

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG
Instituto de Ciências Exatas – ICEX
Departamento de Química

Vivian Andrade Luciano

**UTILIZAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE FERRO E
FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO PARA A
OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**Belo Horizonte
2023**

UFMG/ICEX/DQ. 1.535

T.700

Vivian Andrade Luciano

**UTILIZAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE FERRO E FONTES
ALTERNATIVAS DE CARBONO PARA A OBTENÇÃO DE BIOCMBUSTÍVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito Parcial à obtenção do título de Doutor(a) Em Química.

Orientador: Prof^a Dr^a Ana Paula de Carvalho
Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves
Rosmaninho

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

L937u Luciano, Vivian Andrade.
2023 Utilização de rejeitos da mineração de ferro e fontes alternativas de carbono para a
T obtenção de biocombustíveis [manuscrito] / Vivian Andrade Luciano. 2023.
128 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientador: Marcelo Gonçalves Rosmaninho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 109-118.
Apêndices: f. 119-128.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Resíduos – Ferro – Minas e mineração – Teses. 3. Carbono – Teses. 4. Óxidos de ferro – Teses. 5. Biocombustíveis – Teses. 6. Óleos e gorduras – Teses. 7. Hidrocarbonetos – Teses. 8. Hidrogênio – Teses. 9. Resíduos – Reaproveitamento – Teses. 10. Craqueamento – Teses. 11. Sílica – Teses. 12. Viabilidade econômica – Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora. II. Rosmaninho, Marcelo Gonçalves, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Utilização de Rejeitos da Mineração de Ferro e Fontes Alternativas de Carbono para a Obtenção de Biocombustíveis"****Vivian Andrade Luciano**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMGProf. Marcelo Gonçalves Rosmaninho - Coorientador
UFOPProfa. Renata Pereira Lopes Moreira
UFVProfa. Sara Silveira Vieira
UFFProf. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMGProfa. Camila Nunes Costa Corgozinho
UFMG

Belo Horizonte, 31 de março de 2023.

Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Sara Silveira Vieira, Usuária Externa**, em 31/03/2023, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 31/03/2023, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Rosmaninho, Usuário Externo**, em 31/03/2023, às 21:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 03/04/2023, às 09:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Nunes Costa Corgozinho, Professora do Magistério Superior**, em 05/04/2023, às 08:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2187719** e o código CRC **D0787F95**.

Referência: Processo nº 23072.218326/2023-48

SEI nº 2187719

Dedico esse trabalho aos meus pais e toda minha família.

Com muito amor e carinho!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, é Ele quem me deu forças e sabedoria pra conseguir finalizar esse trabalho e passar por todas as batalhas da vida. E por eu ter chegado até aqui.

Aos meus pais Roberto e Vânia, que desde sempre não mediram esforços para me ajudar e sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas, mesmo estando longe de casa. À minha irmã Vanessa, que além de irmã é minha amiga, e que sempre me deu suporte em tudo que eu precisei. Ao meu sobrinho Vinícius, por todo amor e carinho, mesmo eu não sendo presente em sua vida quanto gostaria.

À minha orientadora Ana Paula, pela dedicação, amizade, ensinamentos durante todos esses anos, e por ter sido tão paciente e compreensiva em minha ausência no último ano, além de ter me ajudado a finalizar esse trabalho da melhor maneira possível.

Ao meu coorientador Marcelo, também pela paciência, ensinamentos e por ter me ajudado tanto durante todos esses anos.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Rubens, Rayane, Ana Luísa, Carol, Michelle, que fizeram meus dias serem mais leves e felizes durante todo esse tempo no laboratório. Um agradecimento especial à Paula e o Fabiano, que me ajudaram tanto nesse projeto, sem eles seria muito mais difícil. A todos do Grutam que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho acontecesse. Muito passaram pelo laboratório ao longo desses anos e todos de alguma forma me ajudaram. Abraço especial para a Sara, Tati, Ingrid, Tayline e Deise.

Aos meus amigos de Itabira, que mesmo de longe sempre me apoiaram. Em especial à Liliane, Bruna e Ana Tereza, que são minhas amigas desde criança e sempre torceram pelo meu sucesso em todas as áreas da minha vida, principalmente no profissional.

Aos meus amigos de Viçosa, que são pessoas que vou levar para o resto da vida, em especial, a Junielly, Nathália, Jean, Carlim, Marina, Will e Monize.

Ao meu amigo Ricardo que foi um presente que a UFMG me deu durante esses anos e que sempre me apoiou e me ajudou, ouvia meus choros e lamentações, além de ter dividido maravilhosos momentos comigo.

Agradeço aos meus amigos de São Paulo, que nesse último ano me incentivaram e me deram forças para concluir esse trabalho, em especial, a Lu, Jé, Carol, Rafa, Dani, Ney, Bruna e Edi.

A todos os professores e funcionários do DQ, em especial a professora Patrícia e o professor Rochel e a funcionária Alessandra.

Agradeço a todos os membros da banca, por terem aceitado esse convite e pela grande contribuição a este trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPq, FAPEMIG, CAPES, que contribuíram para a realização desse trabalho.

Por fim, a todos da UFMG e da pós-graduação em Química, por toda ajuda durante todos esses anos.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.

Não sou o que deveria ser,
mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

Resumo

O avanço das atividades das indústrias de mineração e o aumento da demanda de operações na produção de ferro, fizeram com que a quantidade de rejeitos gerados por esses setores aumentasse cada vez mais. O segmento da mineração de ferro é um dos mais importantes do país e é responsável pela geração de grandes quantidades de rejeitos. Assim, a reutilização desses rejeitos é uma alternativa interessante para reduzir a necessidade de armazenamento desse material. Rejeitos da mineração de ferro são ricos em óxidos de ferro e quartzo e podem ser utilizados para diferentes aplicações como catalisadores ou auxiliares para a produção de biocombustíveis. Assim, este trabalho teve como objetivo geral utilizar rejeitos da mineração de ferro como fonte de ferro para a obtenção de produtos de alto valor agregado utilizando ácido oleico e óleo de fritura residual como fontes de carbono e hidrogênio. Esses compostos foram produzidos a partir da reação de decomposição térmica, dos compostos orgânicos na presença do rejeito, em um reator de alta pressão (12,5 bar), utilizando a proporção de 1:1 em massa de ácido ou óleo em relação ao rejeito, em temperaturas entre 250 e 450 °C e intervalos de tempo entre 3 e 12 horas. Essas reações formaram produtos sólidos, líquidos e gasosos, os quais foram caracterizados por análise elementar (CNH), DRX, IV, TG, RMN de ^1H e ^{13}C e CG. Os resultados mostraram que para todas as reações apresentadas nesse trabalho, os produtos sólidos obtidos apresentaram uma porcentagem menor que 6% de material de carbono, o que é uma vantagem a não formação de coque nos produtos sólidos. Além disso, nos sólidos houve a formação de diferentes fases de ferro de acordo com o tempo e a temperatura de reação. Para as reações realizadas em menores temperaturas o produto líquido foi obtido em maior proporção. Já para temperaturas maiores, produtos gasosos formaram a fração principal, sendo os principais produtos gases hidrogênio e hidrocarbonetos do tipo C3. As reações realizadas com o óleo de fritura residual como fonte de carbono, apresentaram resultados interessantes. Resultados de caracterizações mostraram que para as reações a 350 °C nos intervalos de tempo de 3 e 12 horas, foram obtidos balanços de massas semelhantes, promovendo a formação de uma maior quantidade de produtos líquidos, que são compostos majoritariamente por cetonas. Os resultados obtidos mostram o potencial desse trabalho, no qual rejeitos de ferro foram utilizados como fonte de ferro e fonte de carbono residuais também foram utilizados, obtendo vários produtos interessantes para o setor industrial. Estudos da viabilidade técnica e econômica desse trabalho também foram realizados, a partir do programa Escale-se, o qual avaliou as etapas necessárias para a realização do escalonamento de uma tecnologia. Nesse estudo, foi criada uma identidade visual, um modelo de negócio da tecnologia, avaliado a importância da mesma, condições de mercado, além da realização dos balanços de massas e energia para o processo.

Palavras chaves: Rejeito de ferro; ácido oleico; óleo residual; biocombustíveis; pré-aceleração.

Abstract

Advances of the activities of the mining industries and the increased demand of operations have caused the amount of waste generated by these sectors to increase more and more. The iron mining segment is one of the most important in the country and is responsible for the generation of large amounts of tailings. Thus, the reuse of these wastes is an interesting alternative to reduce the need to store this material. Iron mining tailings are rich in iron oxides and quarts and can be used for different applications such as the production of biofuels. Therefore, this work had, as general objective, to use iron mining tailings as a source of iron for the production of high added value products using oleic acid and residual frying oil as carbon sources. These compounds were produced by thermal decomposition reaction of organic compounds in the presence of the tailings, in a high pressure reactor (12.5 bar), using the ratio of 1:1 in mass of acid or oil in relation to the tailings, at temperatures between 250 to 450 ° C and time intervals between 3 and 12 hours. These reactions formed solid, liquid and gaseous products, which were characterized by elemental analysis (CNH), XRD, FTIR, TG, ¹H and ¹³C NMR and GC. The results showed that, for all the reactions presented in this work, the solid products obtained showed a percentage of less than 6% of carbon material, which is an advantage to not forming coke in the solid products. In addition, there was the formation of different iron phases in the solids, which changed according to the reaction time and temperature. For the reactions carried out at temperatures of 250 and 350 ° C over 3 hours using oleic acid as a carbon source, the main fraction obtained was the liquid. However, it was mainly composed of the starting compound. For the reactions carried out at 400 and 450 ° C over 3 hours, the main fraction was gas, being selective for hydrogen gas. For the reaction carried out at 350 ° C for 12 hours and using oleic acid as a carbon source, the mass balance showed the formation of similar amounts of liquid and gaseous products. The liquid products were separated by means of a chromatographic column and were selective for ketones, while the gaseous products were identified and presented a greater selectivity for C3 hydrocarbons. The reactions carried out with the residual frying oil as a carbon source presented interesting results. Preliminary characterization results showed that for reactions at 350 ° C in time intervals of 3 and 12 hours, similar mass balances were obtained, promoting the formation of a greater quantity of liquid products, which are mainly composed of ketones. Other reactions varying other parameters and other carbon sources will be carried out. However, these results already show the potential of this work, in which iron tailings were used as a source of iron and residual carbon sources were also used, obtaining several interesting products for the industrial sector. Studies of the technical and economic viability of this work were also carried out, from the Escala-se program, which evaluated the necessary steps to carry out the scaling of a technology. In this study, a visual identity was created, a technology business model, evaluating the importance of technology, market conditions, in addition to carrying out mass and energy balances for the process.

Key words: Iron waste; oleic acid; residual oil; biofuels;

Lista de Figuras

Figura 2.1 – a) Foto de uma barragem de rejeitos e b) Foto de uma pilha de estéril ²⁵	20
Figura 2.2 – Imagens de antes e depois do rompimento da barragem situada em Bento Rodrigues no município de Mariana (Fonte: Foto Digital Globo e Globogeo Geotecnologias).	22
Figura 2.3 - Imagens de antes e depois do rompimento da Barragem de Fundão situada no município de Brumadinho (Fonte: Foto Digital Globe via Reuters. Arte G1/Igor Estrella).	23
Figura 3.1 – Fluxograma do reator utilizado nas reações de decomposição térmica.	33
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X da fração lama do rejeito do processo de beneficiamento do minério de ferro.	39
Figura 4.2 - Espectro Mössbauer da fração lama do rejeito do processo de beneficiamento do minério de ferro.	40
Figura 4.0-3 - Curva termogravimétrica da lama de ferro, realizada em atmosfera oxidante.	41
Figura 4.0-4 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, variando a temperatura, considerando a massa de rejeito de ferro nos produtos sólidos.	42
Figura 4.5 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, variando a temperatura, desconsiderando a massa de ferro nos produtos sólidos.	43
Figura 4.6 - Difratoogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com ácido oleico e rejeito de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, por 3 horas em diferentes temperaturas.	45
Figura 4.7 - Espectros Mössbauer para os sólidos das reações realizadas em diferentes temperaturas, por 3h a pressão de 12,5 bar, na proporção 1:1.	46
Figura 4.8 - Distribuição da área relativa correspondente a cada fase para os sólidos obtidos nas reações em diferentes temperaturas.	48
Figura 4.9 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações em diferentes temperaturas.	49
Figura 4.10 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera de N ₂ , para o ácido oleico e os produtos líquidos LRL_250_3h e LRL_350_3h.	50
Figura 4.11 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRL_250_3h e LRL_350_3h.	51
Figura 4.12 - Espectro de RMN de ¹ H do produto LRL_350_3h após passar pela coluna cromatográfica.	54
Figura 4.13 - Espectro de RMN de ¹³ C do produto LRL_350_3h após passar pela coluna cromatográfica.	54
Figura 4.14 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas em 400 e 450 °C.	57
Figura 4.15 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, a 350 e 450 °C, na presença e na ausência da lama de ferro.	59
Figura 4.16 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 e 450 °C na presença e na ausência da lama de ferro.	60
Figura 4.17 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes tempos de 3 e 12 horas.	61
Figura 4.18 - Difratoogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com ácido oleico e lama de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, 350 °C por 3 e 12 horas.	63
Figura 4.19 - Espectros Mossbauer para os sólidos das reações realizadas em 3 e 12 horas, a 350 °C, a pressão de 12,5 Pa, na proporção 1:1.	64
Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações a 350 °C nos tempos de 3 e 12 horas.	65

Figura 4.21 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRL_350_3h e LRL_350_12h.	66
Figura 4.22 - Foto das frações obtidas da coluna cromatográfica do produto LRL_350_12h.	67
Figura 4.0-23 - Espectro de RMN de ¹ H para o produto obtido no frasco 1.	68
Figura 4.24 - Espectro de RMN de ¹³ C para o produto obtido no frasco 1.	68
Figura 4.25 - Espectro de RMN de ¹ H para o produto obtido no frasco 2.	70
Figura 4.26 - Espectro de RMN de ¹³ C para o produto obtido no frasco 2.	70
Figura 4.27 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 °C por 3 e 12 horas.	72
Figura 4.28 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes tempos 3 e 12 horas, na ausência e presença da lama de ferro.	74
Figura 4.29 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 °C por 3 e 12 horas na presença e ausência da lama de ferro.	74
Figura 5.1 - Curva termogravimétrica, em atmosfera de N ₂ , para o óleo de fritura.	77
Figura 5.2 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do óleo de fritura.	78
Figura 5.3 - Distribuição dos produtos das reações realizadas com rejeito de ferro e óleo de fritura a 12,5 bar, 350 °C, variando o tempo em 3 e 12 horas, considerando a massa de ferro nos produtos sólidos.	79
Figura 5.4 - Distribuição dos produtos das reações realizadas com rejeito de ferro e óleo de fritura a 12,5 bar, 350 °C, variando o tempo em 3 e 12 horas, desconsiderando a massa de ferro nos produtos sólidos.	80
Figura 5.5 - Difrátogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com óleo de fritura e rejeito de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes intervalos de tempo.	81
Figura 5.6 - Espectro Mossbauer dos sólidos SOF_350_3h e SOF_350_12h.	82
Figura 5.7 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações em diferentes temperaturas.	83
Figura 5.8 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRF_350_3h e LRF_350_12h e do óleo de fritura residual (OF).	84
Figura 5.9 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas entre o óleo de fritura e rejeito de ferro a 350 °C por 3 e 12 horas.	88
Figura 5.10 - Distribuição dos produtos das reações dos brancos com o óleo de fritura em diferentes tempos.	89
Figura 5.11 – Esquema de comparações das reações realizadas no capítulo 4 e 5.	90
Figura 6.1 - Identidade Visual.	95
Figura 6.2 - Golden Circle ¹¹⁷	95
Figura 6.3 - Matriz de Eisenhower da equipe Baresu.	97
Figura 6.4 - OKR e Scrum equipe Baresu.	98
Figura 6.5 - Modelo de negócios.	99
Figura 6.6 - Bio Customer Vision - Grupo Baresu.	99
Figura 6.7 - Bio Strategy Canvas – Grupo Baresu.	100
Figura 6.8 – Balanço de massas para a reação 450 °C – 3 horas.	102
Figura 6.9 – Balanço de massas da reação de 450 °C – 3h considerando os custos do processo.	102
Figura 6.10 - Balanço de massas para a reação 450 °C – 3 horas.	102
Figura 6.11 - Balanço de massas da reação de 450 °C – 3h considerando os custos do processo.	103
Figura 6.12 – Tabela de lucros e custos do processo.	105

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Fonte de carbono e condições de todas as reações realizadas no trabalho.....	33
Tabela 3.2 - Solventes e proporções utilizadas nas colunas cromatográficas.....	34
Tabela 4.1 – Parâmetros hiperfinos obtidos para o rejeito de ferro.....	40
Tabela 4.2 - Siglas das reações realizadas no reator em diferentes temperaturas.....	41
Tabela 4.3 – Teores de C, N e H em % obtidos por análise elementar dos sólidos provenientes das reações realizadas no reator em diferentes temperaturas.....	43
Tabela 4.4 - Nomenclatura dos sólidos obtidos das reações entre o ácido oleico e rejeito de ferro.....	44
Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações.....	48
Tabela 4.6 - Nomenclatura dos líquidos obtidos das reações entre o ácido oleico e rejeito de ferro.....	50
Tabela 4.7 – Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_350_3h.....	52
Tabela 4.8 – Massas em g e % de ferro retido na coluna e produto extraído da coluna cromatográfica para o produto LRL_350_3h.....	53
Tabela 4.9 – Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_250_3h.....	55
Tabela 4.10 - Massas em g e % de ferro retido na coluna e produto extraído da coluna cromatográfica para o produto LRL_250_3h.....	55
Tabela 4.11 – Resultados de análise elementar para os sólidos SRL_350_3h e SRL_350_12h.....	61
Tabela 4.12 - Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações.....	64
Tabela 4.13 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_350_12h.....	67
Tabela 4.14 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica.....	71
Tabela 5.1 - Teores de C, N e H em % obtidos por análise elementar dos sólidos provenientes das reações realizadas no reator com o óleo de fritura residual em diferentes temperaturas.....	79
Tabela 5.2 – Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações com óleo de fritura.....	82
Tabela 5.3 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRF_350_3h.....	85

Tabela 5.4 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_350_12h.....	85
Tabela 5.5 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica para o líquido LRF_350_3h.....	87
Tabela 5.6 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica para o líquido LRF_350_12h.....	87
Tabela 6.1 – Golden Circle Equipe Baresu.....	96
Tabela 6.2 – Valores de energia total gerados pelo forno.....	104
Tabela 6.3 – Custos de energia a partir do gás natural e energia elétrica.....	104

Sumário

Capítulo 1	16
<i>Introdução e Objetivos</i>	16
1.1. Introdução	16
1.2. Objetivos	17
1.2.1. Objetivos Gerais	17
1.2.2. Objetivos Específicos	17
Capítulo 2	19
<i>Revisão da Literatura</i>	19
2.1. Mineração de ferro	19
2.2. Rejeitos da mineração de ferro	20
2.3. Reaproveitamento de rejeitos da mineração de ferro	23
2.4. Combustíveis Fósseis	24
2.5. Combustíveis Renováveis (Biocombustíveis)	25
2.5. Matérias-primas para a produção de biocombustíveis	26
2.6. Produção de biocombustíveis a partir de óleos ácidos	26
2.7. Produção de Hidrogênio	27
2.8. Fontes renováveis para produção de produtos de elevado valor agregado	27
2.9. Materiais de ferro para produção de produtos de interesse	28
2.10. Projeto de Inovação	29
2.11. Escalonamento de tecnologias	29
2.12. Escalab	29
2.13. Programa Escale-se ⁶⁷	30
2.14. EVTE: Estudo de viabilidade técnica e econômica	31
Capítulo 3	32
<i>Experimental</i>	32
3.1. Preparo e aplicação das reações	32
Lama de Ferro	32
Reações de decomposição térmica (craqueamento)	32
Cálculo do balanço de massa das reações	34
Coluna cromatográfica de sílica	34
Cálculo do índice de acidez	35
3.2. Caracterização dos materiais	35

Difração de Raios X (DRX).....	35
Espectroscopia Mössbauer	36
Análise Elementar (CHN).....	36
Análise Termogravimétrica (TG)	36
Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	36
Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
Cromatografia Gasosa.....	37
Capítulo 4	38
<i>Reações de decomposição térmica: Materiais de Rejeito de Ferro e ácido oleico.....</i>	<i>38</i>
4.1. Caracterização do rejeito de ferro.....	39
4.2. Reação do ácido oleico e o rejeito de ferro – tempo, pressão e massa constantes.	41
4.3. Reação do ácido oleico e rejeito de ferro – temperatura, pressão e massa constantes. .	60
Capítulo 5	76
<i>Reações de decomposição térmica: Rejeito de ferro e óleo de fritura residual (óleo de soja usado)</i>	<i>76</i>
5.1. Caracterização do óleo de soja usado (óleo de fritura).....	76
5.2. Reações entre o óleo de fritura e o rejeito de ferro – massa, pressão e temperatura constantes.	78
Capítulo 6	92
<i>Estudo de viabilidade técnica, econômica e comercial da produção de biocombustíveis a partir de óleos residuais e rejeito da mineração de ferro</i>	<i>92</i>
Capítulo 7	107
<i>Conclusões e Perspectivas Futuras</i>	<i>107</i>
Referências	109
Apêndices	119
Apêndice A - Figuras.....	119
Apêndice B – Publicações.....	127

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1.Introdução

A indústria da mineração é uma das maiores do Brasil. Por muitos anos esse setor descartou seus resíduos sem tratamento, diretamente no meio ambiente, por exemplo, em cursos d'água e aterros. Há cerca de 90 anos, iniciou-se a construção das primeiras barragens de rejeitos. Porém, com o avanço das atividades da mineração e o aumento da demanda de operação, começaram a surgir os problemas com as estruturas dessas barragens¹.

