysis at High Temperature • Slow Pyrolysis for Active Carbon Preparation. 2001;(November):113.



25. SERRANO-RUIZ, J.C., PINEDA, A., BALU, A.M., LUQUE, R., CAMPELO, J.M., ROMERO, A.A., RAMOS-FERNÁNDEZ, J.M. 2012. Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels. 2012;Catalysis:162-168.
26. Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. Prog Energy Combust Sci. 2005;31(5-6):466-87.
27. L.R. R. Synthetics, mineral oils, and Bio-based lubricants,. 2nd ed. New York: CRC press Taylor & Francis group; 2013.
28. Solomons TWG, Fryhle CB. Química Orgânica Volume 1. 9 edição. 2009. 71-81 p.
29. Janampelli S, Darbha S. Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils and Fatty Acids over Different Group VIII Metal Catalysts for Producing Biofuels. Catal Surv from Asia. 2019;23(2):90-101.
30. Onorevoli B. Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias primas oleaginosas : óleo vegetal , ésteres metílicos e bio-óleo. 2012;132.
31. Fréty R, Pacheco JGA, Santos MR, Padilha JF, Azevedo AF, Brandão ST, et al. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. J Anal Appl Pyrolysis. 2014;109:56-64.
32. Shirazi, Yaser; Viamajala, Sridhar; Varanasi S. High-yield production of fuels and petro- and oleo-chemical precursors from vegetable oils and other liquid feedstocks in a continuous-flow pyrolysis reactor with or without catalysts. Univ Toledo, Toledo, OH (United States). 2019;
33. Jahirul MI, Rasul MG, Chowdhury AA, Ashwath N. Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. Energies. 2012;5(12):4952-5001.
34. Pandey A. Handbook of plant-based biofuels. Vol. 5, Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2011. 347-349 p.
35. Maher KD, Kirkwood KM, Gray MR, Bressler DC. Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid. Ind Eng Chem Res. 2008;47(15):5328-36.
36. M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, N. Ashwath. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review, Energies. 5 4952-5001. —A Technol Rev Energies. 2012;

37. Bu Q, Lei H, Wang L, Yadavalli G, Wei Y, Zhang X, et al. Biofuel production from catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir pellets over ferrum-modified activated carbon catalyst. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2015;112:74–9.
38. Lappi H, Alén R. Production of vegetable oil-based biofuels-Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2009;86(2):274–80.
39. Miranda M.M. I. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO- ÓLEO OBTIDO PELA PIRÓLISE DO SABÃO DE. 2016.
40. Housecroft CE, Sharpe AG. *Inorganic Chemistry, Third Edition*. 2008;1098.
41. Dias FRF, Ferreira VF, Cunha AC. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. *Rev Virtual Quim*. 2012;4(6):840–71.
42. Kordulis C, Bourikas K, Gousi M, Kordouli E, Lycourghiotis A. Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: A critical review. Vol. 181, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V.; 2016. 156–196 p.
43. Ong YK, Bhatia S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy*. 2010;35(1):111–9.
44. Zhou L, Yang H, Wu H, Wang M, Cheng D. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Fuel Process Technol* [Internet]. 2013;106:385–91. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.003>
45. Khoa T, Casazza AA, Perego P, Capranica P, Busca G. Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels : Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths. *Fuel Process Technol*. 2015;140:119–24.
46. Hafriz RSRM, Salmiaton A, Yunus R, Taufiq-Yap YH. Green Biofuel Production via Catalytic Pyrolysis of Waste Cooking Oil using Malaysian Dolomite Catalyst. *Bull Chem React Eng & Catal*. 2018;13(3):489–501.
47. Ziolek M, Sobczak I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catal Today*. 2017;285:211–25.
48. Scaldaferri CA, Pasa VMD. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst.

- Fuel. 2019;245(February):458–66.
49. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Métodos físicos-químicos para análise Aliment. 2008;1–1020.
  50. instituto Adolfo Lutz. Instituto Adolfo Lutz, Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análises de alimentos., 3 edição V, São Paulo, 1985. 1985.
  51. Satyarathi JK, Srinivas D, Ratnasamy P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2011;391(1–2):427–35.
  52. Eder K. Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters. Vol. 671, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications.* 1995. p. 113–31.
  53. Harwood J. Gas chromatography and lipids: A practical guide: Vol. 28, *Phytochemistry.* 1989. 3251–3252 p.
  54. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE CB. *Química Orgânica Volume 1.* 9 edição. 2009.
  55. de Sousa Pereira F. PRODUÇÃO DE BIODIESEL, DIESEL VERDE E BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA. Tese doutorado. 2016;
  56. Rawia Nasri, Saïda Fatma Che´rif MFZAD. b-Nb9VO25. *Acta Crystallogr Sect EStructure ReportsOnline.* 2014;
  57. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica.* 8 edição. 2006.
  58. Lalas S, Gortzi O, Athanasiadis V, Dourtoglou E, Dourtoglou V. Full characterisation of *Crambe abyssinica* Hochst. seed oil. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc.* 2012;89(12):2253–8.
  59. Silva DS, Marsiglia WIM., Freire VA. Análise de acidez e índice de peróxido do óleo de soja utilizado em frituras. *Congr Nac Pesqui e Ensino em Ciências.* 2016;1–7.
  60. Sousa FP, Luciano MA, Pasa VMD. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). *Fuel Process Technol.* 2013;109:133–40.
  61. Silverstein RM, Webster FX. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* sixth Edit. 1998. 71–109 p.

62. Chen D, Liu D, Zhang H, Chen Y, Li Q. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. *Fuel*. 2015;148:79–86.
63. Garcia JU, Dos Santos HI, Fialho AP, Garro FLT, Antoniosi Filho NR, Leles MIG. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. *Eclet Quim*. 2004;29(2):41–6.
64. Carniti P, Gervasini A, Bossola F, Dal Santo V. Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. *Appl Catal B Environ*. 2016;193:93–102.
65. ANP. ANP. Resolução ANP N° 37, de 1°.12.2009-DOU 2.12.2009. 2009.
66. ANP. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br).
67. ANP. [www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao](http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao). 23 janeiro 2020. 2020.
68. Da BE, Mistura B, Com DED, Algodão BDE, Paulo J, Santos AGD, et al. CNPq, ANP e CAPES pelo apoio financeiro. 2010;13–7.
69. Leonardo RS, Murta Valle ML, Dweck J. Evaluation of different aging procedures on biodiesel thermal degradation process. *J Therm Anal Calorim*. 2017;130(1):541–7.
70. Knothe G. “Designer” biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy and Fuels*. 2008;22(2):1358–64.
71. Mariane Dalpasquale, Mauro C. Lopes FJA. Análise Térmica Aplicada na Determinação da Energia de Ativação. *Orbital Electron J Chem*. 2013;5.
72. Hermida L, Abdullah AZ, Mohamed AR. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;42:1223–33.
73. Seames W, Luo Y, Ahmed I, Aulich T, Kubátová A, Št’ávoová J, et al. The thermal cracking of canola and soybean methyl esters: Improvement of cold flow properties. *Biomass and Bioenergy*. 2010;34(7):939–46.
74. Zhang YX, Jia Y. Synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes using porous MgO nanowire supported iron oxide as catalyst. *Mater Lett*. 2013;107:46–9.
75. Kong M, Yang Q, Fei J, Zheng X. Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon

dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(18):13355–64.

76. G. Wulfsberg. *Inorganic chemistry*, University science books, California,. 2000.

## 10. ANEXO

Tabela 11. Principais hidrocarbonetos identificados nos bio-óleos das pirólises do sabão sem catalisador (BOSP) e com catalisador (BOSNb).