Os recentes rompimentos de barragens de mineração de ferro que aconteceram no Brasil nos anos de 2015 e 2019, fizeram com que a preocupação acerca da produção e armazenamento de rejeitos aumentasse significativamente². No ano de 2015 houve o rompimento de uma barragem de rejeito rica em fases de ferro do processo de extração do minério de ferro, na cidade de Mariana, Minas Gerais, e foi considerado o maior desastre ambiental do Brasil, na ocasião. Já em 2019 ocorreu o rompimento de uma barragem em Brumadinho e mais de 250 pessoas morreram nesse acidente³. Além disso, essa preocupação não ocorre somente no Brasil, já ocorreram acidentes com barragens de rejeitos em diferentes regiões do mundo. Por exemplo, destaca-se o acidente ocorrido em 2008 quando uma barragem de minério de ferro rompeu em Shanxi na China, no qual mais de 270 pessoas morreram⁴.

A reutilização de rejeitos da mineração de ferro é uma alternativa interessante para diminuir a necessidade de armazenamento desse material. Esses rejeitos têm sido utilizados como material adicional na produção de cimento, utilizado na produção de concreto aerado, e outros. Porém, sua taxa de utilização ainda continua baixa⁴.

Devido à crescente demanda por alternativas para a utilização de rejeitos, muitos pesquisadores estão desenvolvendo tecnologias para a aplicação desse material em diferentes áreas, tais como: produção de adsorventes, de catalisadores, entre outras⁵. Os rejeitos da mineração de ferro são ricos em quartzo e óxidos de ferro, e podem conter também compostos de alumínio⁶. Além disso podem conter ainda água, areia fina e lodo². Como os rejeitos possuem uma grande quantidade de ferro em sua composição, os pesquisadores utilizam isso como uma vantagem para a produção de materiais baseados nesse metal, com maior valor agregado.

Outra preocupação ambiental atual é o consumo excessivo de fontes de energia, principalmente no setor de transportes⁷. Normalmente essas fontes são produzidas a partir de combustíveis fósseis que contribuem para a poluição ambiental e influencia diretamente no

aquecimento global, o que é uma grande preocupação ambiental atual⁸. Dessa forma, várias alternativas vêm sendo adotadas mundialmente para o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para a produção de biocombustíveis de interesse industrial, como os hidrocarbonetos do tipo diesel (C12-C22) e gasolina (C6-C10), além de hidrocarbonetos gasosos como o gás GLP (propano e butano) e também o gás hidrogênio, tudo isso incluindo o uso de fontes de energia renováveis, novas matérias-primas e produtos^{9,10}.

Os óleos vegetais têm sido uma das principais matérias-primas utilizadas para a produção desses biocombustíveis, principalmente o biodiesel, que é uma alternativa para diminuir o uso do diesel de fonte fóssil¹¹. Porém, os óleos vegetais possuem em sua estrutura uma grande quantidade de ácidos graxos livres, o que inviabiliza a produção de biodiesel pela reação de transesterificação utilizando um catalisador básico convencional¹² e possuem uma grande competitividade com o setor alimentício.

Com isso, tem-se buscado alternativas para a produção do biodiesel e também de outros biocombustíveis utilizando outros tipos de matérias-primas, como por exemplo os óleos usados. Esses óleos têm atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores, devido a sua viabilidade econômica, disponibilidade, baixo custo (quando comparado aos óleos vegetais) e outras diversas características que favorecem o uso desse óleo para a produção dos biocombustíveis¹³. Assim, um estudo da viabilidade econômica e técnica de um projeto se torna uma ferramenta fundamental para avaliar se a tecnologia é capaz de ser aprimorada, consolidada e inserida no mercado.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos Gerais

Esse trabalho tem como objetivo principal utilizar rejeitos da mineração de ferro como materiais para serem aplicados na produção de produtos líquidos e gasosos de maior valor agregado, a partir de diferentes fontes de carbono e hidrogênio, como os ácidos graxos e óleos residuais. Além disso, apresentar um estudo de viabilidade técnica e econômica do estudo em questão.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Caracterização do rejeito de ferro;
- Utilização do ácido oleico como fonte de carbono e hidrogênio padrão para as reações iniciais de decomposição térmica;

- Obtenção de produtos líquidos e gasosos a partir da decomposição térmica da mistura de ácido oleico e rejeito de ferro;
- Caracterização completa das frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas das reações de decomposição térmica;
- Utilização do óleo de fritura como fonte de carbono e hidrogênio para as reações de decomposição térmica, utilizando uma fonte real residual;
- Caracterização do óleo de fritura;
- Obtenção de produtos líquidos e gasosos utilizando uma mistura de duas matrizes residuais, óleo de fritura e rejeito de ferro;
- Caracterização das frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas das reações de decomposição térmica da mistura de óleo de fritura e rejeito de ferro;
- Estudo da viabilidade técnica e econômica dessas reações através do Programa Escala-se.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1. Mineração de ferro

A grande maioria dos bens produzidos no nosso cotidiano, como os utensílios domésticos, panelas, talheres e até mesmo carros, celulares, TV, possuem alguma substância proveniente da mineração¹⁴.

O setor mineral tem importante contribuição socioeconômica para o Brasil e para o mundo. Esse setor contribui para uma parte significativa do Produto Interno Bruto (PIB), possibilitando assim investimentos na infraestrutura, no desenvolvimento da tecnologia e também no aprimoramento profissional. Além disso, se aplicados adequadamente, favorecem o desenvolvimento das comunidades ao seu entorno sob o ponto de vista socioeconômico¹⁴.

A Produção Mineral Brasileira (PMB) apurada pelo IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração), para o ano de 2021 foi de 1,150 bilhões de toneladas, sendo 7,0% maior do que a apurada em 2020, que foi de 1,073 bilhões de toneladas. Os maiores faturamentos observados foram nos estados do Pará, Minas Gerais e Bahia¹⁵. O principal minério explorado no Brasil é o minério de ferro¹⁶.

No Brasil, as maiores empresas produtoras de minério de ferro são: Vale (84,52 %), CSN (5,45 %), Samarco (6,29 %), MMX (2,03 %) e Usiminas (1,71 %). Além disso, os principais estados produtores no Brasil são: Minas Gerais com uma produção de 67 %, Pará (29,3%) e outros 3,7 %¹⁷.

O minério de ferro é a matéria-prima básica para a indústria siderúrgica¹⁸. Com o crescimento econômico e o aumento da demanda das indústrias de aço e ferro, a utilização do minério de ferro tem aumentado cada vez mais^{19,20}.

Os minérios de ferro mais explorados no Brasil são a hematita e o itabirito. A hematita é extraída principalmente no estado do Pará e apresenta um teor médio de ferro em torno de 60%. Já o itabirito (formações ferríferas compostas principalmente por hematita e quartzo), é extraído principalmente na região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, com teor de ferro em torno de 50%²¹. No entanto, nem todo minério extraído é aproveitado, gerando assim grandes quantidades de resíduos. Isso ocorre, pois o minério de ferro para ser utilizado, passa por um processo de beneficiamento. Esse beneficiamento do minério consiste em uma série de processos como britagem, moagem, classificação por tamanho e concentração²². Nessa etapa

de concentração ocorre a separação do minério concentrado e um rejeito, sendo que para esse último, não há interesse econômico²³.

2.2. Rejeitos da mineração de ferro

Na geração de resíduos da mineração, destaca-se a existência dos resíduos sólidos de extração, que são chamados de estéril e do resíduo proveniente do processo de beneficiamento, chamado de rejeitos¹⁷.

Os estéreis não possuem valor econômico, sendo constituídos de rochas que precisam ser retiradas para que o processo de extração do minério do subsolo seja viabilizado. Normalmente, os estéreis da mina são dispostos em pilhas de estéril. Já os rejeitos, como dito anteriormente, são gerados no beneficiamento do minério extraído. Geralmente, os rejeitos são gerados nas usinas de tratamento em forma de polpa e não podem ser dispostos no meio ambiente sem controle. Os rejeitos devem ser dispostos em local adequado e de forma controlada. Os locais de disposição podem ser, minas subterrâneas, cavas exauridas de minas, em pilhas, por empilhamento a seco, ou em barragens de rejeitos²⁴. A Figura 2.1 mostra imagens de uma barragem de rejeitos e de uma pilha de estéril.



Figura 2.1 – a) Foto de uma barragem de rejeitos e b) Foto de uma pilha de estéril²⁵

Os minerais mais comumente associados aos rejeitos da mineração de ferro são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), e alumina (Al_2O_3)²¹. Esses rejeitos são também classificados de acordo com sua granulometria. O tipo de rejeito influencia diretamente nas características e no tipo de barragem²⁶.

O rejeito granular, também conhecido como arenoso, é constituído por areias finas e médias, não plásticas. Apresenta alta permeabilidade, resistência ao cisalhamento e baixa compressibilidade, constituído de partículas com tamanhos acima de 0,074 mm. Já o rejeito fino (ou lama) é constituído de siltes (fragmentos de minerais menores que areia fina) e argilas.

Apresenta alta plasticidade e compressibilidade, e possui uma difícil sedimentação. É constituído de partículas com tamanhos menores que $0,074 \text{ mm}^{26}$.

Segundo o Instituto de Pesquisa Tecnológica, no Brasil, para cada tonelada de ferro processado, são produzidos 400 kg de rejeitos¹⁹. No ano de 2019, estima-se que foram gerados 153,9 milhões de toneladas de rejeitos no Brasil dos quais 130,5 milhões de toneladas em Minas Gerais²⁷. Até o ano de 2030, as pesquisas apontam que o beneficiamento do minério de ferro irá contribuir com cerca de 41 % do total de rejeitos gerados pelas mineradoras no Brasil.

Esses rejeitos são abundantes contaminantes ambientais²⁸, ocupam grandes áreas e as empresas de mineração têm altos custos com transporte e armazenamento desses materiais¹⁹. Uma das alternativas mais utilizadas para a contenção desses rejeitos é o uso de barragens. Muitas dessas barragens são mantidas em boas situações de operação, sendo seguras, porém outras devido à diferentes fatores, podem se romper¹⁹.

Recentemente no Brasil ocorreram dois acidentes com rompimento de barragens da mineração de ferro. O primeiro ocorreu em novembro de 2015 na cidade de Mariana – Minas Gerais, em que uma barragem de rejeitos da mineração de ferro da empresa Samarco se rompeu. Cerca de 47 milhões de metros cúbicos de rejeitos vazaram, devastando uma grande área e causando graves problemas sociais, econômicos e ambientais. Este rompimento foi considerado o maior desastre ambiental do Brasil, na época. Além disso, 19 pessoas morreram e uma pessoa está desaparecida. A Figura 2.2 mostra imagens da área antes e depois do rompimento da barragem no distrito de Bento Rodrigues da cidade de Mariana.

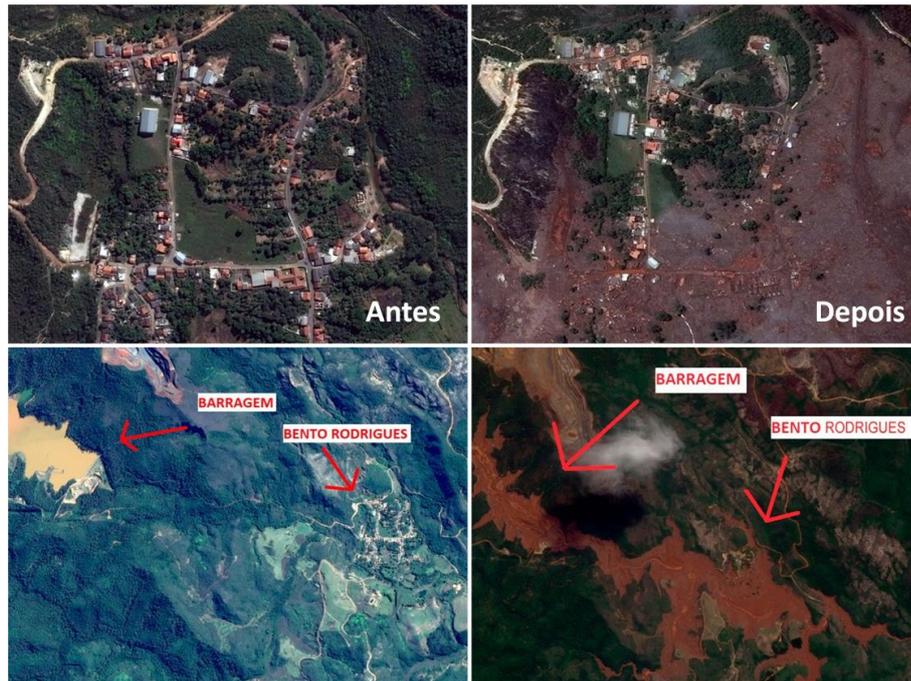


Figura 2.2 – Imagens de antes e depois do rompimento da barragem situada em Bento Rodrigues no município de Mariana (Fonte: Foto Digital Globo e Globogeo Geotecnologias).

Outro acidente que aconteceu também no Brasil, foi o rompimento da barragem de rejeitos da mineradora Vale na cidade de Brumadinho – Minas Gerais. O acidente ocorreu em janeiro de 2019 na Mina do Feijão em Brumadinho e 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos foram liberados. Esse material, na forma de lama, atingiu casas, área administrativa da companhia, refeitório, pousada e outros locais. Nessa tragédia 270 vítimas, estão entre mortos já identificados e desaparecidos. A Figura 2.3 mostra imagens de antes e depois da área atingida pela lama.



Figura 2.3 - Imagens de antes e depois do rompimento da Barragem de Fundão situada no município de Brumadinho (Fonte: Foto Digital Globe via Reuters. Arte G1/Igor Estrella).

Na tentativa de reduzir os impactos ambientais que esses desastres causam, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para reaproveitar esses rejeitos. Esses materiais já vêm sendo utilizados na composição de produtos na área de construção civil, como concretos, argamassas, pastas, entre outros¹⁹.

Em nosso grupo de pesquisas, por exemplo, diferentes projetos de pesquisas baseados na utilização desses rejeitos como materiais catalíticos e adsorventes vem sendo desenvolvidos. No trabalho de Boscaglia J. *et al*²⁹, fotocatalisadores heterogêneos de ferro foram sintetizados a partir de rejeitos da mineração de ferro para serem aplicados na remoção de contaminantes emergentes. No trabalho de Silva, R. *et al*³⁰, os rejeitos da mineração de ferro foram utilizados como catalisadores para a produção de nanomateriais de carbono, que posteriormente foram aplicados na adsorção de contaminantes.

2.3. Reaproveitamento de rejeitos da mineração de ferro

O reuso adequado de resíduos da mineração pode reduzir significativamente os impactos ambientais relacionados aos descartes. Sendo assim, diferentes estratégias para a reutilização desses rejeitos estão sendo estudadas³¹. A composição dos rejeitos provenientes da mineração de ferro faz com que os pesquisadores busquem aplicações para melhor aproveitamento de óxidos de ferro, sílica e até mesmo a alumina.

Como já mencionado, os rejeitos da mineração de ferro estão sendo reaproveitados em diversas áreas, porém, a quantidade de rejeito reutilizado ainda é pequena, quando comparada à quantidade que é gerada. O objetivo principal é reduzir a quantidade de rejeitos armazenados nas barragens e reutilizá-los como matéria-prima para produtos de maior valor agregado³².

No trabalho de Santos A. *et al*³³, o rejeito da mineração de ferro (coletado no rio Doce na hidrovía de Mariana - MG), foi utilizado para a síntese de materiais híbridos magnéticos para serem aplicados como catalisadores de ferro nas reações de Fenton e tipo Fenton. Já no trabalho de Izidoro, J. *et al*³⁴, rejeitos da mineração de ferro (fornecido pela empresa Samarco) foram utilizados para a produção de zeólitas para tratamento de águas residuais, visto que, muitos desses resíduos possuem um alto teor de sílica em sua composição. No trabalho de Mendez, B. *et al*¹⁹, os autores utilizaram rejeitos da mineração de ferro com um alto teor de sílica para incorporação de uma mistura cerâmica para a fabricação de tijolos de argila para construção. Os rejeitos utilizados nesse trabalho foram recolhidos em um aterro aberto no município de Barra Longa- MG. No trabalho de Figueiredo M, *et al*³⁵, rejeitos da mineração de ferro proveniente do rompimento da barragem de Fundão e que ficaram retidas na usina hidroelétrica de Risoleta Neves, conhecida como Candonga, foram utilizados para estudos potenciais de serem aplicados como materiais da construção civil, e utilizar esses materiais para construção de obras nas áreas afetadas pelo rompimento da barragem.

Portanto, a busca pela reutilização desses rejeitos como materiais para diversas aplicações já vem sendo realizada. Porém, os avanços no reuso dos rejeitos são ainda insuficientes frente ao grande volume gerado. Uma aplicação muito interessante também do nosso grupo de pesquisa foi o trabalho de Prates, C. *et al*²¹. Nesse trabalho, os autores utilizaram rejeitos da mineração de ferro para a síntese de catalisadores heterogêneos ácidos para a produção de biodiesel a partir da esterificação do ácido oleico. Os autores conseguiram utilizar o rejeito para a produção de um biocombustível, mostrando a possibilidade de novas aplicações.

2.4. Combustíveis Fósseis

A modernização e desenvolvimento tecnológico levaram à incontáveis avanços em diferentes áreas. Como consequência dessa evolução, o consumo energético em todos os setores aumentou drasticamente³⁶. Os combustíveis fósseis, como o carvão, derivados do petróleo e gás natural, que são fontes não renováveis³⁶, são os recursos globais de energia mais utilizados e representam mais de 88 % desse consumo³⁷.

O crescimento desse consumo de energia baseada em combustíveis fósseis implicou em questões ambientais relacionadas a emissão de gases do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂), aquecimento global e mudanças climáticas³⁸.

Desde 1994, as Nações Unidas reúnem anualmente quase todos os países para as cúpulas globais do clima, ou as chamadas COPs que significa Conferência das Partes. Nesse tratado as nações concordaram em “estabilizar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera” (regulamentação das emissões de carbono) para prevenir uma interferência perigosa da atividade humana no sistema climático³⁹.

Várias extensões ou adições ao primeiro acordo são negociados durante as COPs. A COP26 foi marcada pelo anúncio de China e EUA, que se comprometeram a adotar ações para conter o aquecimento global em no máximo 1,5°C, reduzir as emissões de metano, preservar as florestas e a redução gradual do uso de carvão e dos subsídios ineficientes aos combustíveis fósseis⁴⁰. Além disso, mais de mil empresas firmaram o compromisso de adotar ações concretas baseadas na ciência para também não permitir um aquecimento acima de 1,5 °C até o fim do século⁴⁰.

A última COP realizada foi a COP27, que ocorreu em novembro de 2022. Nessa cúpula foi reforçado o apelo já exigido na anterior, na qual, as ações devem ser aceleradas a fim de obter o objetivo desejado que é a neutralização do carbono até o ano de 2050. Exigindo um progresso para a COP27, incluindo a redução de emissões, adaptação aos impactos das mudanças climáticas e financiamento climático, com foco no financiamento para adaptação⁴¹.

O setor de transportes contribui com mais de 30% no consumo total de energia⁴². Sendo assim, uma das principais estratégias para combater as mudanças climáticas e os gases causadores do efeito estufa é substituir os combustíveis fósseis por aqueles provenientes de fontes de energia renováveis, principalmente nesse setor⁴³.

2.5. Combustíveis Renováveis (Biocombustíveis)

Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) os biocombustíveis são “derivados da biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados do petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia”. Os principais biocombustíveis produzidos no Brasil são o etanol (obtido da cana de açúcar) e o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais), sendo produtos biodegradáveis, não tóxicos e ambientalmente seguros³⁶, quando comparados aos combustíveis oriundos do petróleo. Além disso, novos biocombustíveis

merecem destaque, como: o diesel verde, bioquerosene de aviação (BioQAV), o biogás e o hidrogênio verde⁴⁴. Assim, o desenvolvimento de recursos energéticos sustentáveis, renováveis, e a redução dos gases do efeito estufa, tornaram-se tópicos essenciais de interesse em todo mundo^{37,38}.

Em meados de 2021, em um evento promovido pelo IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás), vários especialistas discutiram sobre a contribuição dos combustíveis renováveis para a descarbonização. Comparando com outros países, o Brasil possui 48% da sua matriz energética renovável, porém, ainda há muito o que ser feito para a descarbonização, especialmente no setor de transportes.

Nas últimas décadas, o biodiesel, a bioeletricidade, o biogás e o biometano foram inseridos na matriz energética nacional⁴⁴.

2.5. Matérias-primas para a produção de biocombustíveis

Os biocombustíveis podem ser gerados a partir de diferentes matérias-primas e esses compostos podem ser agrupados em diferentes categorias, conhecidos como biocombustíveis/matéria-prima de primeira, segunda e terceira geração⁴⁵.

Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir do cultivo dedicado de matérias-primas para culturas alimentares como cevada, milho, óleo de palma, óleo de soja, cana-de-açúcar, entre outros. Já os biocombustíveis de segunda geração são produtos provenientes de matéria-prima não alimentar, ou seja, biomassa lignocelulósica, agrícola e florestal. Nesse tipo se incluem resíduos produzidos por sistemas agrícolas e também de processamentos de alimentos (biomassa descartada). Por último, os biocombustíveis de terceira geração são aqueles produzidos a partir de matérias-primas como as algas, bactérias, leveduras^{38,45,46,47}.