Tempo de retenção	Área bosp	Área bosnb	Classe	Nome	Formula molecular	Massa molecular
12.830	0,03	0,03	alceno	2-metil-2-buteno	C5H10	70
14.883	0,00	0,68	ciclono	Ciclopenteno	C5H8	68
16.263	0,38	0,32	alceno	1-hexeno	C6H12	84
16.782	0,29	0,18	alceno	Hexano	C6H12	84
19.650	0,16	0,00	ciclono	4-metilciclopenteno	C6H10	82
19.673	0,00	0,16	alceno	(Z)- 1,4-Hexadieno	C6H10	82
21.457	0,14	0,15	ciclono	ciclohexeno	C6H10	82
22.072	1,56	1,37	alceno	Hepteno	C7H14	98
22.858	1,03	0,83	alceno	Heptano	C7H16	100
23.844	0,04	0,05	alceno	2-Hepteno	C7H14	98
24.229	0,27	0,04	alceno	2-Heptino	C7H12	96
27.374	0,15	0,00	alceno	Tolueno	C7H8	92
28.651	0,19	0,00	alceno	1-Hepten-6-ino	C7H10	94
29.623	1,64	1,78	alceno	Octeno	C8H16	112
30.513	1,49	2,50	alceno	Octano	C8H18	114
34.180	0,14	0,18	alceno	3-Octino	C8H14	110
34.878	0,81	0,16	alceno	cicloalceno	C8H10	106
35.549	0,13	0,00	alceno	1,5-Decadieno	C10H14	134
35.992	0,00	0,07	alceno	3,5-Octadieno	C8H14	110
36.000	0,06	1,78	ciclano	cicloalceno	C8H14	110

TEMPO DE RETENÇÃO	Área BOSP	Área BOSNB	Classe	Nome	Formula molecular	Massa molecular
36.682	0,20	0,20	alceno	1,8-Nonadieno	C9H16	124
37.537	2,50	2,37	alceno	Noneno	C9H18	126
38.402	1,50	2,67	alcano	Nonano	C9H20	128
39.298	0,11	0,15	alceno	4-Noneno	C9H18	126
40.320	0,05	0,06	alceno	7-methyl-3,4-Octadieno	C9H16	124
41.040	0,25	0,76	ciclano	1-metil-3-(1-metiletil)-Ciclopentano	C9H18	126
41.968	0,15	0,00	alcino	2-metil-3-Octino	C9H16	124
41.989	0,00	0,55	ciclano	2-metilpropeno-Ciclopentano	C9H16	124
42.967	0,23	0,00	ciclano	3-metil-Cicloocteno	C9 H16	124
44.252	0,14	0,15	alceno	1,9-Decadieno	C10H18	138
45.031	2,42	2,86	alceno	Deceno	C10H20	140
45.415	0,11	0,00	alceno	trans-5-Deceno	C10H20	140
45.826	0,61	1,86	alcano	Decano	C10H22	142
47.123	0,20	1,32	ciclano	Ciclodéceno	C10H18	138
49.134	0,67	0,80	ciclano	ciclano	C10H18	138
50.132	0,37	0,80	ciclano	cicloalcano	C10H18	138
51.946	0,00	2,89	alcano	Octil-Ciclopropano	C11H22	154
51.950	2,48	0,00	alceno	Undeceno	C11H22	154
52.765	0,00	3,60	alceno	E-2-Undeceno	C11H22	154
52.784	5,18	0,00	alceno	cis-2-Undeceno	C11H22	154
53.887	0,32	1,30	alceno	E-1,4-Undecadiene	C11H20	152
54.745	0,78	0,00	alceno	Z-1,6,11-Dodecatriene	C12H20	164
55.441	0,21	0,00	alcino	Dodecino	C12H22	166

TEMPO DE RETENÇÃO	Área BOSP	Área BOSNB	Classe	Nome	Formula molecular	Massa molecular
55.817	0,43	0,00	alceno	Dihidromirceno	C10H18	138
55.827	0,45	0,25	alceno	3,7-Dimetil-1,6-octadieno	C10H18	138
56.098	0,13	0,00	alcino	1,11-Dodecadiino	C12H18	162
58.294	1,36	1,84	alceno	1-Dodeceno	C12H24	168
59.707	0,76	0,31	alceno	Z-6-Dodeceno	C12H24	168
60.087	0,94	0,00	alceno	E-1,8-Dodecadieno	C12H22	166
60.089	0,10	0,53	ciclono	Ciclododeceno	C12H22	166
60.778	0,25	0,22	alcino	3-Dodecino	C12H22	166
62.099	0,32	0,43	ciclano	1,3-di(1-propenil)-ciclopentano	C11H18	150
64.186	1,38	1,82	alceno	Z-6-Trideceno	C13H26	182
69.260	1,52	1,91	alceno	E-3-Tetradeceno	C14H28	196
69.718	0,85	1,30	alcano	2,6,10-trimetil-Dodecano	C15H32	212
71.451	0,16	0,00	alcino	3-Hexadecino	C16H30	222
71.460	0,00	0,14	ciclono	n-Octilideno ciclohexano	C14H26	194
72.882	0,20	0,60	alcino	Hexadecino	C16H30	222
73.474	1,08	0,00	alceno	(Z)-7-Hexadeceno	C16H32	224
73.478	0,96	1,45	alceno	Pentadeceno	C15H30	210
73.852	1,33	2,19	alcano	2,6,10-trimetil-Dodecano	C15H32	212
75.067	0,24	0,00	ciclono	ciclono	C16H28	220
76.083	0,33	0,58	ciclono	1,3-diciclohexilpropeno	C15H26	206



TEMPO DE RETENÇÃO	Área BOSP	Área BOSNB	Classe	Nome	Formula molecular	Massa molecular
76.418	0,00	1,21	alceno	9Z-1,9-Tetradecadieno	C14H26	194
76.653	0,30	0,43	alcino	Octadecino	C18H34	250
76.956	1,87	0,93	alceno	E-5-Octadeceno	C18H36	252
76.961	0,50	1,40	alceno	Hexadeceno	C16H32	224
77.253	0,00	1,37	alcano	3,7,9-trimetil-Dodecano	C15H32	212
79.429	1,22	5,53	alceno	1,19-Eicosadieno	C20H38	278
79.690	2,61	0,00	alceno	9E-9-Nonadeceno	C19H38	266
79.705	0,78	1,39	alceno	8-Heptadeceno	C17H34	268
79.916	0,72	0,96	ciclano	Ciclohexadecano	C16H32	224
82.482	0,65	2,59	ciclano	Octil-ciclodecano	C18H36	252
82.752	0,00	1,73	ciclano	Ciclohexadecano	C16H32	224
82.993	0,12	1,01	ciclano	Ciclano	C21H36	288
85.393	2,70	2,38	alceno	10E-10-Henicoseno	C21H42	294
85.706	0,77	2,54	alceno	4-Nonadeceno	C19H38	266
85.952	0,96	2,09	alcano	Nonadecano	C19H40	268
87.880	0,57	0,00	alceno	9-Eicoseno	C20H40	280
88.234	5,95	3,49	alceno	1,15-Eicosadieno	C20H38	278
88.952	1,53	0,00	alceno	Docoseno	C22H44	308
88.971	0,00	1,07	alceno	Nonadeceno	C19H38	266
89.227	1,06	0,00	alceno	Hexacoseno	C26H52	364
92.277	0,00	0,98	alcano	10-Henicosano	C21H42	294

Tabela 12. Principais compostos oxigenados identificados na pirólise dos sabões sem catalisador (BOSP) e com catalisador (BOSNb)