Nesse trabalho o enfoque foi dado aos biocombustíveis de primeira geração, ou seja, serão avaliadas diferentes matérias-primas como óleos ácidos, óleos vegetais, além de resíduos de oleaginosas, como o óleo de fritura.

2.6. Produção de biocombustíveis a partir de óleos ácidos

O biodiesel é um dos principais biocombustíveis produzidos atualmente, e é a fonte de energia alternativa favorável para substituir o óleo diesel⁴⁸. No entanto, outras rotas podem ser consideradas para produzir outros tipos de biocombustíveis, como por exemplo, o diesel verde, utilizando óleos ácidos. Que também teria a mesma função de substituição do diesel convencional.

O diesel verde é um combustível renovável formado por uma mistura de hidrocarbonetos e apresenta uma composição química semelhante à do combustível fóssil. Pode ser obtido a partir de diferentes rotas, como o hidrotreamento de óleo vegetal e animal, da síntese de Fischer-Tropsch, bem como a partir de processos fermentativos, oligomerização de álcoois, decomposição térmica e outros.

O craqueamento térmico, é uma decomposição de moléculas presentes em óleos vegetais e gorduras⁵², levando a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos⁵³.

Os produtos sólidos obtidos dessas reações, normalmente são compostos por materiais carbonáceos, o que é uma desvantagem, visto que diminui o rendimento dos produtos líquidos e gasosos de maior interesse, além de que pode ocorrer a desativação do catalisador. Nos produtos líquidos são formados hidrocarbonetos de cadeia longa (C14 a C18), que apresentam propriedades de combustíveis do tipo diesel, porém, pode ocorrer a formação de outros produtos como ácidos, cetonas e álcoois. Os produtos gasosos normalmente são formados por hidrocarbonetos de cadeia curta (C1 a C4), gás hidrogênio (H₂) e gases como CO e CO₂⁵⁴.

2.7. Produção de Hidrogênio

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes do universo⁵⁵. Entre todas as fontes de energia, o hidrogênio é considerado a mais limpa e com um elevado rendimento energético⁵⁶. Além disso, o produto de combustão do hidrogênio é a água, que não polui o meio ambiente^{56,57}.

Em 2013 foi relatado que a demanda global de hidrogênio foi de 255,3 bilhões de metros cúbicos, e espera-se que nesse ano de 2020 a demanda chegue no valor de 324,8 bilhões de metros cúbicos⁵⁸. Atualmente, 90% do hidrogênio produzido no mundo é proveniente de combustíveis fósseis⁵⁷. Por isso, diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos para produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis como carvão, bio-gás, água, etanol, glicerol e outras⁵⁹.

Além do método tradicional de obtenção do hidrogênio, a partir dos combustíveis fósseis, entre os métodos renováveis podem ser destacados os métodos por reforma a vapor, reforma a seco, decomposição térmica e eletrólise da água⁵⁹.

2.8. Fontes renováveis para produção de produtos de elevado valor agregado

Como já foi citado anteriormente, diversas fontes renováveis são utilizadas para a produção de biocombustíveis e até mesmo outros produtos, que possuem também um valor agregado. Dessas fontes podemos citar os óleos vegetais como óleo de soja, colza, palma, girassol, coco, linhaça, e diversos óleos vegetais⁶⁰. Além dos óleos vegetais, podem ser

utilizados como fontes renováveis gorduras animais, lignina, e diversos tipos de biomassa. Porém, devido a diversos fatores de se utilizar principalmente os óleos vegetais para a produção de biocombustíveis, outras fontes renováveis e com um custo menor, podem ser considerados.

Os óleos de fritura, ou óleos de soja usado, são fontes residuais e que também podem ser utilizados como matéria-prima para produção desses produtos⁶¹. A crescente demanda de produtos fritos vem aumentando cada vez mais a quantidade de rejeitos de óleos gerados. Sendo assim, os óleos de fritura se tornam fontes viáveis para serem utilizados para a produção de produtos de maior valor agregado, além disso, contribui com o problema dos resíduos de óleos usados⁶².

No trabalho de Balaji, P. *et al*⁶¹, os autores utilizaram óleo de fritura (óleo de soja usado) e dimetil carbonato para a produção de ésteres metílicos, utilizando ácido bromídrico como catalisador, obtendo rendimentos de até 94 % de ésteres.

Assim, nesse trabalho também serão realizadas reações utilizando óleo de fritura para a produção de biocombustíveis e também outros produtos que possuem um valor maior que o resíduo utilizado como precursor.

2.9. Materiais de ferro para produção de produtos de interesse

O ferro é um dos elementos mais abundantes da Terra. Como já foi dito anteriormente, os principais minerais de ferro de ocorrência natural são a hematita, goethita e magnetita. Dentre os diversos campos em que os materiais a base de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise. Catalisadores e adsorventes, não apenas à base de óxidos de ferro, têm sido usados em diversos processos industriais. Entre os processos podem-se destacar: a síntese de amônia, a conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas, desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno⁶³.

Um dos processos em que óxidos de ferro e materiais a base de ferro estão sendo utilizados, é o processo de Fischer-Tropsch. Esse processo consiste em produzir combustíveis e outros produtos químicos, a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) obtido de carvão, biomassa ou gás natural. Além de serem materiais relativamente baratos, os materiais a base de ferro tem atraído bastante atenção também por possuir uma alta atividade nos processos, principalmente no de Fischer-Tropsch⁶⁴.

Sendo assim, materiais a base de ferro e óxidos de ferro, podem ser bons materiais para diferentes aplicações na geração de produtos de interesse industrial. Nesse trabalho, o rejeito

de ferro que contém diferentes fases de óxidos de ferro será utilizado para síntese de biocombustíveis líquidos e gasosos, e produtos para outros fins comerciais e industriais.

2.10. Projeto de Inovação

De uma forma ampla e mais geral, a inovação é considerada um processo que implica desde uma novidade até um produto/processo que serão implementados. As Instituições de Ciência e Tecnologia são as principais responsáveis pela realização das pesquisas, além de gerar o conhecimento que serão utilizados como base para o desenvolvimento de tecnologias que contribuam com o processo de inovação⁶⁵.

As pesquisas realizadas nas universidades normalmente ficam estagnadas dentro da academia e a grande maioria não se tornam tecnologias capazes de saírem para o mercado. Assim, o que muitos pesquisadores vêm buscando é em como transformar a pesquisa de laboratório para uma escala industrial.

2.11. Escalonamento de tecnologias

As pesquisas desenvolvidas nas universidades são de extrema importância para o desenvolvimento de um novo produto ou um novo processo, porém, ainda não são suficientes para reproduzir a tecnologia em escala industrial.

Com isso, a junção dos conhecimentos dos cientistas (embasamento teórico e de pesquisa) e de engenheiros (conhecimento prático), pode ser uma alternativa para o sucesso no escalonamento de uma tecnologia. O escalonamento consiste em um processo utilizado na expansão, replicação e adaptação de resultados de sucesso em uma escala industrial, com base em experimentos realizados em laboratório, que devem ser enquadrados no ciclo de inovação, aprendizagem e expansão⁶⁵.

Para esse fim surgiram então os programas de pré-aceleração, que estão servindo para unir as pesquisas das universidades com o mercado, avaliando se a pesquisa e tecnologia desenvolvida na universidade é capaz e adequada para virar uma inovação e entrar para o mercado.

2.12. Escalab

O Escalab é um centro de escalonamento de tecnologias e modelagem de negócios, idealizado a partir de uma parceria com a UFMG, INCT Midas e o CIT SENAI. O Escalab faz essa conexão do conhecimento acadêmico com as exigências do mercado.

Esse centro de escalonamento trabalha em diversas vertentes e oferece as etapas necessárias para que a tecnologia atenda ao mercado. Dentre os serviços oferecidos estão: Mapeamento tecnológico e Pré-EVTE, P&D direcionado e EVTE, Pré-escalonamento e Escalonamento.

Além disso, o Escalab oferece programas em parcerias com diversos órgãos e empresas para que pesquisadores participem e possam avaliar se sua tecnologia é capaz de ser escalonada e entrar para o mercado. Dentre os programas oferecidos estão o Desafio Minerall, Escale-se e o Mining Lab Beginnings⁶⁶.

2.13. Programa Escale-se⁶⁷

O Escale-se foi um programa oferecido pelo Escalab, vinculado ao INCT Midas, ao FiemgLab e a Biominas Brasil. Esse programa contou com o aporte da Fapemig e da RHI Magnesita, no qual transformava a pesquisa desenvolvida na universidade em soluções inovadoras para o mercado.

O programa teve como objetivo, mapear as tecnologias em *Hard Science* produzidas em Minas Gerais, avaliar, mentorar e preparar para que elas chegassem mais avançadas no mercado. Além de promover a interação das equipes com o mercado, direcionando a validação dos aspectos técnicos e econômicos das tecnologias e orientando a escolha do melhor modelo de negócio. A equipe vencedora levaria um prêmio de 100 mil reais.

O Escale-se foi dividido em 4 etapas:

1. Mapeamento e Seleção das equipes: Seleção das tecnologias com potencial de negócios;
2. Pré-aceleração: Avaliação da oportunidade de negócio e mercado;
3. Pré-escalonamento: Planejamento do escalonamento da tecnologia. Como sair da escala de bancada para uma escala industrial;
4. Escalonamento: Produzir quilogramas ou toneladas e testar com um cliente real.

Pesquisadores, professores, alunos de graduação e pós-graduação do estado de Minas Gerais podiam participar do programa. As inscrições foram realizadas até o final do mês de maio de 2021.

As equipes pré-selecionadas passavam por uma etapa de entrevista, posteriormente 13 equipes foram selecionadas para participar da próxima etapa, que foi a etapa de pré-aceleração e assim por diante.

O programa teve início no dia 12 de julho de 2021, e o período total de pré-aceleração foi de 3 meses. Nessa etapa, as equipes selecionadas trabalharam para desenvolver o modelo de

negócio e avaliar os aspectos técnicos de sua tecnologia. Todas foram acompanhadas com mentorias internas e externas, participam de diversas atividades, apresentações de pitch para bancas avaliadoras, além de receberem o feedback de suas atividades.

A etapa de pré-aceleração foi finalizada na primeira semana de novembro, em que as 5 equipes mais bem colocadas foram para a etapa de pré-escalonamento⁶⁷.

2.14. EVTE: Estudo de viabilidade técnica e econômica

Várias vertentes são estudadas e avaliadas para o escalonamento de uma tecnologia. Uma das mais importantes é o estudo de viabilidade técnica e econômica, mais conhecido como EVTE.

EVTE é a capacidade de um determinado projeto ser executado, na qual se verifica a existência dos recursos técnicos e as tecnologias que viabilizam a entregas do produto, processo ou serviço. Demonstrando que o produto pode ser produzido e funciona. Esse estudo ajuda a determinar a eficácia de um projeto quanto a seus recursos técnicos, mão de obra, logística, materiais, tecnologia necessária e outros. O EVTE é uma excelente ferramenta para avaliar de uma maneira geral como o projeto pode evoluir durante o seu desenvolvimento, ajudando também na resolução dos problemas, além de acompanhar o andamento do projeto desde a fase conceitual e verificar de fato as possibilidades de o mesmo avançar ou não. Aconselha-se, a realização de um pré-EVTE com base no mercado, levando em consideração aspectos técnicos, comerciais, operacionais e econômicos^{65,68}.

São analisados os aspectos técnicos: nome e descrição da tecnologia, fluxogramas das etapas, rendimento das reações e processos, descrição dos entraves logísticos para o desenvolvimento da entrada da tecnologia no mercado, recursos necessários e disponíveis, resultado desejado do projeto, questões legais e regulamentares, objetivos do projeto, tecnologia necessária e disponível, entre outros. Além disso, os aspectos econômicos: projeção da receita, projeções de custos e investimentos, custos fixos e variáveis, possíveis fornecedores, clientes e concorrentes, análise de indicadores, estimativas de valores de produtos similares e outros. Esses são aspectos essenciais que devem ser avaliados para o desenvolvimento de uma tecnologia/processo que quer entrar para o mercado⁶⁵.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Preparo e aplicação das reações

Lama de Ferro

Nesse trabalho, como rejeito, foi utilizada a fração lama proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro. Esse material foi seco a 120 °C por 48 horas em estufa e utilizado sem nenhum tratamento químico prévio.

Reações de decomposição térmica (craqueamento)

As reações de craqueamento utilizando a mistura do rejeito de ferro e o ácido oleico (Synth) foram realizadas em um tubo de vidro que foi inserido em um reator de aço vertical conectado em linhas diretas. Foi realizada uma mistura do rejeito com ácido oleico na proporção em massa de 1:1. Essa mistura foi colocada em um tubo de vidro e utilizada nas reações de decomposição térmica. Outra fonte de carbono também foi utilizada para essa reação, o óleo de fritura. A Figura 3.1 mostra o esquema da montagem do reator e os componentes.

O reator, contendo o tubo de vidro e a mistura reacional, foi selado com uma tampa de aço com um anel de cobre e conectado a um segundo tubo de aço, onde os produtos líquidos eram coletados e, em seguida, a um manômetro para a medida da pressão. Os produtos gasosos foram coletados na saída do manômetro para posteriormente serem injetados no cromatógrafo, enquanto os produtos sólidos foram coletados dentro do tubo de vidro após o fim das reações.

O reator de aço selado, contendo o tubo de vidro, foi colocado em um forno tubular vertical e a pressão no interior do reator foi ajustada para 12,5 bar (pressurizado com argônio). Foram utilizados valores de temperaturas iguais a 250, 350, 400 e 450 °C, com taxas de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e tempos de reação de 3 a 12 horas.

Ao final das reações os gases foram coletados imediatamente, na qual um balão era conectado à torneira e coletado com uma seringa, e posteriormente injetado no cromatógrafo. O reator foi aberto após resfriamento, o líquido foi recolhido e o sólido foi lavado com hexano (Ciavikko – 98,5 %).

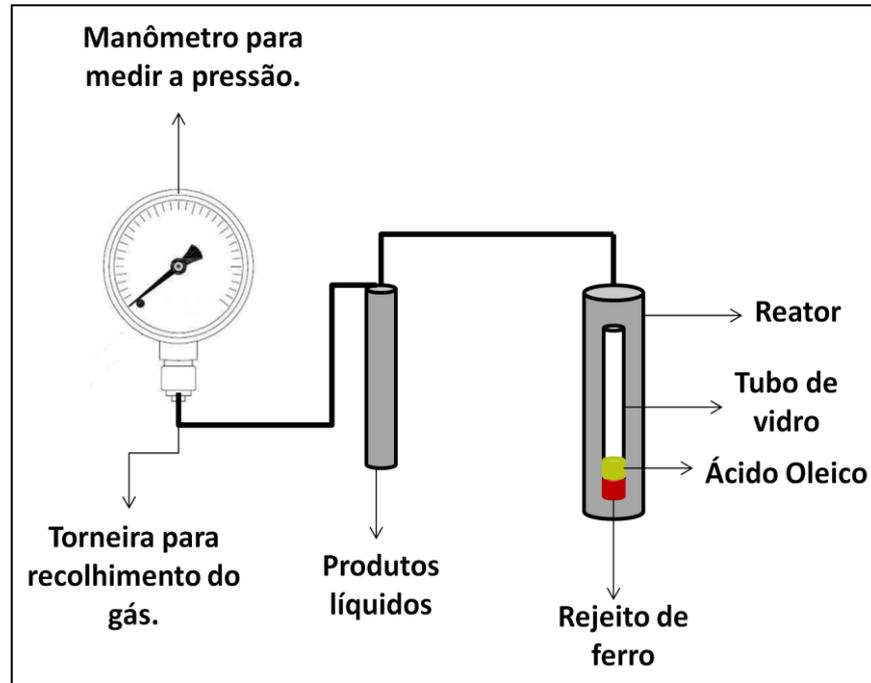


Figura 3.1 – Fluxograma do reator utilizado nas reações de decomposição térmica.

Reações utilizando outras fontes de carbono também foram realizadas no reator. No capítulo 5 a fonte utilizada foi o óleo de fritura (óleo de soja usado). As reações foram realizadas na mesma proporção e pressão como descritas anteriormente, variando o tempo de reação de 3 a 12 horas e utilizando a temperatura de 350 °C.

O óleo de fritura utilizado nas reações foi recolhido de um carrinho de churros.

A Tabela 3.1 descreve detalhadamente todas as reações realizadas e as condições. Para todas as reações o material utilizado foi o rejeito como fonte de ferro.

Tabela 3.1 - Fonte de carbono e condições de todas as reações realizadas no trabalho.

Fonte de carbono	Proporção AO /RL (massa)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Sigla
Ácido Oleico	1:1	3	250	RL_250_3h
Ácido Oleico	1:1	3	350	RL_350_3h
Ácido Oleico	1:1	3	400	RL_400_3h

Ácido Oleico	1:1	3	450	RL_450_3h
Ácido Oleico	1:1	12	350	RL_350_12h
Óleo de fritura	1:1	3	350	RF_350_3h
Óleo de fritura	1:1	12	350	RF_350_12h

Cálculo do balanço de massa das reações

Os cálculos de balanço de massa foram realizados utilizando a proporção mássica de cada fração (sólida, líquida e gasosa) produzida. As massas das matérias-primas e dos produtos sólidos e líquidos foram medidas em uma balança analítica, e a massa de gás foi obtida por diferença. Os valores apresentados nesse trabalho representam uma média das duplicatas realizadas de cada reação.

Coluna cromatográfica de sílica

Os produtos líquidos coletados foram eluídos em uma coluna cromatográfica para a remoção de compostos de ferro, como oleato de ferro, que influenciam na caracterização posterior dos outros compostos líquidos. Para a separação foi utilizada sílica como fase estacionária e os solventes hexano (Ciavicco – 98,5 %), acetato de etila (CRQ – 99,9 %) e metanol (Vetec – 99,8 %) nas proporções, apresentadas na Tabela 3.2, como fases móveis.

Os líquidos obtidos das reações foram pesados em uma balança analítica e a partir dessa massa foram calculados os valores de oleato de ferro retido na coluna e de produtos extraídos.

Tabela 3.2 - Solventes e proporções utilizadas nas colunas cromatográficas.

Solventes	Proporção
Hexano	100 %
Hexano : Acetato de etila	9:1

Hexano : Acetato de etila	8:2
Hexano : Acetato de etila	1:1
Acetato de etila	100 %
Metanol	100 %

Cálculo do índice de acidez

O índice de acidez do óleo residual de fritura foi calculado baseado na metodologia de O. Zenebon, *et al*⁶⁹. Foram pesados 2 g do óleo de fritura e colocados em um erlenmeyer, posteriormente foram adicionados 25 mL de solução de éter-etanol na proporção 2:1 e 2 gotas do indicador fenolftaleína. Essa mistura foi então titulada em triplicata com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol, até o aparecimento da coloração rosa. O volume médio gasto na titulação foi de 0,75 mL, e utilizado para os cálculos do índice de acidez utilizando a fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = V \times N \times f \times 40/m$$

Onde:

V = volume gasto na titulação

f = fator de solução do NaOH

N = normalidade da solução de NaOH

m = massa da amostra, em g

3.2. Caracterização dos materiais

Difração de Raios X (DRX)

O rejeito da mineração de ferro após secagem, a lama de ferro e os sólidos obtidos após as reações foram caracterizados por difração de raios X utilizando um aparelho Shimadzu de modelo XRD-7000 X-Ray Diffractometer, do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre (1,5406 Å) e uma velocidade de 4 min⁻¹, na faixa de 10 a 80 2θ°. Os picos característicos das amostras foram identificados utilizando o programa Search Match.

Espectroscopia Mössbauer

Os materiais de ferro foram analisados por espectroscopia Mössbauer. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrômetro convencional (CMTE Modelo MA250) do Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), com aceleração constante e fonte de ^{57}Co em matriz de ródio (Rh). As medidas foram realizadas sem aplicação de campo e a 298 K.

Os espectros foram ajustados usando o programa numérico denominado "NORMOS". Os desvios isoméricos (IS) foram referenciados em relação ao Fe natural ($\alpha\text{-Fe}$). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de 10 mg de Fe cm^{-2} .

Análise Elementar (CHN)

A porcentagem dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais foi calculada utilizando a análise elementar. Foi utilizado o equipamento Perkin Elmer, modelo 2400, da infraestrutura da Embrapa de São Carlos – SP.

Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento de análise térmica, Shimadzu DTG 60H. Para as medidas utilizou-se 2-6 mg de cada amostra, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, sendo as medidas realizadas até 900 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético ou nitrogênio a um fluxo de 50 mLmin^{-1} .

Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro da PerkinElmer, Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. A faixa de análises foi de 4000 a 550 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no laboratório de pesquisa 157/173 do Departamento de Química, UFMG.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os produtos líquidos de todas as reações foram analisados por RMN ^1H e ^{13}C utilizando um equipamento Bruker AVANCE-III 400 Nanobay. As amostras foram preparadas utilizando CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e TMS (tetrametilsilano). As análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), do Departamento de Química da UFMG.

Cromatografia Gasosa

Os gases liberados durante as reações, foram analisados por cromatografia gasosa (CG). As medidas foram realizadas no Laboratório de Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) adquiridas em um equipamento Shimadzu, modelo GC 2010 (Coluna Carboxen-1010), equipado com detectores TCD e FID, no Departamento de Química da UFMG.

A calibração dos equipamentos foi realizada utilizando uma mistura padrão contendo 3,5% mol dos gases H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 em N_2 .