Tempo de retenção	% área bosp	% área bosnb	Classe	Nome	Fórmula molecular	Massa molecular
36.168	0,65	0,00	cetona	2-Heptanona	C7H14O	114
41.033	0,00	0,23	cetona	2-metil-Cicloheptanona	C8H14O	126
43.829	0,54	0,22	cetona	2-Octanona	C8H16O	128
46.673	0,32	1,80	aldeído	E-6-Nonenal	C9H16O	140
48.518	0,32	0,15	aldeído	cis-7-decenal	C10H18O	154
50.947	0,46	0,38	cetona	2-Nonanona	C9 H18 O	142
53.123	0,00	0,17	aldeído	10-Undecenal	C11H20O	168
55.455	0,00	0,42	álcool	2-Decinol	C10H18O	154
57.468	0,00	0,39	cetona	6-Dodecanona	C12H18O	178
57.474	0,60	0,00	cetona	2-Decanona	C10H20O	156
58.967	0,00	1,80	cetona	2-etil-decanona	C12H26O	186
61.809	0,42	0,00	éter	7-octenil-oxirane	C10H18O 2	170
62.101	0,00	0,58	álcool	cis-4-Decenol	C10H20O	156
62.383	0,48	0,00	cetona	éster	C10H16O 2	168
63.512	0,59	0,53	cetona	2-metil-10-undecenona	C12H22O	182
64.770	1,20	0,00	álcool	2-butil-Octanol	C12H26O	186
65.467	0,24	0,17	aldeído	Z-7-Tetradecenal	C14H26O	210
65.815	0,36	0,00	cetona	decahidro-3-metilciclopentacicloocten-2-ona	C12H20O	180
66.942	0,22	0,00	éter	1,2-epoxi-Ciclododecano	C12H22O	182
67.498	0,65	0,00	álcool	E-7-Tetradecenol	C14H28O	212
69.720	0,00	0,90	álcool	2-Hexil-octanol	C14H30O	214
73.250	0,54	0,53	cetona	Ciclopentadecanona	C15H28O	224

TEMPO DE RETENÇÃO	% área BOSP	% área BOSNb	Classe	Nome	Fórmula molecular	Massa molecular
75.600	0,34	0,46	aldeído	13-Tetradecenal	C14H26O	210
77.249	0,91	0,00	álcool	2-Hexil-decanol	C16H34O	242
78.806	0,00	0,17	aldeído	14-metil-Z-8-Hexadecenal	C17H32O	252
78.818	0,18	0,00	aldeído	14-etil-z-8-pentadecenal	C17H32O	252
80.465	0,50	0,80	aldeído	cis-9-Octadecenal	C18H34O	266
80.467	0,00	0,37	aldeído	14-metil-Z-8-Hexadecenal	C17H32O	252
82.160	0,58	0,57	álcool	E-9-Octadecenol	C18H36O	268
83.417	0,31	0,32	aldeído	Z-9-Hexadecenal	C16H30O	238
84.671	0,19	0,00	aldeído	E-9-Octadecenal	C18H34O	266
85.070	1,42	0,00	álcool	Ciclopentadecanol	C15H30O	226
85.695	2,06	0,00	álcool	2-Nonadecanol	C19H40O	284
85.960	1,53	3,30	álcool	2-hexil-Decanol	C16H34O	242
86.544	0,21	0,00	éster	acetato de Z,Z-4,16-Octadecadienol	C20H36O 2	308
87.851	0,00	0,58	álcool	Z,Z-3,13-Octadecadienol	C18H34O	266
89.240	0,00	1,45	aldeído	Hexadecanal	C16H32O	240
92.109	17,14	1,15	aldeído	Octadecanal	C18H36O	268
92.744	1,58	0,00	alcool	Eicosanol	C20H42O	298
93.427	2,45	0,45	cetona	Z-9-Octadecenona	C18H34O	266
97.174	0,00	0,71	aldeído	11-Octadecenal	C18H34O	266
103.039	0,00	1,20	cetona	Ciclohexadecanona	C16H30O	238
116.560	0,00	2,02	cetona	Ciclopentadecanona	C15H28O	224
118.725	0,00	2,05	cetona	2-Nonacosanona	C29H58O	422