Capítulo 4

Reações de decomposição térmica: Materiais de Rejeito de Ferro e ácido oleico

Objetivo Geral

O objetivo geral dessa parte do trabalho, consiste em utilizar o rejeito lama do processo do beneficiamento do minério de ferro, seco, sem nenhum tratamento químico, como fonte de ferro para reações de decomposição térmica utilizando o ácido oleico como fonte de carbono, para a produção de biocombustíveis.

Objetivos específicos

- Caracterizar o rejeito de ferro por diferentes técnicas;
- Estudar a influência do tempo e temperatura na obtenção de produtos líquidos e gasosos a partir da mistura de ácido oleico e rejeito de ferro;
- Caracterizar todas as frações sólidas, líquidas e gasosas formadas nas reações;

Resultados e Discussão

Na primeira parte do capítulo serão apresentadas as caracterizações do rejeito de ferro. Posteriormente serão apresentados os resultados das reações realizadas no reator de alta pressão, utilizando o rejeito de ferro como material e o ácido oleico como fonte de carbono, proporção mássica de 1:1, no tempo de 3 horas, variando a temperatura entre 250 e 450 °C. Serão apresentadas também as caracterizações dos produtos sólidos, líquidos e gasosos formados nas reações.

Já na segunda parte do capítulo serão apresentados os resultados das reações realizadas no reator de alta pressão, utilizando o rejeito de ferro como material e o ácido oleico como fonte de carbono, proporção mássica de 1:1, porém, variando o tempo de reação em 3 e 12 horas, e fixando a temperatura em 350 °C. O ácido oleico foi utilizado como molécula padrão para a realização dessas reações como o objetivo de estudar as interações entre óxidos de ferro com ácidos graxos de cadeia longa, e futuramente realizar trabalhos utilizando outras fontes de carbono, como fontes renováveis provenientes de oleaginosas.

4.1. Caracterização do rejeito de ferro

A fração lama do rejeito do processo de beneficiamento do minério de ferro utilizado nesse trabalho, é composta principalmente por óxidos de ferro, sílica e alumina, 50,17; 14,09; e 5,64 %, respectivamente. Essa fração foi caracterizada por diferentes técnicas, a fim de identificar as principais fases que a compunham e qual o comportamento térmico desse material, antes de utilizá-lo nas reações. A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X do rejeito de ferro.

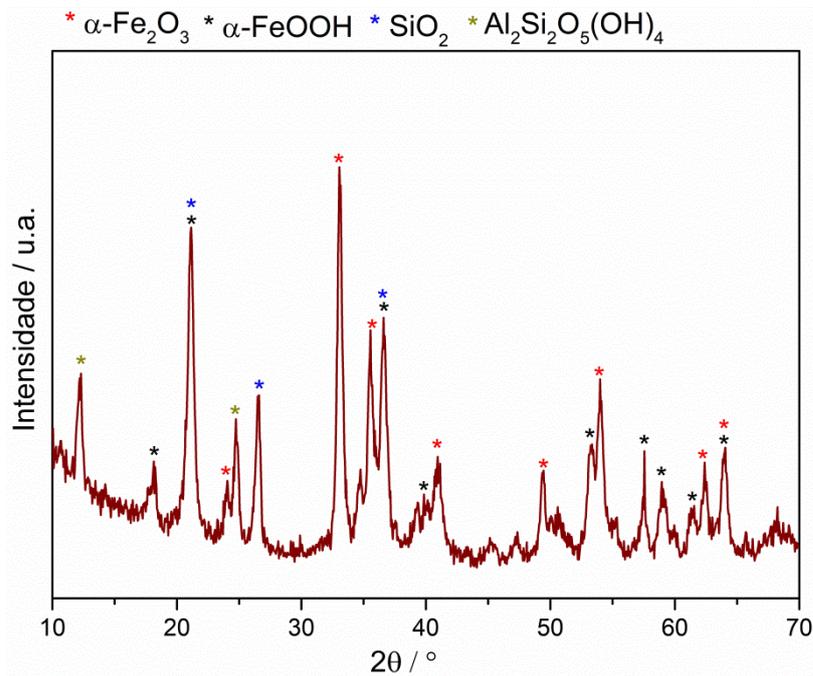


Figura 4.1 - Difratograma de raios X da fração lama do rejeito do processo de beneficiamento do minério de ferro.

A partir desse resultado foi possível identificar as principais fases presentes nesse material. As fases de óxidos de ferro observadas são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ JCPDS 3-800) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$ JCDPS 81-462). Foi possível identificar também as fases de sílica (SiO_2 JCPDS 3-420) e de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ JCPDS 78-2109). Esses resultados corroboram com resultados encontrados no trabalho de Figueiredo M. et al³⁵, no qual essas fases foram identificadas em um rejeito de ferro da barragem de Fundão.

A análise de espectroscopia Mössbauer foi realizada, sendo possível identificar e comprovar as fases de ferro presentes no material, já identificadas na difração por raios X. A Figura 4.2 mostra o espectro Mössbauer para o rejeito de ferro.

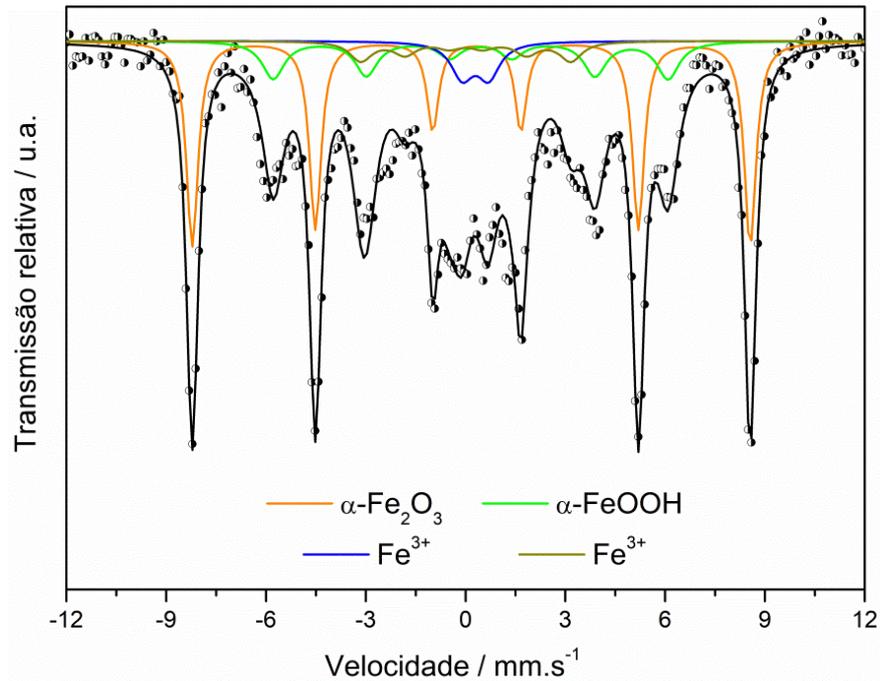


Figura 4.2 - Espectro Mössbauer da fração lama do rejeito do processo de beneficiamento do minério de ferro.

Como pode ser observado, os parâmetros foram ajustados para três sextetos, um pertencente à fase de hematita, outro pertencente à fase de goethita e um pertencente a uma fase de Fe^{3+} . Além disso, um duplete pertencente a uma fase de Fe^{3+} , que pode estar relacionada à presença de íons Fe^{3+} superparamagnético ou correspondente à presença de partículas muito pequenas na superfície do material. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos para o rejeito de ferro.

Tabela 4.1 – Parâmetros hiperfinos obtidos para o rejeito de ferro.

Amostra	Composto/estado de oxidação	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	Δ/ε (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	B_{HF} (T) \pm (0,5 T)	Área relativa (\pm 1%)
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,35	-0,17	51,8	45
LAMA	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0,38	-0,28	36,8	30
	(Fe^{3+})	0,18	-0,01	15,7	13
	(Fe^{3+})	0,39	0,79	-	12

Observa-se que o rejeito é composto majoritariamente pelas fases de hematita e goethita, sendo uma área de 45 e 30 %, respectivamente.

O comportamento térmico do rejeito foi avaliado a partir da análise termogravimétrica realizada em atmosfera oxidante. A Figura 4.3 mostra a curva TG do material.

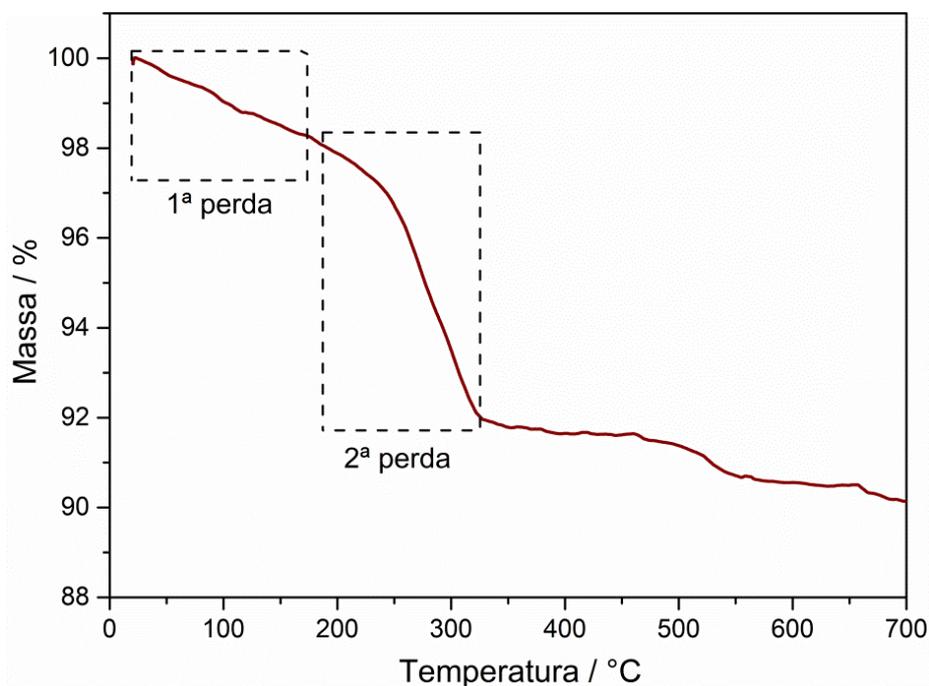


Figura 4.3 - Curva termogravimétrica da lama de ferro, realizada em atmosfera oxidante.

A primeira perda de massa observada está associada a perda de água adsorvida na superfície do material, em temperaturas até aproximadamente 170 °C, se referindo a dessorção da água adsorvida ligada por ligações de hidrogênio⁷⁰. A segunda perda que acontece entre as temperaturas de 200-300 °C está associada a desidroxilação da goethita, para formação de hematita⁷¹. Pode ser observado que o rejeito apresenta uma boa estabilidade térmica, visto que a perda total de massa foi de aproximadamente 8 %.

4.2. Reação do ácido oleico e o rejeito de ferro – tempo, pressão e massa constantes.

As reações entre o ácido oleico e o rejeito, ocorreram em um reator, no qual foram colocadas quantidades proporcionais, 1:1, em massa de ácido oleico e rejeito (4,475 g) o que corresponde a 5 mL de ácido oleico. As reações foram realizadas a pressão de 12,5 bar, por 3 horas, variando-se a temperatura em 250, 350, 400 e 450 °C.

As reações foram nomeadas utilizando as letras RL representando a reação com a fração lama do rejeito de ferro, além da temperatura e tempo reacional, conforme Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Siglas das reações realizadas no reator em diferentes temperaturas.

Material	Temperatura/°C	Tempo/h	Sigla
----------	----------------	---------	-------

Rejeito de ferro	250	3	RL_250_3h
Rejeito de ferro	350	3	RL_350_3h
Rejeito de ferro	400	3	RL_400_3h
Rejeito de ferro	450	3	RL_450_3h

Nessas reações houve a formação de três frações: sólida, líquida e gasosa que foram caracterizadas por diversas técnicas como difração de raios X (DRX), análise elementar (CHN), análise térmica (TG), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e cromatografia gasosa (CG).

Na Figura 4.4 são apresentados os balanços de massa obtidos após as reações por 3 horas e diferentes valores de temperatura, considerando-se a massa total de sólido, ou seja, considerando-se a massa do rejeito de ferro utilizada.

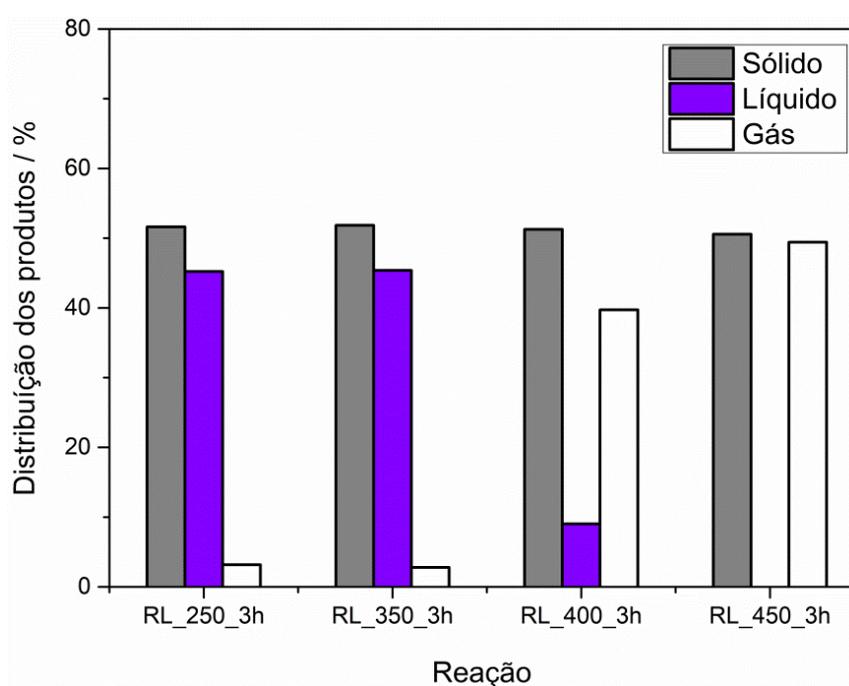


Figura 4.4 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, variando a temperatura, considerando a massa de rejeito de ferro nos produtos sólidos.

É possível observar que de maneira geral, aproximadamente metade da massa obtida após as reações refere-se aos produtos sólidos. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura favorece a formação de gás, sendo que na reação a 450 °C não foi mais observada a fração líquida.

Considerando-se que uma parte da fração sólida obtida se refere à compostos de ferro, os valores foram recalculados baseando-se nos teores de carbono presentes nos sólidos, obtidos por análise elementar, Tabela 4.3.

Nesse caso, objetiva-se identificar qual a real fração da cadeia orgânica foi transformada em compostos sólidos, tipicamente compostos carbonáceos. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.5.

Tabela 4.3 – Teores de C, N e H em % obtidos por análise elementar dos sólidos provenientes das reações realizadas no reator em diferentes temperaturas.

Produto	C / %	H / %	N / %
SRL_250_3h	3,21	1,18	0,01
SRL_350_3h	3,67	1,24	0,01
SRL_400_3h	2,50	0,42	0,04
SRL_450_3h	5,26	0,39	0,01

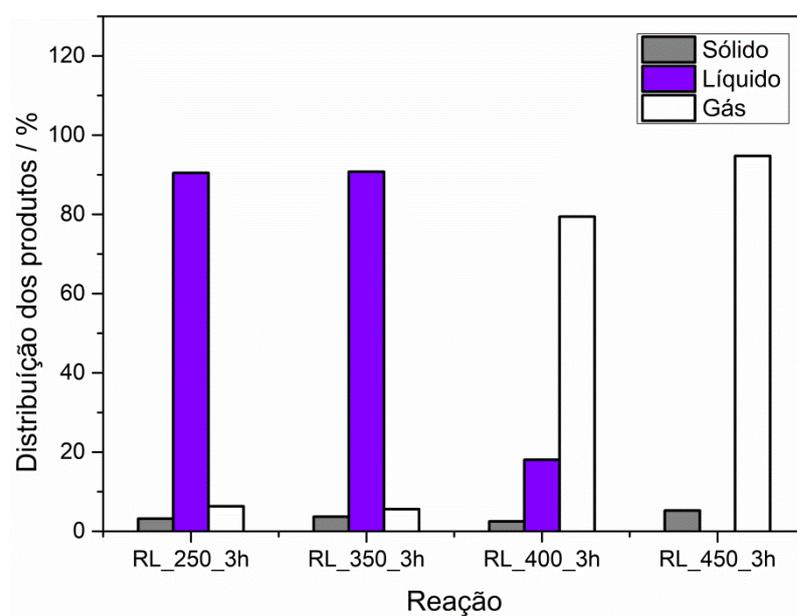


Figura 4.5 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, variando a temperatura, desconsiderando a massa de ferro nos produtos sólidos.

É possível observar que apenas uma fração muito pequena da cadeia do ácido oleico foi convertida em sólidos carbonáceos (menor que 6,0% para todos os materiais). Mostrando uma baixa formação de coque, o que é uma grande vantagem visto que reações desse tipo formam uma grande quantidade de compostos orgânicos na superfície dos produtos sólidos.

No trabalho de Xing, S. e colaboradores⁷², os autores fizeram a desoxigenação do ácido oleico utilizando um catalisador de níquel, eles obtiveram interessantes produtos líquidos e gasosos, porém houve a formação de uma grande quantidade de coque, em torno de 22%.

A formação de coque em reações catalíticas impede um melhor desempenho do catalisador, ou diminui a eficiência do material utilizado para promover a reação⁷², como no caso desse trabalho, em que o ferro presente no material de partida é utilizado para craquear o ácido oleico e ser seletivo para alguns produtos. Uma das vantagens de usar materiais a base de ferro são que esses materiais possuem atividade de oxidação e é minimamente desativado por deposição de coque⁷³.

Analisando a distribuição dos produtos, pode ser observado que as reações a 250 e 350 °C levaram à formação de uma grande quantidade de produtos líquidos, enquanto as reações a 400 e 450 °C produziram elevada quantidade produtos gasosos.

No trabalho de Justice A, *et al*⁷⁴, é discutido reações de pirólise do ácido oleico, em temperaturas variando de 350 a 450 °C, tempos de 1 a 8 horas. As reações resultaram na formação de n-alcenos, alcenos e ácidos graxos com uma diminuição no número de carbono dos produtos de acordo com o aumento do tempo e da temperatura de reação, sendo assim, esses resultados seguem uma tendência de que maiores temperaturas ocasionam a formação de maior proporção de produtos gasosos.

Caracterização dos produtos sólidos

Os sólidos obtidos nas reações foram caracterizados além da análise elementar (CHN), por TG, DRX, e espectroscopia Mössbauer. Para a nomenclatura dos sólidos obtidos das reações foi utilizado o mesmo código referente ao material e condições reacionais, mas adicionando na inicial a letra S para representar o sólido, conforme mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Nomenclatura dos sólidos obtidos das reações entre o ácido oleico e rejeito de ferro.

Fração	Temperatura/°C	Tempo/h	Sigla
Sólida	250	3	SRL_250_3h
Sólida	350	3	SRL_350_3h
Sólida	400	3	SRL_400_3h
Sólida	450	3	SRL_450_3h

Para os resultados obtidos na análise elementar (Tabela 4.3), os teores de carbono foram baixos, como já mostrados anteriormente. O teor de hidrogênio também é baixo para todos os materiais e pode ser associado a alguma funcionalização, defeito ou grupo funcional no carbono. Como esperado, o teor de nitrogênio é desprezível.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas de raios X para todos os sólidos obtidos para cada reação realizada. É possível observar fases de ferro e picos referentes a fase de sílica presente na amostra.

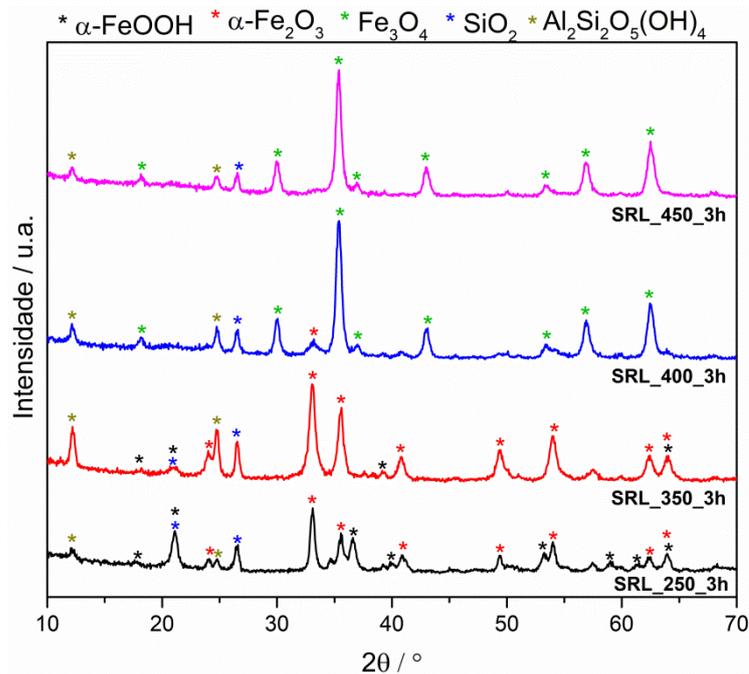


Figura 4.6 - Difratogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com ácido oleico e rejeito de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, por 3 horas em diferentes temperaturas.

Como pode ser observado, para os materiais SRL_250_3h e SRL_350_3h, as fases de hematita (α -Fe₂O₃) e goethita (α -FeOOH) estão em maior proporção relativa. A fase α -Fe₂O₃ foi confirmada pelo JCPDS 3-800 e seus planos de reflexões podem ser observados com 2θ e seus respectivos índices de Miller igual a 33,14° (104), 35,58° (110), 40,82° (024), 49,31° (024), 53,94° (116), 62,34° (214) e 63,97° (300)^{75,76}. Já a fase α -FeOOH foi confirmada pelo JCPDS 81-462 e possui os planos de reflexão com 2θ e seus índices de Miller igual a 21,16° (110), 36,64° (111), 39,88° (210), 53,27° (221), 59,08° (160), 61,42° (250) e 63,97° (061)⁷⁷.

Para os materiais SRL_400_3h e SRL_450_3h não foram observadas as fases de hematita e goethita e a fase magnetita (Fe₃O₄) foi a fase de ferro principal nesses materiais. Essa fase foi confirmada pelo JCPDS 1-1111, os planos de reflexões podem ser observados em 2θ e seus respectivos índices de Miller igual a 18,15° (111), 30,00° (220), 35,36° (311), 36,98°

(222), $43,02^\circ$ (400), $53,38^\circ$ (422), $56,88^\circ$ (511) e $62,46^\circ$ (440)^{78,79}. Em todos os materiais podem ser observados picos característicos de sílica (SiO_2 JCPDS 3-420) e de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ JCPDS 78-2109). Como esperado, não foram observados picos referentes à fase de carbono, visto que, como mostrado anteriormente a concentração de carbono nos sólidos foi menor que 6 %.

Esses resultados mostram que vários tipos de reações estão acontecendo à medida que a temperatura da reação aumenta, visto que o rejeito usado como material de partida possui apenas Fe^{3+} na forma de goethita e hematita em sua composição.

Outra técnica utilizada para verificar as fases de ferro formadas nos materiais foi a espectroscopia Mössbauer. A Figura 4.7 mostra os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para os sólidos formados nas diferentes reações.

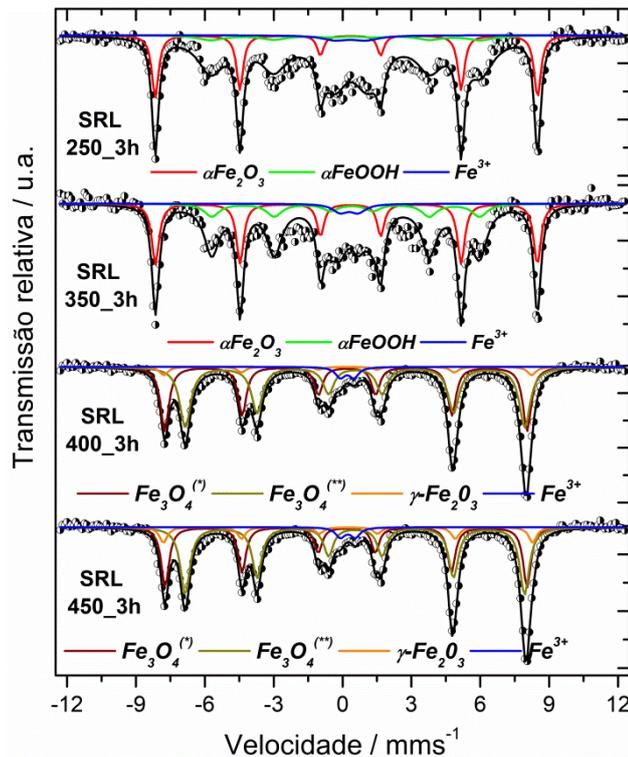


Figura 4.7 - Espectros Mössbauer para os sólidos das reações realizadas em diferentes temperaturas, por 3h a pressão de 12,5 bar, na proporção 1:1.

Para os sólidos SRL_250_3h e SRL_350_3h os parâmetros foram ajustados para dois sextetos, pertencentes às fases de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e um duplete pertencente aos íons Fe^{3+} . Já as amostras sólidas SRL_400_3h e SRL_450_3h tiveram parâmetros ajustados para três sextetos pertencentes às fases maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), sendo dois sextetos pertencentes a essa fase de magnetita com sítios tetraédricos e octaédricos separadamente. Um duplete também pode ser observado, referentes à íons Fe^{3+} ,

isso é uma evidência de ferro superparamagnético, o que indica que os íons Fe^{3+} estão dispersos na superfície do material. Pode indicar também que essas partículas possuem um tamanho muito pequeno⁸⁰.

A presença de magnetita nesses materiais mostra que estão ocorrendo reações de redução durante as reações de decomposição, como foi observado também na difração de raios X. Trabalhos como o de Ponomar, V. *et al*⁸¹, relatam que hematita e goethita podem ser reduzidos a magnetita utilizando hidrogênio e também utilizando óleos vegetais e/ou carbono (que é formado durante as reações). Além disso, a temperatura é outro fator que favorece a redução parcial da hematita, em que temperaturas acima de 305 °C dão início à redução desse material dependendo do redutor utilizado⁸². As equações 1 e 2 mostram essas possíveis reações de redução que podem ocorrer⁸³.



A partir dos valores das áreas relativas de cada sítio de ferro, mostradas na Figura 4.8, foi possível obter a razão das áreas referentes aos sítios octaédricos/tetraédricos da magnetita, para os materiais SRL_400_3h e SRL_450_3h. Para o primeiro a razão obtida foi de 1,63 e para o segundo foi de 1,67. Os valores esperados para uma magnetita considerada perfeita seria 2, onde são esperados sítios octaédricos com o ferro em dois estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e os sítios tetraédricos com o ferro em apenas um estado de oxidação (Fe^{3+})⁸⁴.

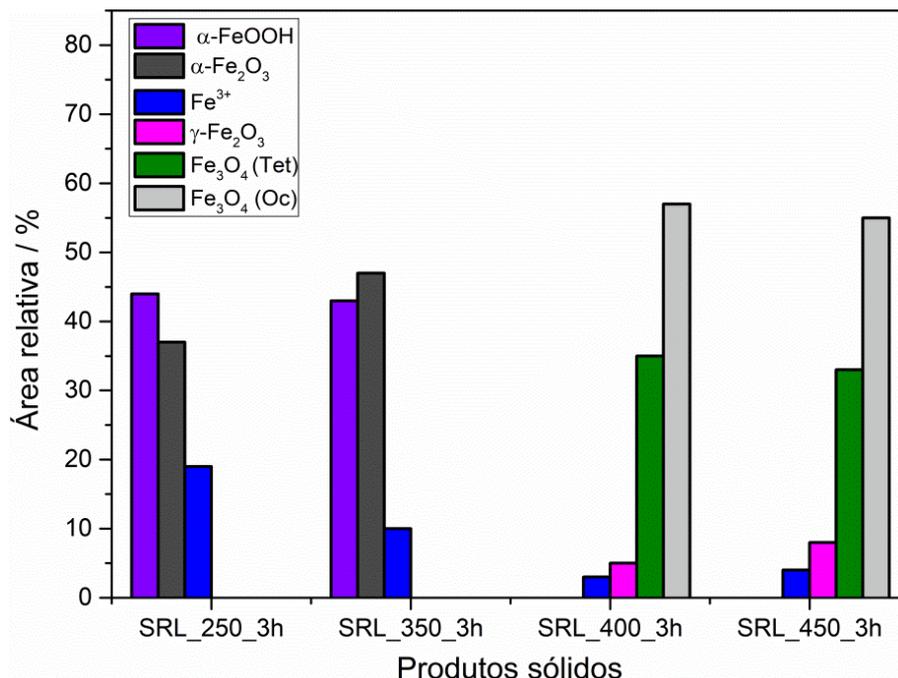


Figura 4.8 - Distribuição da área relativa correspondente a cada fase para os sólidos obtidos nas reações em diferentes temperaturas.

Os valores observados para os sólidos obtidos nesse trabalho sugerem que uma parte dos sítios octaédricos podem ter sofrido alguma reação de oxidação, ou seja, partes dos íons Fe^{2+} oxidaram para Fe^{3+} , o que explica a presença da fase maghemita. Esse sólido apresenta a mesma estrutura cristalina da magnetita, contudo, e é formada a partir da oxidação dessa.

A Tabela 4.5 mostra os parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações em diferentes temperaturas. Os valores encontrados dos parâmetros corroboram com os valores teóricos encontrados para as fases relacionadas a essa temperatura de análise.

Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações.

Amostra	Composto/estado de oxidação	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	Δ/ε (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	B_{HF} (T) \pm (0,5 T)	Área relativa (\pm 1%)
SRL_250_3h	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,16	51,6	37
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,36	-0,26	36,4	44
	Fe^{3+}	0,45	1,35	-	19
SRL_350_3h	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,18	51,6	47
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,36	-0,26	36,1	43
	Fe^{3+}	0,39	0,78	-	10
SRL_400_3h	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,34	-0,01	49,8	5
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(*)}$	0,27	-0,03	49,0	35
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(**)}$	0,64	0,00	45,9	57
	Fe^{3+}	0,33	0,66	-	3
SRL_450_3h	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,34	-0,01	49,8	8
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(*)}$	0,26	-0,03	48,9	33
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(**)}$	0,64	0,00	45,8	55
	Fe^{3+}	0,32	0,65	-	4

$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(*)}$ (sítio Fe^{3+} - sítio tetraédrico da magnetita)

$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(**)}$ (sítio Fe^{3+e2+} - sítio octaédrico da magnetita)

A análise de termogravimetria foi realizada, em atmosfera oxidante, a fim de identificar os eventos de perdas de massa para cada um dos sólidos. A Figura 4.9 mostra as curvas obtidas para todos os sólidos. As curvas referentes aos SRL_250_3h e SRL_350_3h foram apresentadas juntos, por terem perfis semelhantes, assim como para os resultados dos sólidos SRL_400_3h e SRL_450_3h.

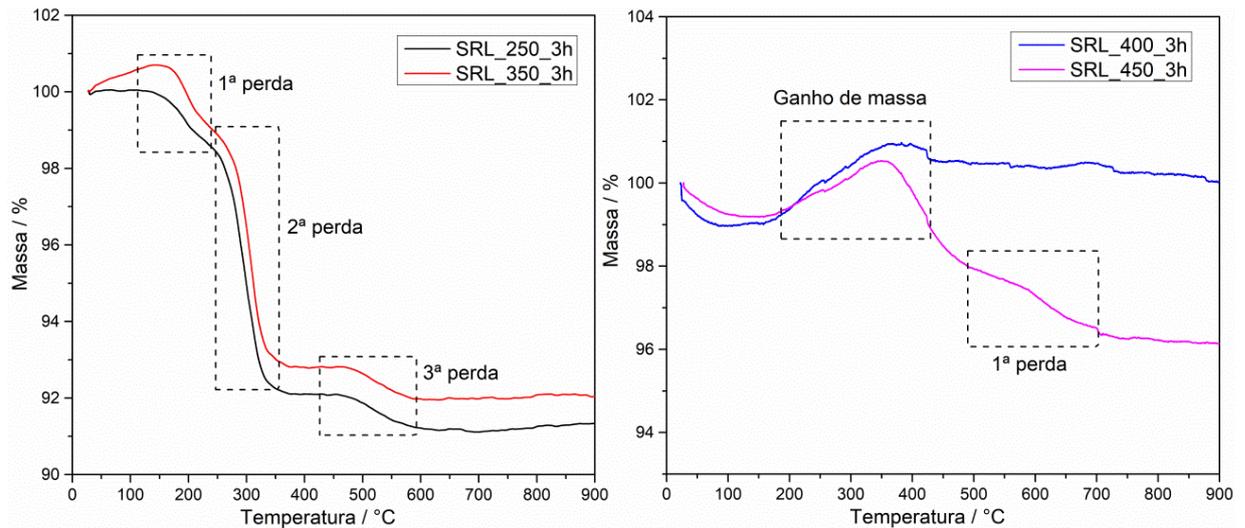
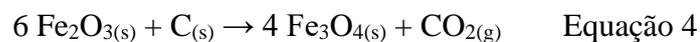
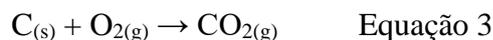


Figura 4.9 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações em diferentes temperaturas.

Para as curvas dos sólidos SRL_250_3h e SRL_350_3h, podem ser observado três eventos de perdas de massa. A primeira perda pode estar associada a perda de água dos sólidos e corresponde a uma porcentagem muito baixa, sendo de aproximadamente 1%. Já a segunda perda na faixa de 200-300 °C está associada à desidroxilação da fase goethita, presente nesses sólidos⁷¹. Esse mesmo evento de perda de massa foi observado na curva termogravimétrica do rejeito (Figura 4.3). A terceira perda de massa na faixa de 450-600 °C pode ser associada a oxidação de materiais carbonáceos (Equação 3), ou até mesmo pode estar relacionada a redução de óxidos de ferro por materiais carbonáceos (Equação 4), sendo uma perda pequena, de aproximadamente 1%⁸³.



Para as curvas dos sólidos SRL_400_3h e SRL_450_3h o padrão foi completamente diferente. Um evento de ganho de massa em torno de 200-400 °C pode ser observado. Esse evento corresponde a oxidação do ferro presente nos sólidos, ou seja, foi mostrado anteriormente que esses sólidos contém a fase magnetita, sendo assim, em atmosfera oxidante essa magnetita foi oxidada, ocasionando um ganho de massa de aproximadamente 1%. Para o sólido SRL_450_3h foi também observado um evento de perda de massa na faixa de 500-700 °C de aproximadamente 2% e pode estar associada também a oxidação de materiais carbonáceos ou a redução de óxido de ferro por materiais carbonáceos, como já citado anteriormente. O sólido SRL_400_3h não apresentou mais nenhum evento significativo.

Caracterização dos produtos líquidos

O balanço de massas obtido para as reações mostra que uma quantidade considerável de produtos líquidos foi obtida apenas para as reações RL_250_3h e RL_350_3h, Figura 4.2. Esses produtos foram caracterizados por TG, IV, RMN de ^1H e ^{13}C . Os produtos foram nomeados semelhantes aos códigos das reações, adicionando a letra L inicialmente, por exemplo, para a reação RL_250_3h, seu produto líquido ficou LRL_250_3h.

Tabela 4.6 - Nomenclatura dos líquidos obtidos das reações entre o ácido oleico e rejeito de ferro.

Fração	Temperatura/°C	Tempo/h	Sigla
Líquida	250	3	LRL_250_3h
Líquida	350	3	LRL_350_3h
Líquida	400	3	LRL_400_3h
Líquida	450	3	LRL_450_3h

Primeiramente a análise por termogravimetria foi realizada em atmosfera inerte de N_2 . A Figura 4.10 mostra as curvas TG para os produtos líquidos e para o ácido oleico para comparação.

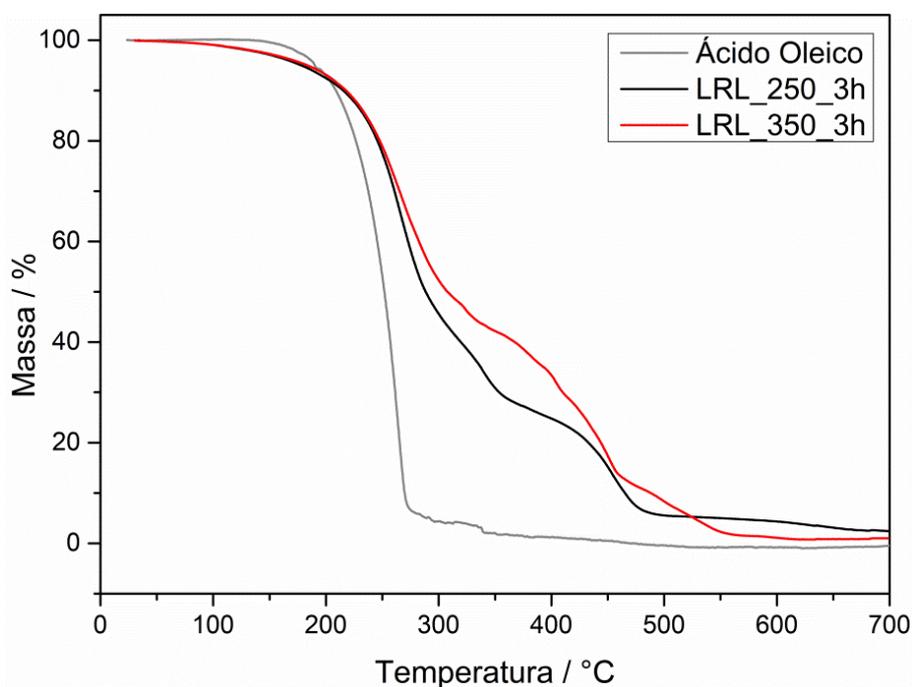


Figura 4.10 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera de N_2 , para o ácido oleico e os produtos líquidos LRL_250_3h e LRL_350_3h.

Pode ser observado que para a curva do ácido oleico há apenas um único evento de perda de massa, em torno de 300 °C, correspondente a sua evaporação/decomposição⁸⁵. Já nas curvas correspondentes aos produtos líquidos, podem ser observados diferentes eventos de perda de massa. O primeiro evento para ambos os produtos líquidos, em torno de 300 °C, pode ser associado a presença de ácido oleico livre nos produtos. Os demais eventos observados para os produtos líquidos sugerem a formação de outros produtos que apresentam diferentes temperaturas de decomposição.

Os líquidos obtidos também foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do IV, e os resultados obtidos foram comparados ao espectro do ácido oleico, Figura 4.11.

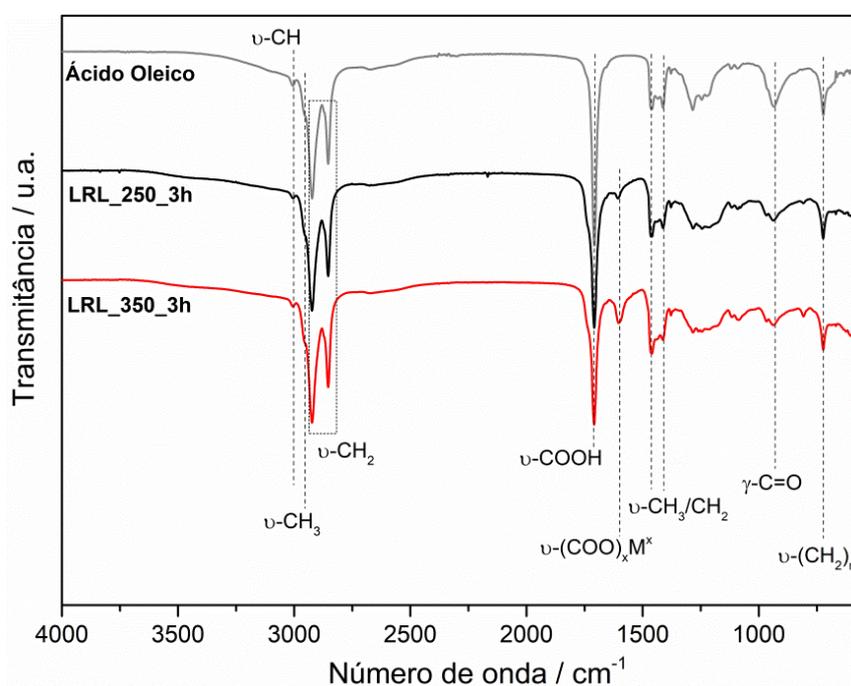


Figura 4.11 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRL_250_3h e LRL_350_3h.

Pode-se observar que os espectros dos líquidos LRL_250_3h e LRL_350_3h apresentam diversas bandas semelhantes às bandas observadas no espectro do ácido oleico. Em todos os espectros foi possível observar bandas em torno de 3009 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo $-\text{CH}$. Pode ser observado um ombro em torno de 2955 cm^{-1} pertencente ao estiramento assimétrico do grupo $-\text{CH}_3$ e os estiramentos simétrico e assimétrico do grupo $-\text{CH}_2$ na região de 2922-2853 cm^{-1} . Além disso, na região de 1400-1200 cm^{-1} são observadas bandas comuns aos três espectros, essas bandas correspondem ao dobramento dos grupos alifáticos $-\text{CH}_2$ e CH_3 , em aproximadamente 930 cm^{-1} encontra-se a banda de deformação

angular fora do plano do grupo -C=O de ácidos carboxílicos e finalmente uma banda em torno de 723 cm^{-1} corresponde ao estiramento de sobreposição dos grupos $(\text{-CH}_2)_n$ da molécula⁸⁵.

A região entre $1720\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ é a região onde podem ser observadas mudanças nos espectros do ácido oleico e dos produtos líquidos. A banda em 1711 cm^{-1} pertence ao estiramento do grupo -COO^- de ácido carboxílico, essa banda é observada nos três espectros, porém pode ser visto que a intensidade dessa banda diminui para os espectros dos líquidos quando comparado com a intensidade dessa mesma banda para o espectro do ácido oleico. Enquanto ocorre essa diminuição, o surgimento de uma nova banda é observada em torno de 1600 cm^{-1} , essa banda pertence ao estiramento assimétrico do grupo $\text{-COO}^-\text{M}^+$ de carboxilatos metálicos⁸⁶, indicando que houve a formação do carboxilato de ferro. Pode ser observado também que essa banda aumenta de intensidade com o aumento da temperatura de reação, ou seja, para a reação realizada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ essa banda de carboxilato de ferro foi maior do que para a reação processada em $250\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos resultados obtidos na espectroscopia IV foi possível identificar as perdas de massa obtidas nas curvas TG. A confirmação de oleatos de ferro nos produtos líquidos sugere que as perdas observadas nas curvas TG desses produtos sejam de oleatos de ferro. No trabalho de Hoang, *et al*⁸⁷, os autores sintetizaram oleatos de ferro para sínteses de nanotubos de ferro, e o oleato caracterizado por TG e apresentou perdas de massas semelhantes a desse trabalho. As curvas apresentaram mais de uma perda de massa, isso sugere a formação de diferentes tipos de oleatos, ou seja, o cátion Fe^{3+} pode ser coordenar de forma monodentada, bidentada ou em ponte⁸⁸ e assim apresentar eventos de perdas de massa diferentes.

Análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas a fim de identificar outros possíveis produtos formados durante as reações, e que não puderam ser identificados por IV. Porém, como os produtos líquidos possuem íons ferro em sua estrutura essa medida não pode ser realizada diretamente, pois essa é uma técnica onde o equipamento é sensível a esse tipo de metal.

Uma solução proposta foi a realização de uma coluna cromatográfica, utilizando sílica como fase estacionária, para realizar a separação dos produtos, e principalmente separar o ferro presente na fração líquida. A Tabela 4.7 mostra os solventes e as proporções utilizadas para realizar a separação dos produtos líquidos pela coluna cromatográfica para o produto LRL_350_3h.

Tabela 4.7 – Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_350_3h.

Solvente	Proporção	Frasco(s)	Cor
Hexano	100 %	1-2	Incolor
Hex:Acetato	9:1	3-6	Incolor
Hex:Acetato	8:2	7-8	Amarelada
Acetato	100 %	9-10	Amarelada
Metanol	100 %	11	Limpeza

Após a coluna cromatográfica, verificou-se que houve apenas a separação de um único produto, ou seja, as frações coletadas foram agrupadas de acordo com as cores semelhantes e solventes, sendo assim, apenas um produto foi separado e identificado. A partir da massa de líquido colocado na coluna e a massa obtida após a passagem pela coluna, foi possível calcular a porcentagem do produto líquido separado. A Tabela 4.8 mostra esse resultado.

Tabela 4.8 – Massas em g e % de oleato de ferro retido na coluna e produto extraído da coluna cromatográfica para o produto LRL_350_3h.

Coluna	Massa / g	Massa / %	Produto
Retida	0,1602	42	Oleato de ferro
Extraída	0,2238	58	Produto

De acordo com o resultado apresentado, pode ser observado que 42 % de massa ficou retida na coluna, isso sugere que o produto retido seja o oleato de ferro, visto que esse foi o produto de ferro identificado nas técnicas anteriores.

Sendo assim, o produto extraído foi então analisado por RMN de ^1H e ^{13}C . As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para o produto após a separação cromatográfica, respectivamente.

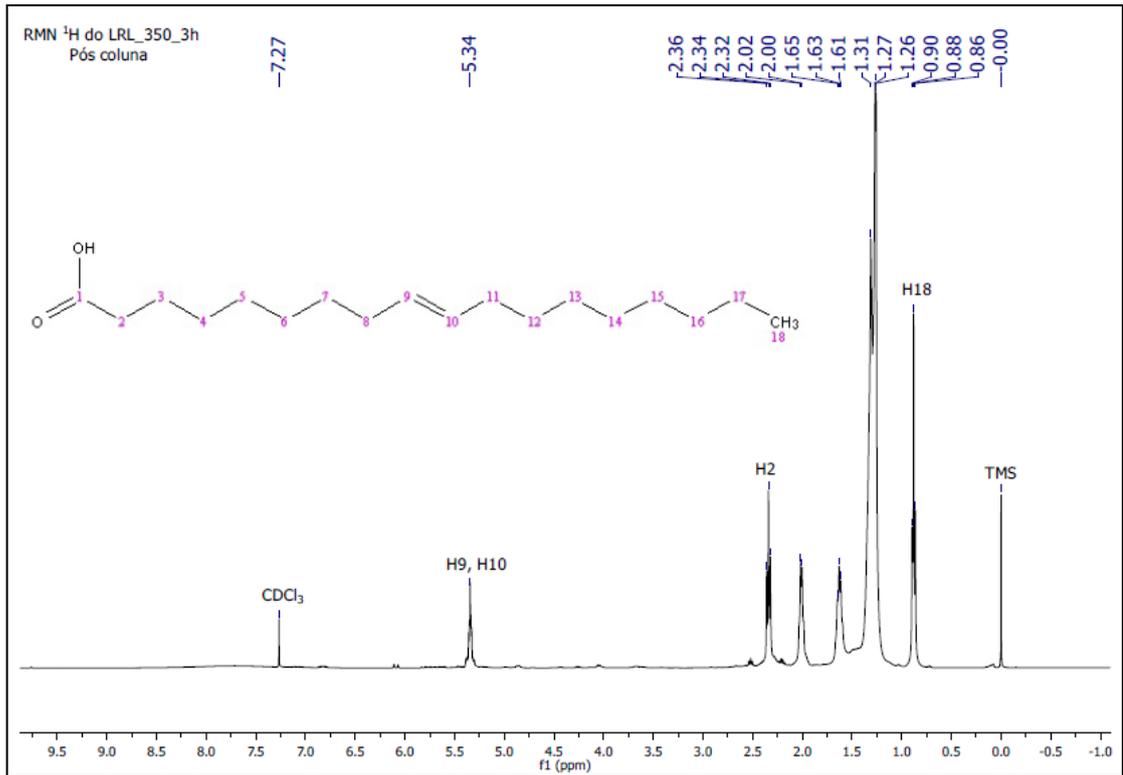


Figura 4.12 - Espectro de RMN de ^1H do produto LRL_350_3h após passar pela coluna cromatográfica.

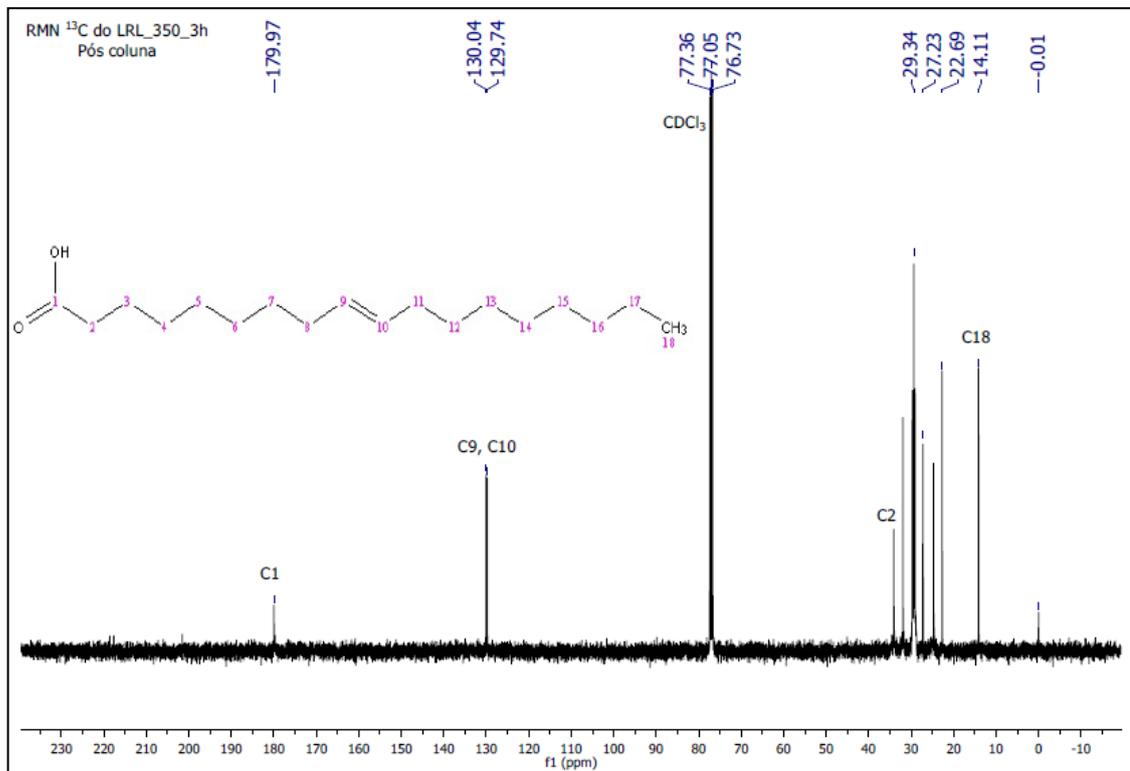


Figura 4.13 - Espectro de RMN de ^{13}C do produto LRL_350_3h após passar pela coluna cromatográfica.

Pode ser observado que os espectros das Figuras 4.12 e 4.13 correspondem ao ácido oleico. No espectro de RMN de ^1H , é possível identificar um sinal em 5,33 ppm, relacionado aos hidrogênios da dupla ligação (H9, H10) do ácido. Um sinal tripleto em 2,32 ppm está relacionado ao hidrogênio ligado ao carbono alfa à carbonila (H2). Os picos não assinalados no espectro correspondem aos hidrogênios da cadeia longa alifática do ácido oleico. Os hidrogênios correspondentes ao carbono terminal é o mais desblindado e o sinal se encontra em 0,90 ppm (H18).

Para o espectro de RMN de ^{13}C do ácido oleico, o sinal em 180 ppm é referente ao carbono da carbonila (C1). O carbono alfa ao carbono da carbonila aparece em 34 ppm (C2). Na região de 129-130 ppm estão representados os sinais relativos aos carbonos C9 e C10 que fazem uma dupla ligação entre si. Os outros sinais entre 22-32 ppm, são os carbonos alifáticos da cadeia do ácido graxo, e o sinal em 14 ppm está relacionado ao carbono mais desblindado (C18), o CH_3 terminal.

A partir de todos os resultados obtidos, foi possível verificar que o único produto líquido separado na coluna cromatográfica foi o ácido oleico.

A coluna também foi realizada para o líquido LRL_250_3h, e os resultados foram bem semelhantes. Ou seja, para a fração líquida houve apenas a formação de oleato de ferro e o restante do líquido foi ácido oleico que não reagiu. O ácido oleico foi confirmado também pela análise de RMN de ^1H e ^{13}C , os espectros se encontram no apêndice (Figura – A1 e A2). A Tabela 4.9 mostra os solventes e as proporções utilizadas na coluna cromatográfica, enquanto a Tabela 4.10 mostra os valores da porcentagem dos produtos separados pela coluna cromatográfica para o produto líquido LRL_250_3h.

Tabela 4.9 – Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_250_3h.

Solvente	Proporção	Frasco(s)	Cor
Hexano	100 %	1-2	Incolor
Hex:Acetato	1:1	3-6	Amarelada
Acetato	100 %	7-8	Amarelada
Metanol	100 %	9	Limpeza

Tabela 4.10 - Massas em g e % de ferro retido na coluna e produto extraído da coluna cromatográfica para o produto LRL_250_3h.

Coluna	Massa / g	Massa / %	Produto
---------------	------------------	------------------	----------------

Retida	0,0514	17	Oleato de ferro
Extraída	0,2436	83	Produto

Esses resultados mostraram que o ácido oleico não reagiu nessas condições para formação de produtos líquidos de interesse, houve apenas a formação do oleato de ferro, e o restante de líquido obtido no balanço de massa se trata do ácido oleico que não reagiu.

Na literatura não foi reportado até o momento trabalhos que descrevem sínteses de oleatos de ferro como foi obtido nesse trabalho. Normalmente, oleatos são obtidos a partir de um sal de ferro juntamente com oleato de sódio⁸⁹, ou sal de ferro juntamente com o ácido oleico e outros solventes⁸⁷. Porém em todos os trabalhos os oleatos são utilizados para síntese de nanopartículas ou outros tipos de materiais nanoestruturados de ferro. Em nenhum trabalho esses materiais são utilizados para a síntese de biocombustíveis.

Já foram reportados na literatura trabalhos como o de Perígolo, D. *et al*⁹⁰ e Luciano, V. *et al*⁸⁵, em que os autores utilizaram no primeiro trabalho oleatos de sódio para síntese de combustíveis e no segundo trabalho sintetizaram oleatos de cobre para a síntese de combustíveis também.

Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa. A Figura 4.14 mostra a distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 400 e 450 °C, visto que para as reações realizadas a 250 e 350 °C a porcentagem de produtos gasosos formados foi muito baixa. Usualmente para as reações de craqueamento térmico e/ou pirólise, a composição dos produtos gasosos é tipicamente composta por CO, CO₂, hidrocarbonetos leves e H₂, dependendo da matéria prima e das condições de reação⁹¹.

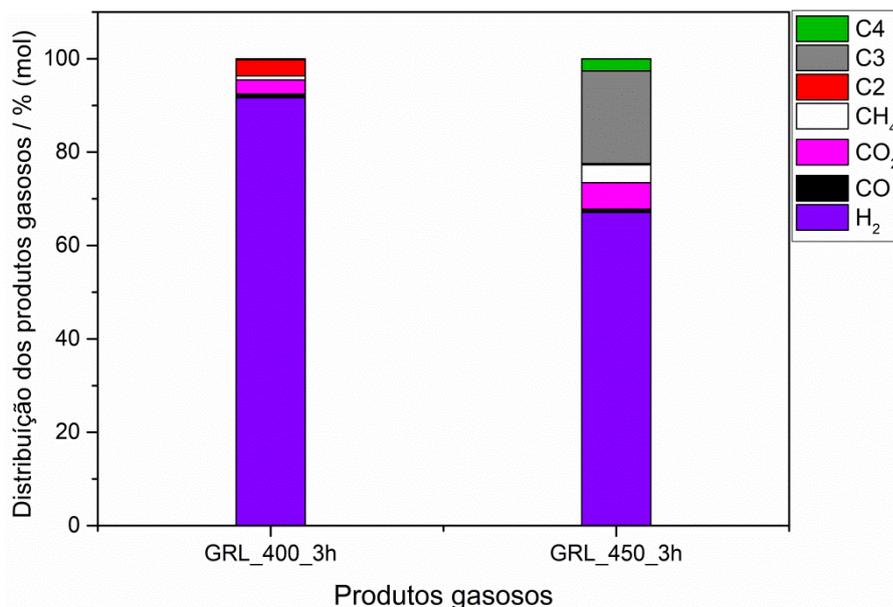


Figura 4.14 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas em 400 e 450 °C.

Como pôde ser observado no balanço de massas, para as reações em menores temperaturas a porcentagem de conversão em produtos gasosos foi muito baixa.

Para as reações realizadas a 400 e 450 °C as conversões foram maiores em produtos gasosos sendo de 80 % e 95 % respectivamente. No trabalho de Asikin, *et al*⁹², eles mostraram que quanto maior a temperatura de reação, maior é a porcentagem de conversão em produtos gasosos, indicando que a quebra da ligação C-C é favorecida em maiores temperaturas, resultando na formação de espécies voláteis e leves. Além disso, a seletividades das reações RL_400_3h e RL_450_3h foi maior para o gás hidrogênio, sendo de 92% e 67%, respectivamente.

Pode ser observado que para todas as reações a quantidade de CO₂ e CO formados nos produtos gasosos não ultrapassaram a porcentagem de 15%, isso sugere que para todas as reações com o ácido oleico não ocorreu reações de descaboxilação e descarboxilação como reações principais, e que houve principalmente o craqueamento térmico do ácido oleico gerando gás hidrogênio⁹³. Segundo o trabalho de Jae-Oh *et al*⁹³, o craqueamento térmico do ácido oleico gerando hidrogênio é facilitado com o aumento da pressão na reação. Normalmente o hidrogênio formado nas reações fica disponível para participar de reações de hidrogenação que continuam ocorrendo durante o processo⁹⁴, porém, as reações realizadas nesse trabalho nas condições mostradas, o hidrogênio formado durante a reação não reagiu novamente e foi o principal produto gasoso formado.

O gás hidrogênio é considerado nos dias de hoje um dos combustíveis alternativos mais promissores³⁴ tanto do ponto de vista ambiental quanto o econômico, uma vez que produz

apenas água no seu processo de combustão⁵⁶, além de sua utilização em diversas aplicações principalmente para células de combustíveis⁹⁵. Assim, a formação de hidrogênio como o principal produto gasoso nas reações é uma grande vantagem, visto que o hidrogênio é um combustível que depende do uso de combustíveis fósseis⁵⁹.

Considerações

Nesse trabalho não foram realizados estudos relacionados à pressão utilizada nas reações, ou seja, todas as reações foram realizadas a uma única pressão de 12,5 bar.

Normalmente as reações de craqueamento térmico do petróleo, por exemplo, ocorrem predominantemente na fase líquida. Assim, reações processadas em altas pressões têm como efeito manter os reagentes condensados proporcionando um maior tempo de residência, para que essas moléculas possam reagir. Sob pressões baixas, esses reagentes podem ser rapidamente vaporizados e as reações podem não ocorrer⁹⁶.

No trabalho de Justice, A. *et al*⁹¹, os autores realizaram reações de craqueamento térmico do ácido oleico, no qual as reações foram processadas em diferentes pressões, variando de 200 a 500 psi, equivalente a aproximadamente 13 a 34 bar. Eles observaram que em altas pressões o rendimento de produtos líquidos era maior, mas que a variação da pressão não influenciou tanto no rendimento, ou seja, utilizar 200 ou 500 psi, não alterou muito no rendimento dos produtos.

Hengst e colaboradores⁹⁷, tinham como objetivo no trabalho a formação de produtos do tipo diesel a partir de ácidos graxos utilizando catalisadores de paládio. Eles realizaram diversas reações em diferentes condições de tempo, temperatura e pressão. A pressão foi variada em 5, 10 e 15 bar, eles avaliaram e mostraram que quanto maior a pressão maior é a permanência dos reagentes no reator e conseqüentemente, as conversões das reações aumentaram.

Visto que a pressão tem uma grande influência nesse tipo de reação, escolhemos realizar as reações em uma pressão de 12,5 bar, com o objetivo de obter melhores rendimentos dos produtos.

Outro parâmetro que não foi avaliado em diferentes condições foi a proporção da massa de rejeito de ferro utilizado nas reações. Porém, o ferro possui uma importância grande nos resultados das reações realizadas e, para avaliar essa importância nas conversões do ácido oleico, foram realizadas reações nas mesmas condições descritas anteriormente sem a presença do rejeito da mineração de ferro. A fim de comparações, dois brancos foram realizados, o

branco a 350 °C por 3 horas e o branco a 450 °C por 3 horas. A Figura 4.15 mostra a distribuição dos produtos para as reações do branco e as reações com a lama em ambas as temperaturas.

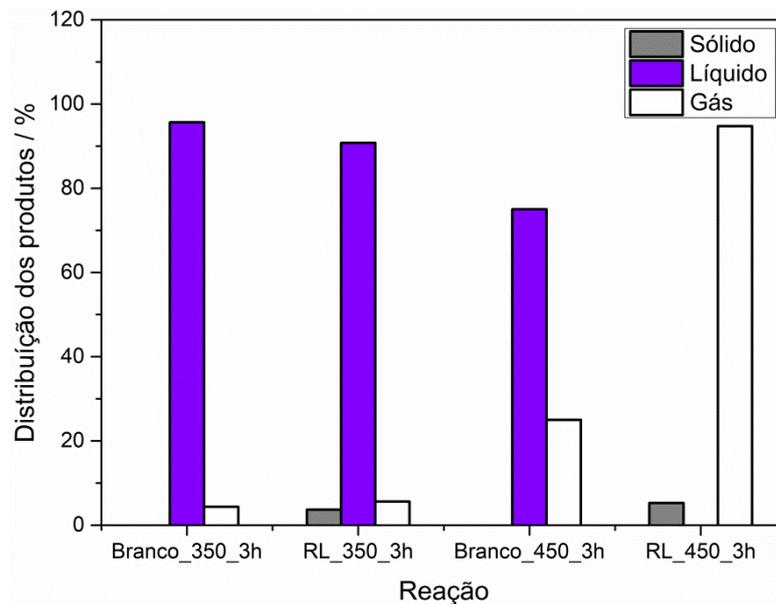


Figura 4.15 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, 3 horas, a 350 e 450 °C, na presença e na ausência da lama de ferro.

Como pode ser observado na Figura 4.15, o balanço de massa para as reações realizadas a 350 °C mostra que o rejeito não teve efeito significativo na conversão do reagente para produtos de interesse industrial, ou seja, o ácido oleico reagiu apenas na formação de oleato de ferro para uma parte e o restante não reagiu. Diferentemente do que acontece na reação a 450 °C, que pode ser observado à conversão total de ácido oleico, sendo majoritariamente produtos gasosos, enquanto o seu branco teve conversão menor que 30 %.

Pode ser observado que sem a presença do rejeito de ferro não houve formação de produtos sólidos nas reações do branco, ou seja, o craqueamento térmico do ácido oleico.

Para as duas reações de branco realizadas, o balanço de massa é composto majoritariamente por produtos líquidos, porém para os dois casos grande parte desse produto líquido trata-se do ácido oleico que não reagiu. Uma pequena porcentagem de produtos gasosos também foi formada para ambas as reações, esses produtos foram então avaliados. A Figura 4.16 mostra os produtos gasosos que foram formados na reação do branco para as reações a 350 e 450 °C bem como para as reações RL_350_3h e RL_450_3h.

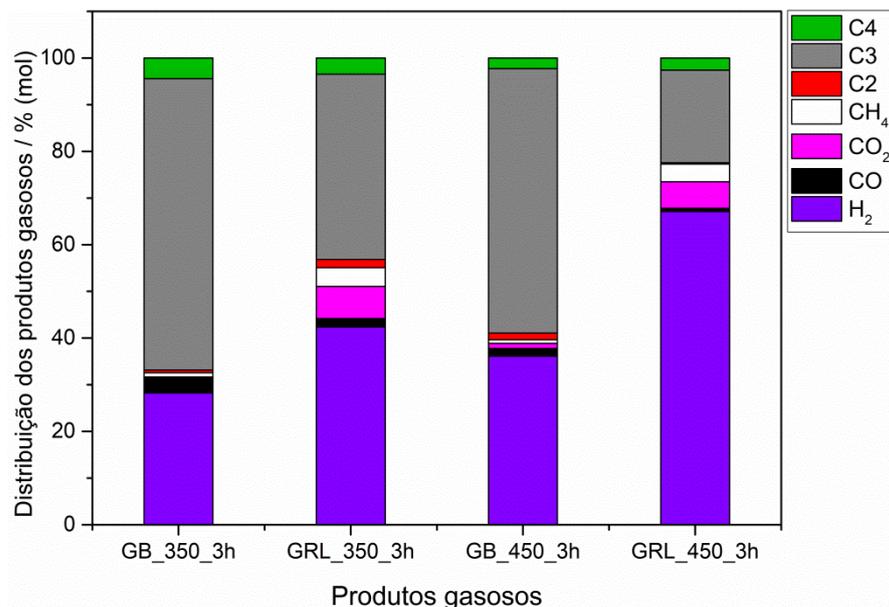


Figura 4.16 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 e 450 °C na presença e na ausência da lama de ferro.