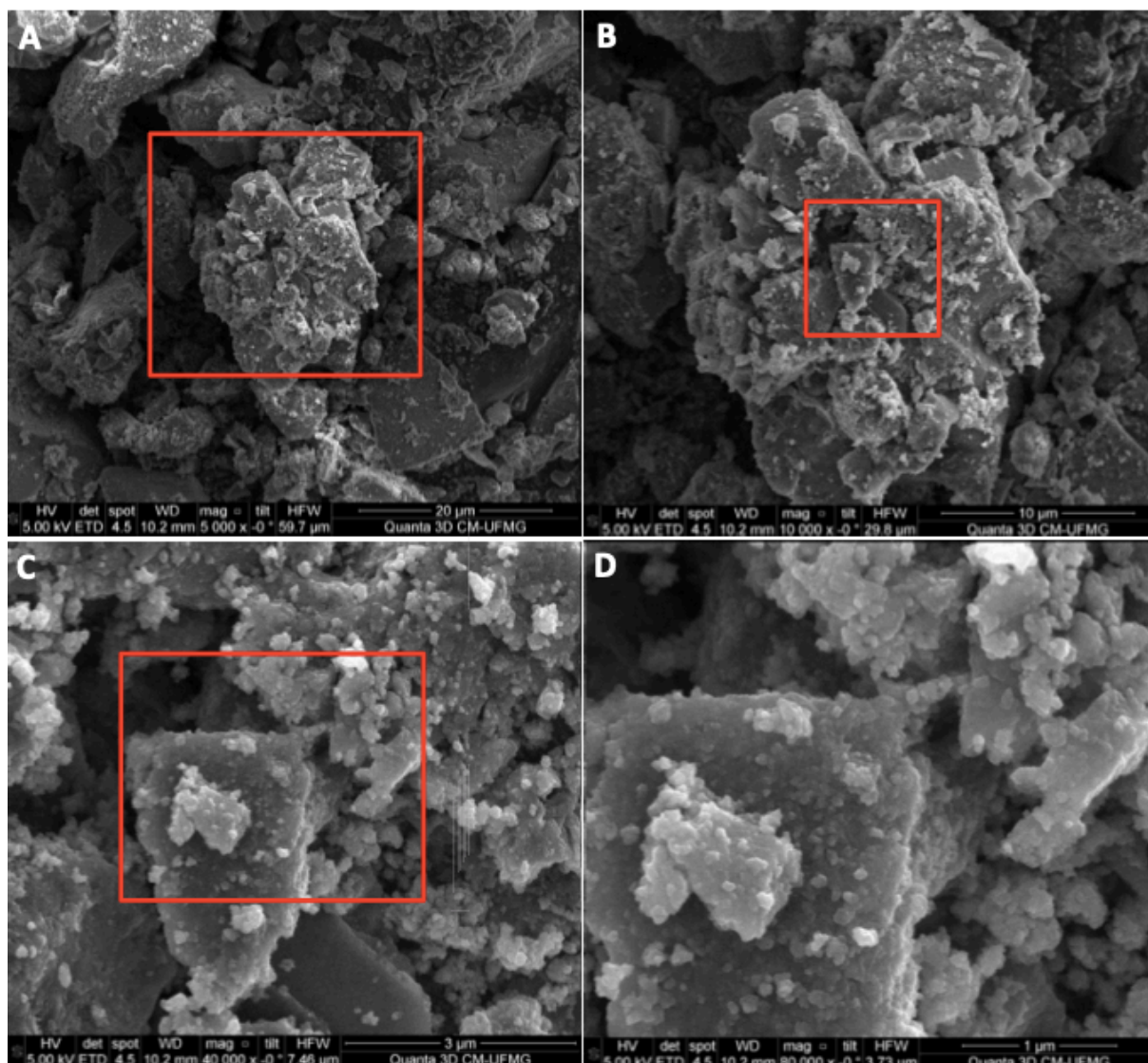
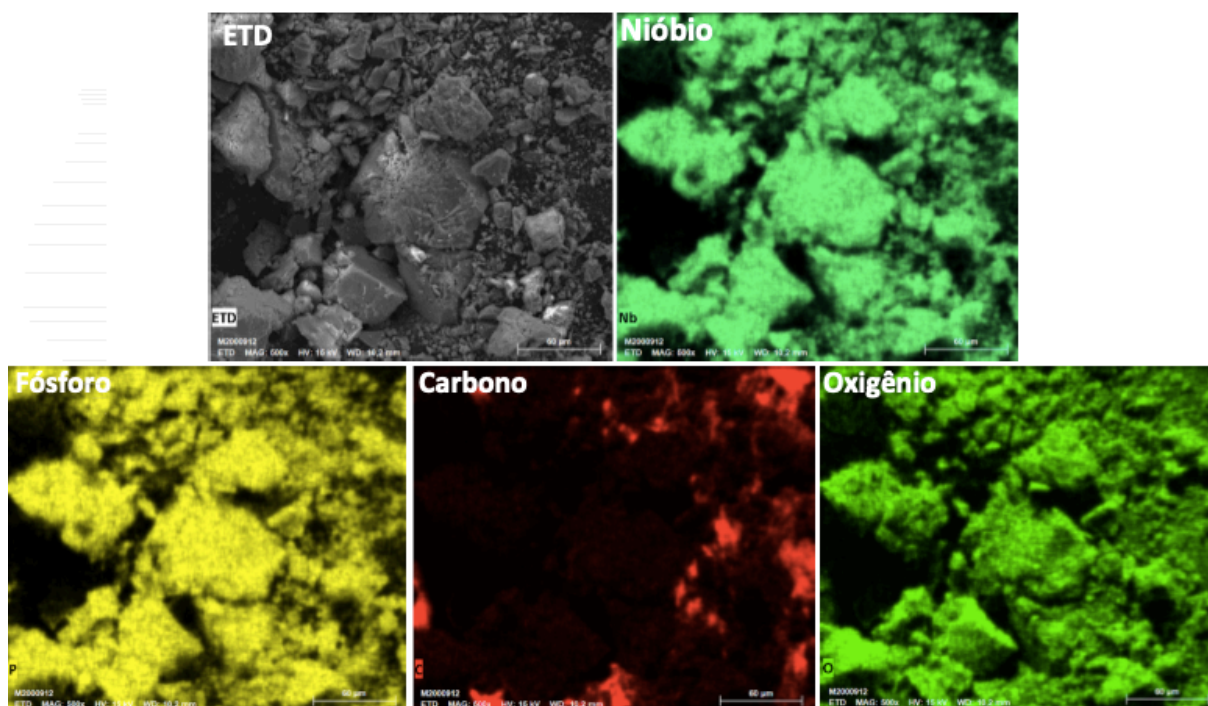
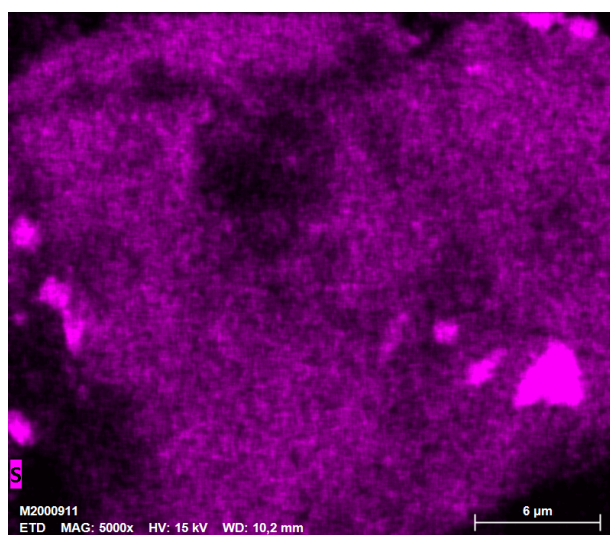


Figura A1- Imagens obtidas por MEV para o catalisador  $\text{NbOPO}_4$



**Figura A2-** Imagens obtidas por EDX para catalisador de fosfato de nióbio  $\text{NbOPO}_4$



**Figura A3-** Imagem obtida por EDX para o sabão de crambe com catalisador, mapa químico do enxofre.