A partir desses resultados pode ser visto a importância do ferro na conversão do ácido oleico nos produtos gasosos para as reações a 400 e 450 °C. No trabalho de Nozomu, *et al*⁹⁸, eles mostraram que a composição gasosa gerada pelo craqueamento térmico do alcatrão utilizando catalisadores de ferro geraram como produtos, gases alcanos (C₂ a C₅), alquenos (C₂ a C₅), CO, CO₂, CH₄ e H₂, eles mostraram também que a hematita era o óxido de ferro responsável pela formação dos produtos.

Como mostrado anteriormente, uma das principais fases de ferro presente no rejeito de ferro utilizado nas reações é a hematita, essa fase provavelmente foi a responsável pela formação dos produtos.

Materiais baseados em ferro têm sido muito utilizados para a síntese de Fisher-Tropsch, por exemplo, que oferece uma maneira de produzir combustíveis líquidos e gasosos a partir de matérias-primas como carvão, biomassa e gás natural. Devido esses materiais apresentarem um baixo custo e uma atividade relativamente alta para esse tipo de reação⁹⁹. Neste trabalho, Lei Tang e colaboradores, utilizaram catalisadores de nanopartículas de ferro encapsulados com carbono para a produção de hidrocarbonetos C₅ a C₁₁ com alta seletividade.

4.3. Reação do ácido oleico e rejeito de ferro – temperatura, pressão e massa constantes.

Após analisar os produtos formados nas reações realizadas a pressão, tempo e massa constantes, foi realizado um novo estudo utilizando uma única temperatura, pressão e massa, porém, com variação do tempo.

Nessa parte do trabalho reações utilizando a temperatura de 350 °C, pressão de 12,5 bar e proporção em massa de 1:1 foram realizadas, variando o tempo de 3 e 12 horas. A temperatura de 350 °C foi escolhida pois, nessa temperatura e com o tempo de 3h, como descrito anteriormente, o ácido oleico não reagiu e obteve-se uma baixa conversão para produtos gasosos ou líquidos de grande interesse. Para a temperatura de 250 °C obteve-se um resultado bem semelhante, porém de acordo com trabalhos já publicados, essa temperatura é muito baixa para ocorrer esse tipo de reação. No trabalho de Kapil Kandel, *et al*¹⁰⁰, foi observado que produtos de hidrocraqueamento térmico de ácidos graxos utilizando materiais de ferro como catalisadores só são produzidos em temperaturas maiores que 250 °C.

Os resultados obtidos das reações a 350 °C por 3 horas já foram descritos anteriormente, porém alguns desses resultados serão repetidos e comparados com os resultados obtidos para a reação realizada a 350 °C por 12 horas.

A Figura 4.17 mostra o balanço de massas das reações realizadas a 3 e 12 horas, desconsiderando a massa de ferro presente, utilizando os resultados obtidos da análise elementar (Tabela 4.11). As reações foram nomeadas de RL_350_3h e RL_350_12, para as reações realizadas a 3 e 12 horas, respectivamente.

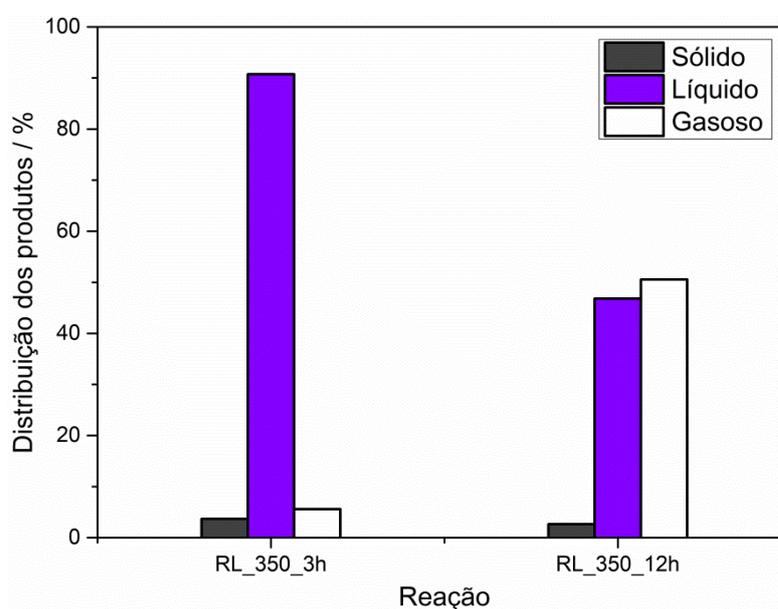


Figura 4.17 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes tempos de 3 e 12 horas.

Tabela 4.11 – Resultados de análise elementar para os sólidos SRL_350_3h e SRL_350_12h.

Produto	C / %	H / %	N / %
SRL_350_3h	3,67	1,24	0,01

SRL_350_12h	2,63	0,55	0,01
--------------------	------	------	------

Os resultados da análise elementar mostram que não foram observadas diferenças significativas na formação de coque e os valores obtidos foram bem próximos.

Esses resultados mostram que o aumento do tempo alterou a quantidade de produtos formados. A reação RL_350_12h apresentou um balanço de massas onde os produtos líquidos e gasosos apresentaram uma porcentagem bem parecida, sendo de 46 e 50 %, respectivamente, diferentemente da reação RL_350_3h onde foi mostrado anteriormente que apenas 6 % de ácido oleico foram convertidos em produtos gasosos e praticamente nenhum produto líquido, que consiste principalmente de ácido oleico, foi formado.

No trabalho de Navapat, *et al*¹⁰¹, foi utilizado um reator a altas pressões, utilizando diferentes valores de temperatura e tempo para avaliar a desoxigenação do ácido oleico utilizando catalisadores de molibdênio. Eles mostraram que com o aumento do tempo de reação a conversão do ácido oleico chegou a quase 100 % e a seletividade de hidrocarbonetos C17 aumentou de 26 para 57 %.

Caracterização dos produtos sólidos

Os produtos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas. A difração de raios X foi realizada para verificar as fases de ferro presentes nos sólidos. A Figura 4.18 mostra os difratogramas dos materiais SRL_350_3h e SRL_350_12h.

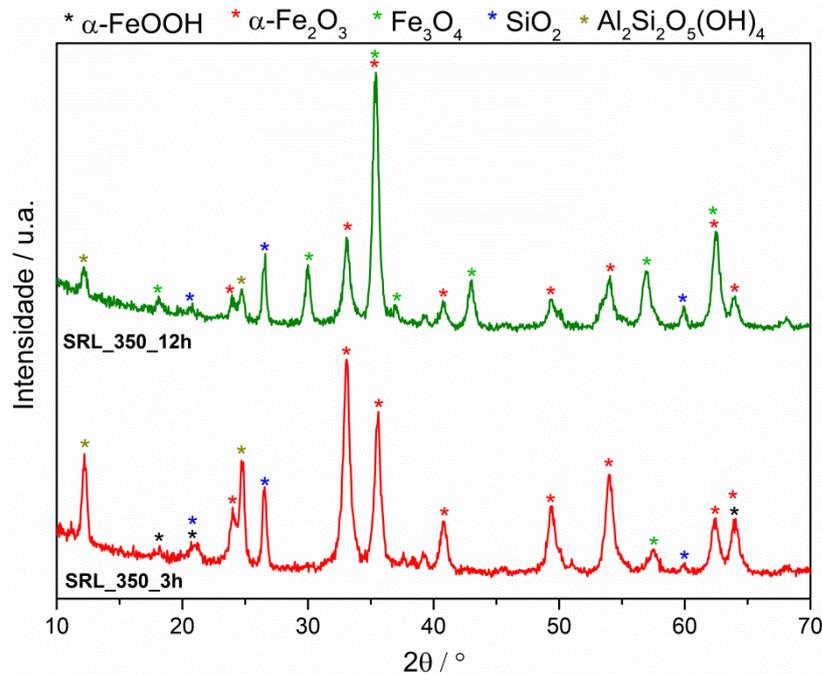


Figura 4.18 - Difractogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com ácido oleico e lama de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, 350 °C por 3 e 12 horas.

Pode ser observado que o sólido SRL_350_3h é composto das fases de ferro α -FeOOH (goethita), α -Fe₂O₃ (hematita), além da fase de sílica. Já o sólido SRL_350_12h, as fases de ferro encontradas foram α -Fe₂O₃ (hematita) e Fe₃O₄ (magnetita), além de sílica.

Esses resultados mostram que o tempo de reação também é determinante para ocorrência de mudanças de fases. Anteriormente foi mostrado que houve uma mudança das fases de ferro nos sólidos com o aumento da temperatura, agora se observa que o tempo também é capaz de promover essa mudança. No entanto, as mudanças ocorrem de modos diferentes. No sólido SRL_350_12h observa-se que as fases presentes são hematita e magnetita, ou seja, ainda é observada a presença de fase hematita, o que não pode ser observado nos sólidos SRL_400_3h e SRL_450_3h.

Medidas por espectroscopia Mössbauer também foram realizadas. A Figura 4.19 mostra os espectros Mossbauer obtidos para as reações realizadas a 350 °C em valores de tempo diferentes. Pode ser observado que esses resultados confirmam os resultados obtidos pela difração de raios X.

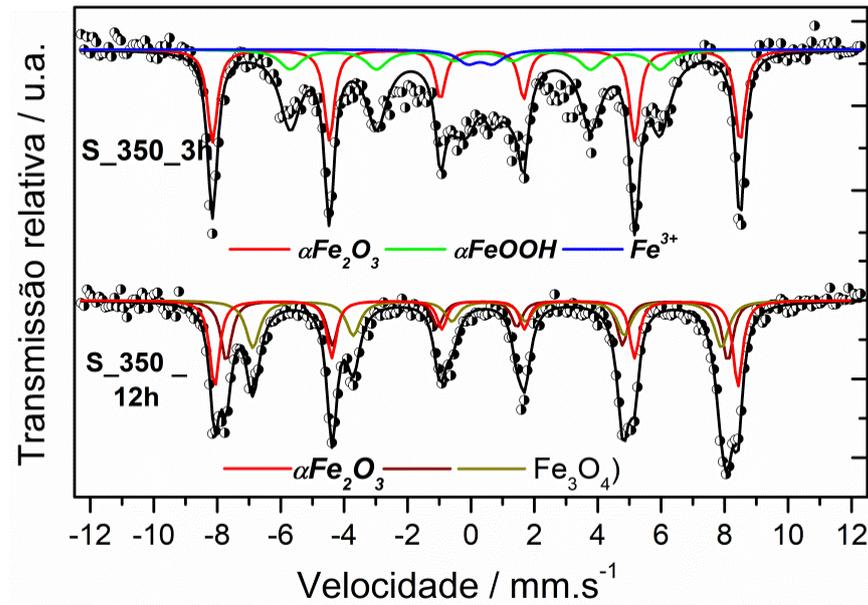


Figura 4.19 - Espectros Mossbauer para os sólidos das reações realizadas em 3 e 12 horas, a 350 °C, a pressão de 12,5 Pa, na proporção 1:1.

Para o sólido SRL_350_3h os parâmetros foram ajustados para dois sextetos pertencentes às fases de hematita e goethita, e um duplete pertencente a fase de íons Fe^{3+} . Já para o sólido SRL_350_12h os parâmetros foram ajustados para 3 sextetos, um pertencente a fase de hematita e os outros dois pertencente a fase de magnetita, sendo um pertencente aos sítios tetraédricos e o outro aos sítios octaédricos da fase. Não foi observada nesse material a fase de íons Fe^{3+} . A Tabela 4.12 mostra todos os parâmetros hiperfinos dos sólidos.

Tabela 4.12 - Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações.

Amostra	Composto/estado de oxidação	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	Δ/ε (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	B_{HF} (T) \pm (0,5 T)	Área relativa (\pm 1%)
SRL_350_3h	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,18	51,6	47
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,36	-0,26	36,1	43
	Fe^{3+}	0,39	0,78	-	10
SRL_350_12	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,6	31
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(*)}$	0,29	-0,01	49,0	30
	$\text{Fe}_3\text{O}_4^{(**)}$	0,63	0,00	45,8	39

A razão entre os sítios octaédricos/tetraédricos para o sólido SRL_350_12h que contém a fase magnetita foi de 1,3, foi um valor mais baixo do que encontrado para os sólidos que também tem em sua composição a fase magnetita, esse resultado sugere que não se trata de uma

magnetita perfeita e que alguns íons Fe^{2+} podem ter se oxidado a Fe^{3+} dos sítios octaédricos da magnetita.

A Figura 4.20 mostra as curvas TG para os dois materiais.

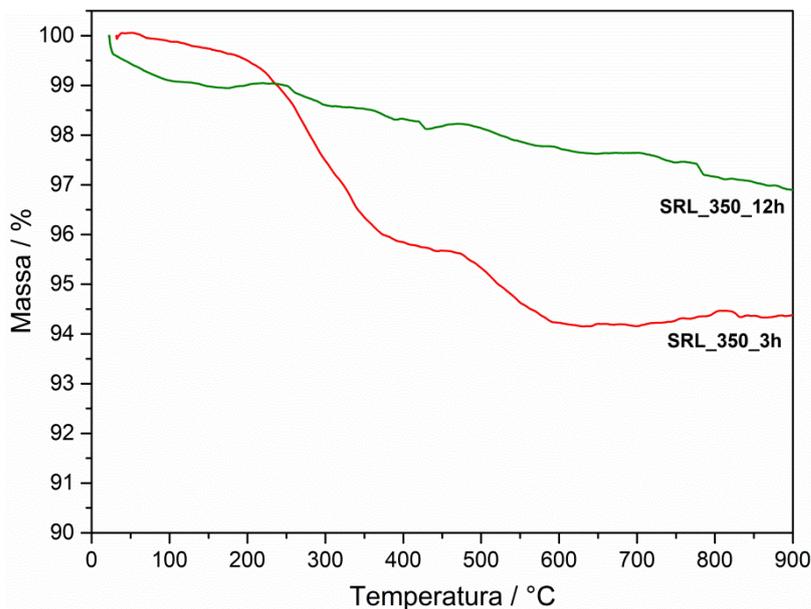


Figura 4.20 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações a 350 °C nos tempos de 3 e 12 horas.

Os eventos de perda de massa observados para o sólido SRL_350_3h já foram analisados anteriormente. Pode ser observado que a curva TG para o sólido SRL_350_12h apresentou um perfil completamente diferente, onde teve uma perda constante durante o aumento da temperatura de aproximadamente 3 %.

Caracterização dos produtos líquidos

Assim como mostrado anteriormente, os produtos líquidos foram caracterizados por diversas técnicas.

A primeira delas foi a espectroscopia vibracional na região do Infravermelho. A Figura 4.21 mostra os espectros dos líquidos provenientes das reações realizadas a 350 °C a 3 e 12 horas.

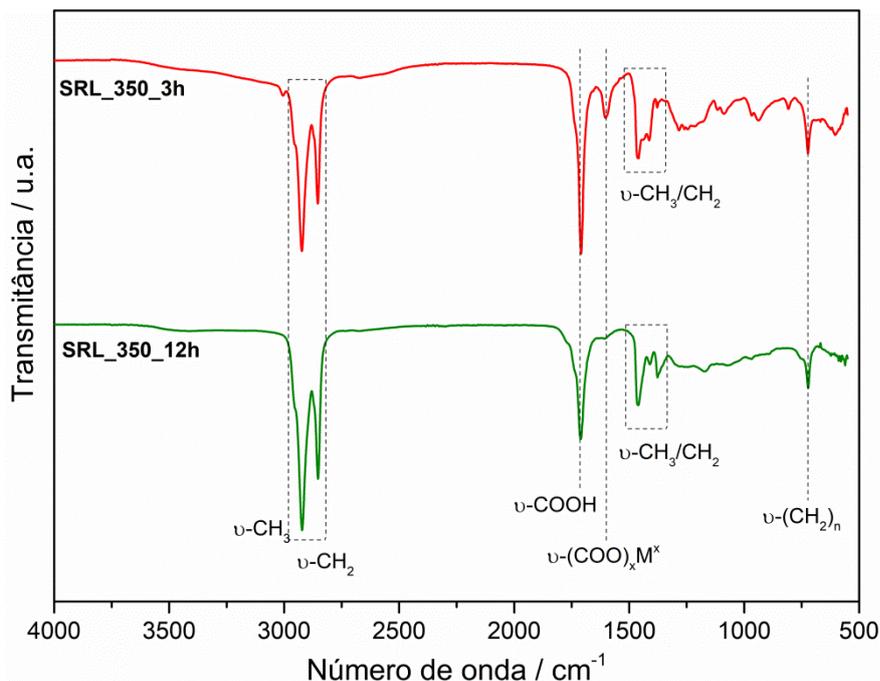


Figura 4.21 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRL_350_3h e LRL_350_12h.

Como podem ser observados, os espectros são bem semelhantes, obtendo somente algumas diferenças na região de $1500-900\text{ cm}^{-1}$. Pode ser observado que as bandas em 1711 cm^{-1} e em 1600 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo -C=O de ácido carboxílico e o estiramento do grupo carboxílico ligado a um metal respectivamente, diminuíram de intensidade no espectro do líquido SRL_350_12h, quando comparado ao espectro do líquido SRL_350_3h, isso sugere que tanto a quantidade de ácido oleico presente no líquido, quanto a quantidade de oleato de ferro diminuíram no produto líquido da reação realizada em um tempo maior.

Outra observação que pode ser feita nos espectros acima, é que na região de $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao dobramento dos grupos -CH_2 e -CH_3 houve uma mudança nos formatos e nas intensidades das bandas entre os espectros. Isso sugere que pode ter ocorrido um aumento da cadeia carbônica dos produtos, ou houve uma formação de outros produtos que possuem cadeias longas de carbono.

Apesar do líquido LRL_350_12h não ter apresentado uma banda de carboxilato metálico intensa, essa ainda se encontra presente no produto líquido, sendo assim, uma coluna cromatográfica foi realizada a fim de separar os produtos líquidos formados na reação do ferro presente na amostra.

Tabela 4.13 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRL_350_12h.

Solvente	Proporção	Frasco(s)	Cor
Hexano	100 %	1-7	Incolor
Hex:Acetato	8:2	8-9	Amarelo claro
Hex:Acetato	1:1	10-12	Amarelo escuro
Acetato	100 %	13-15	Marrom

A Figura 4.22 mostra imagem das frações obtidas da coluna cromatográfica.



Figura 4.22 - Foto das frações obtidas da coluna cromatográfica do produto LRL_350_12h.

Os produtos obtidos das frações mostradas acima foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C . Como já foi mostrado anteriormente, para a reação realizada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, não houve a formação de produtos líquidos além do oleato de ferro, sendo comprovado pela análise de RMN de ^1H e ^{13}C que comprovou se tratar apenas do ácido oleico. A Figura 4.23 e 4.24 mostram os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o produto obtido no frasco 1 para o tempo de reação de 12 horas.

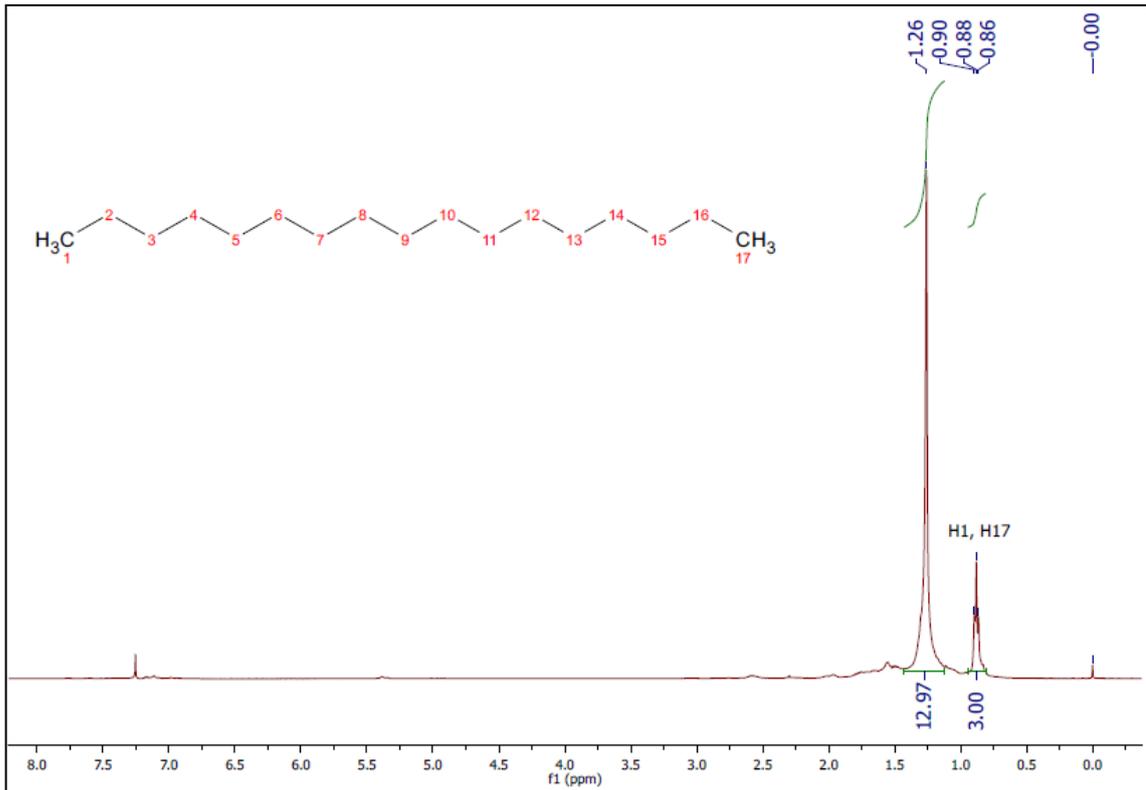


Figura 4.23 - Espectro de RMN de ¹H para o produto obtido no frasco 1.

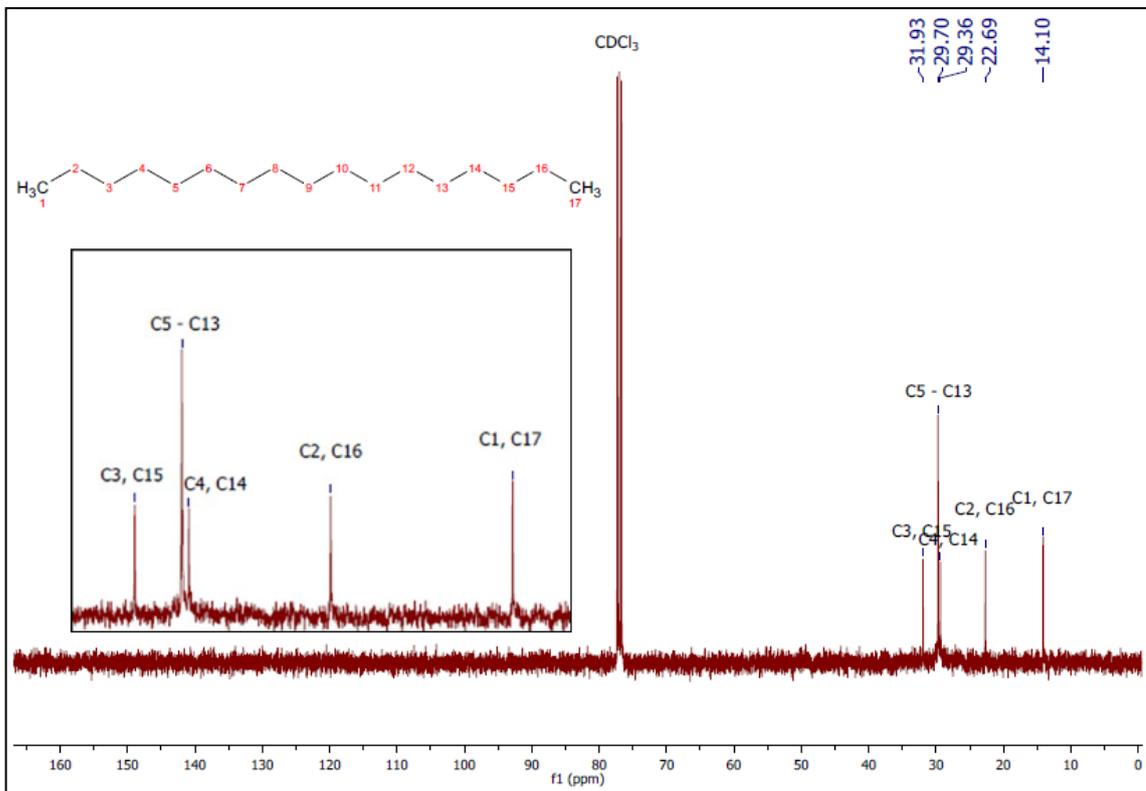


Figura 4.24 - Espectro de RMN de ¹³C para o produto obtido no frasco 1.

Os espectros mostrados para o produto do Frasco 1, apresentaram uma diferença grande quando comparados com os espectros do ácido oleico. Esses espectros foram associados a uma molécula de hidrocarboneto de cadeia longa, do tipo diesel. Porém apenas a análise de RMN não é suficiente para afirmar que se trata desse único produto, pode haver outros tipos de hidrocarbonetos e de diferentes tamanhos de cadeia.

O espectro de ^{13}C não apresentou nenhum sinal referente ao carbono da carbonila. Átomos de carbonos saturados aparecem no espectro em campos mais altos, mais próximos do TMS de 8 a 60 ppm. Esse espectro também mostra que esse produto não contém insaturação, pois sinais de carbonos insaturados aparecem na região de 100 a 175 ppm¹⁰².

No espectro de ^{13}C foi possível observar 5 sinais, o primeiro deles aparece em 14,10 ppm correspondente aos carbonos C1 e C17 provenientes dos grupos $-\text{CH}_3$, em 22,69 ppm pode ser observado sinal correspondente aos carbonos C2 e C16, vizinhos dos carbonos mais desblindados. O sinal em 29,70 corresponde aos carbonos do meio da cadeia longa (C5 a C13). Os outros dois sinais um em 29,36 ppm e 31,93 ppm correspondem aos carbonos C4, C14 e C3, C15, respectivamente. Já no espectro de RMN de ^1H foi possível observar dois sinais, o primeiro em 0,88 ppm correspondente aos hidrogênios (H1 e H17) dos grupos $-\text{CH}_3$, enquanto o outro sinal em 1,26 ppm corresponde aos hidrogênios do restante da cadeia carbônica.

O produto obtido no frasco 2 foi associado a uma molécula de cetona de cadeia longa, e seus espectros de RMN de ^1H e ^{13}C são mostrados nas Figuras 4.25 e 4.26. Esses resultados mostram que correspondem a uma cetona, pois, nos espectros de RMN foi possível identificar alguns sinais característicos dessa função. No espectro de ^{13}C foi possível observar um sinal em 211 ppm correspondente ao sinal de carbonila de cetona (C9) e o sinal em 42,85 ppm correspondente aos carbonos alfas ao carbono da carbonila (C8 e C10).

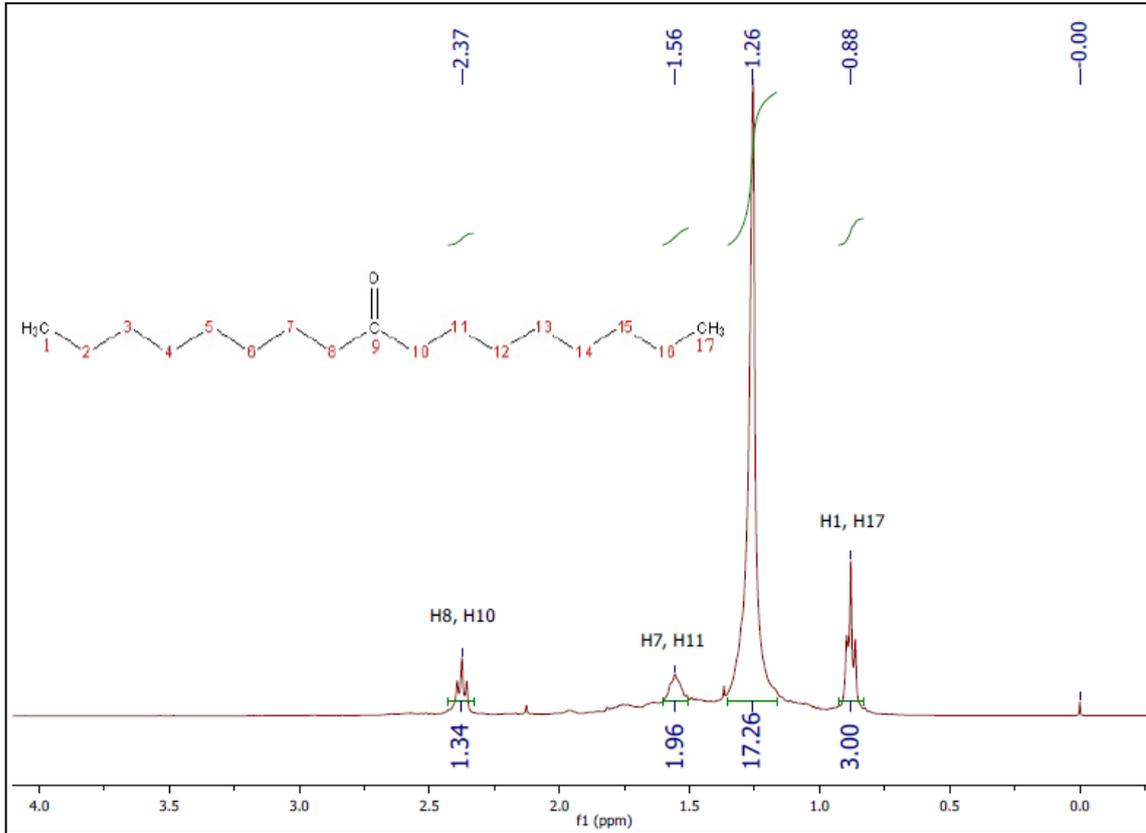


Figura 4.25 - Espectro de RMN de ^1H para o produto obtido no frasco 2.

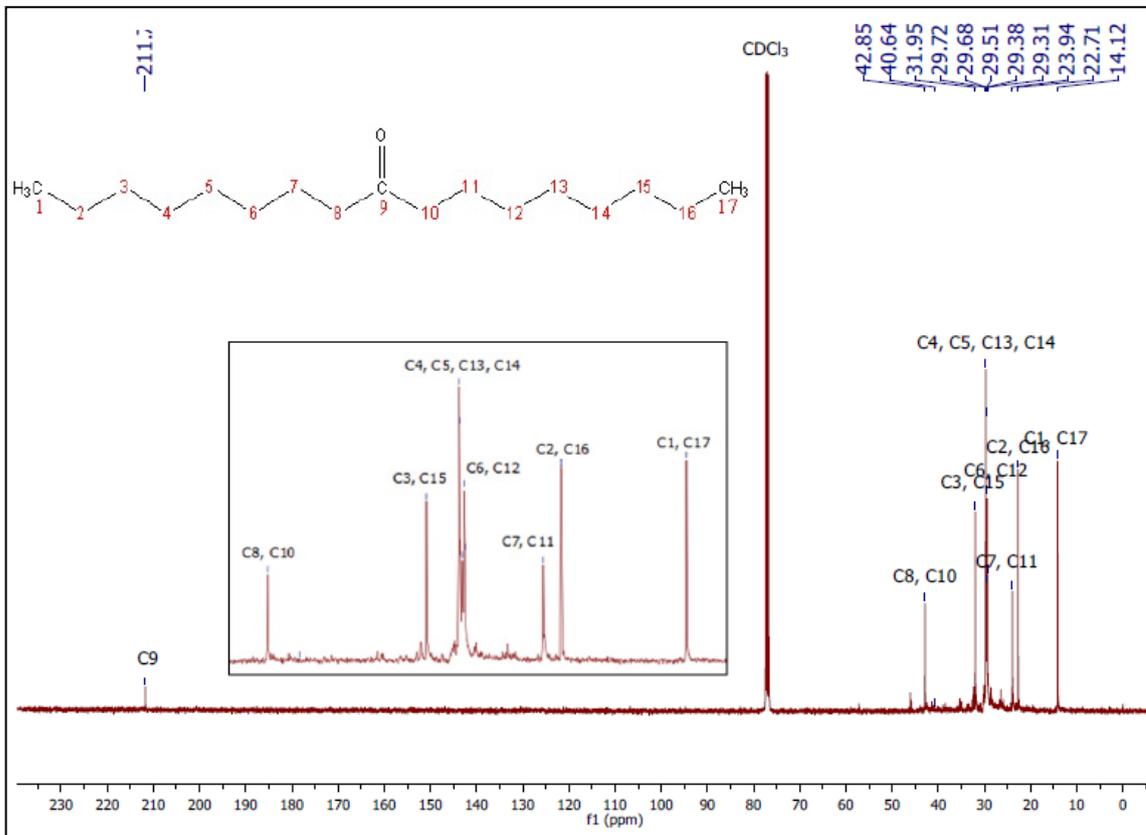


Figura 4.26 - Espectro de RMN de ^{13}C para o produto obtido no frasco 2.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos frascos 3 e 4 se encontram no Apêndice A (Figuras A3, A4, A5 e A6). Os resultados mostram que nesses frascos existe uma mistura de produtos, ou seja, os produtos não foram completamente separados. Nos espectros do frasco 3 foi possível observar sinais relacionados as funções de ácido carboxílico e cetona. No espectro de carbono foi possível identificar os sinais relacionados as carbonilas de ácido em 180 ppm e de cetona em 210 ppm. Além disso, os sinais relacionados aos carbonos alfas dessas carbonilas também estão presentes nos espectros e se encontram em 34,00 ppm (ácido) e 42,00 ppm (cetona). O que não é observado no espectro são os sinais de carbonos insaturados (sinais apareceriam em 129 e 130 ppm), isso mostra que o ácido obtido não se trata do ácido oleico, e que ocorreu uma reação de hidrogenação.

Já nos espectros do frasco 4 foi possível identificar os sinais relacionados a função cetona (em 42,83 ppm), porém o sinal em 210 ppm não foi observado. Como pode ser observado na Figura 4.17, a última fração obtida apresenta uma coloração escura, que pode sugerir a formação de alcatrão. No entanto, fica difícil identificar apenas por essa análise os reais produtos obtidos.

A partir da massa de líquido colocado na coluna e a massa obtida das frações após a passagem pela coluna, foi possível calcular a porcentagem do produto líquido separado. A Tabela 4.14 mostra a massa e a porcentagem obtida para cada fração.

Tabela 4.14 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica.

Frações	Massa / g	Massa / %	Produto Principal
1	0,0162	3,2	Hidrocarbonetos
2	0,2897	56,6	Cetonas
3	0,0772	15,1	Ácido e cetona
4	0,1225	23,9	Cetona e outros
Retido	0,0064	1,2	Oleato de Ferro

Como pôde ser observado, a cetona foi o principal produto obtido dessa reação. No trabalho de Dieni Mansur, *et al*¹⁰³, os autores utilizaram um catalisador a base de óxido de ferro para a produção de cetonas a partir do ácido pirolímero. Eles avaliaram que a temperatura ideal de reação obtida foi de 350 °C, a qual formava uma maior quantidade de cetonas, e eles observaram que a fase ativa para a formação dessas substâncias era a fase hematita.

Os resultados obtidos corroboram com reações de cetonização, em que um dos principais catalisadores utilizados são os óxidos de ferro¹⁰⁴. Até o momento não tem um mecanismo concreto dessa reação a partir de óxidos, no entanto, essa é uma reação que pode ocorrer por duas vias: uma formando um intermediário carboxilato e outra formando o intermediário ceteno. Porém, devido à complexidade da mistura dos produtos obtidos, fica difícil a definição de um mecanismo para a reação de formação das cetonas presentes majoritariamente nos produtos líquidos.

As cetonas têm um papel muito importante no setor industrial. Cetonas como a 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona e a ciclopentenona, por exemplo, são amplamente utilizadas como produtos nos setores farmacêuticos, pesticidas, combustíveis e resinas¹⁰⁵. Além disso, muitas reações de cetonização estão sendo realizadas como reações intermediárias para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, do tipo gasolina e diesel¹⁰⁶.

Caracterização dos produtos gasosos

A Figura 4.27 mostra a distribuição dos produtos gasosos obtidos para as reações realizadas a 350 °C em intervalo de tempo diferentes. Como foi mostrado anteriormente, a conversão em produtos gasosos para as reações foi de 6 e 50 %, para 3 e 12 horas, respectivamente. Além disso, a distribuição dos produtos foram bem diferentes.

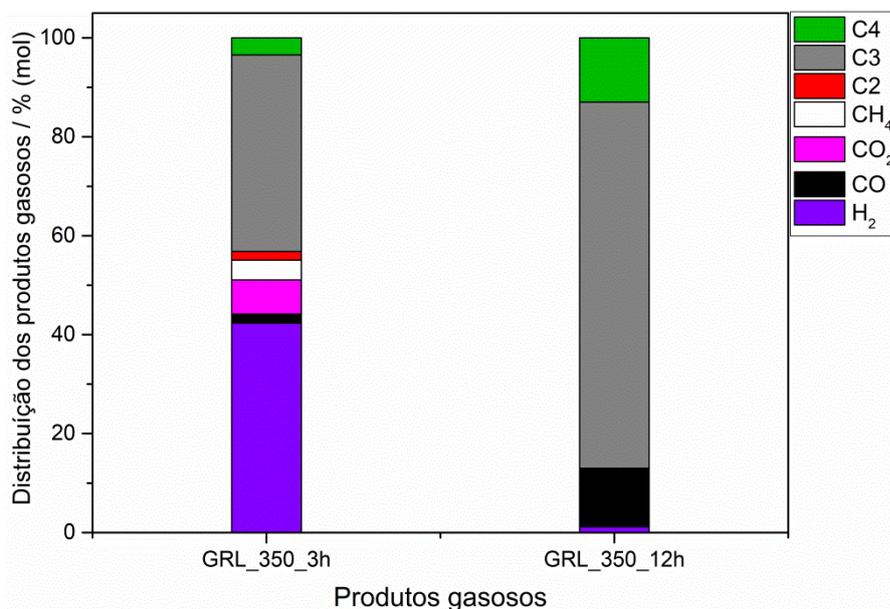


Figura 4.27 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 °C por 3 e 12 horas.

A fração GRL_350_3h é formado por vários produtos, sendo os principais o gás hidrogênio e hidrocarboneto do tipo C3. Já o produto GRL_350_12h foi seletivo principalmente para o gás hidrocarboneto do tipo C3, sendo aproximadamente de 75 %.

No trabalho de Lei Tang e colaboradores⁹⁹, eles utilizaram catalisadores baseados em óxido de ferro para síntese de combustíveis líquidos, porém eles obtiveram uma grande quantidade de produtos gasosos. Dentre esses produtos obtidos a seletividade para o metano foi em torno de 20 %, e para hidrocarbonetos de C2 a C4 foi de aproximadamente de 39 %, porém não foi especificada a seletividade desses hidrocarbonetos separadamente.

Como mostrado anteriormente, trabalhos foram citados mostrando que o craqueamento do ácido oleico gera uma grande quantidade de gás hidrogênio, porém o que normalmente acontece é que esse hidrogênio continua reagindo e provocando reações de hidrogenação. Esse comportamento não foi observado para as reações mostradas anteriormente, pois os produtos gasosos foram seletivos para o gás hidrogênio.

No entanto, para a reação RL_350_12h o produto gasoso foi seletivo para o gás hidrocarbonetos do tipo C3, mostrando o comportamento semelhante ao dos trabalhos citados, mostrando que o tempo de reação pode ter permitido que o hidrogênio formado durante a reação possa ter sido consumido para a ocorrência de reações de hidrogenação.

No trabalho Fabiano de Paula e colaboradores¹⁰⁷, eles realizaram reações de decomposição térmica utilizando oleatos de ferro, no qual houve a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Durante as reações foram formados óxidos de ferro (Fe_3O_4 e FeO), além disso, o produto gasoso obtido com maior seletividade foi hidrocarbonetos do tipo C3.

Considerações

Reações de branco foram realizadas na temperatura de 350 °C nos diferentes tempos, para avaliar a importância do ferro nas conversões do ácido oleico. A Figura 4.28 mostra o balanço de massa obtidos para as reações do branco com o material, a fim de comparação.

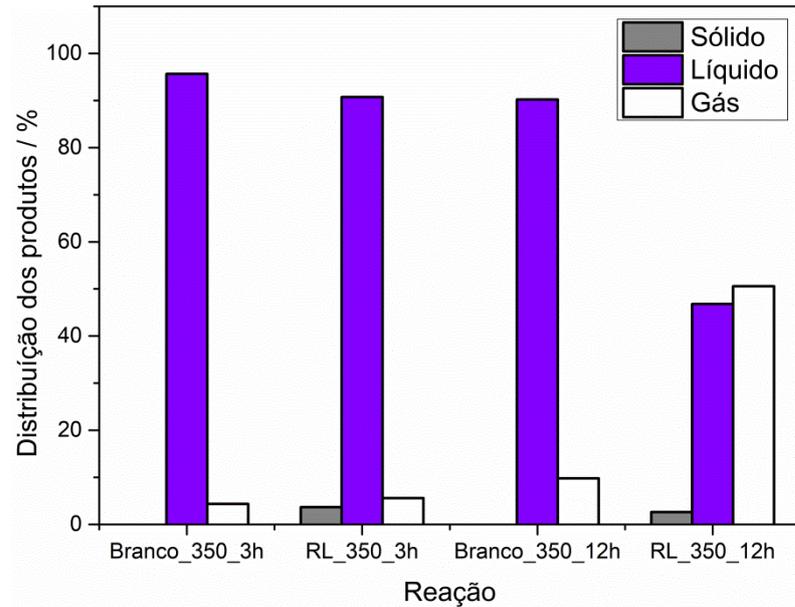


Figura 4.28 - Distribuição dos produtos das reações realizadas a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes tempos 3 e 12 horas, na ausência e presença da lama de ferro.

Pode ser observado que as reações de branco não tiveram muita diferença na distribuição dos produtos com o tempo de reação havendo apenas um aumento da porcentagem de gás, de 4 % para 9 %. Isso mostra que o ferro tem grande efeito sobre a reação, e que se faz necessário o uso desses materiais para ocorrência das reações.

Os produtos gasosos obtidos para as reações do branco foram analisados. A Figura 4.29 mostra a distribuição desses produtos.

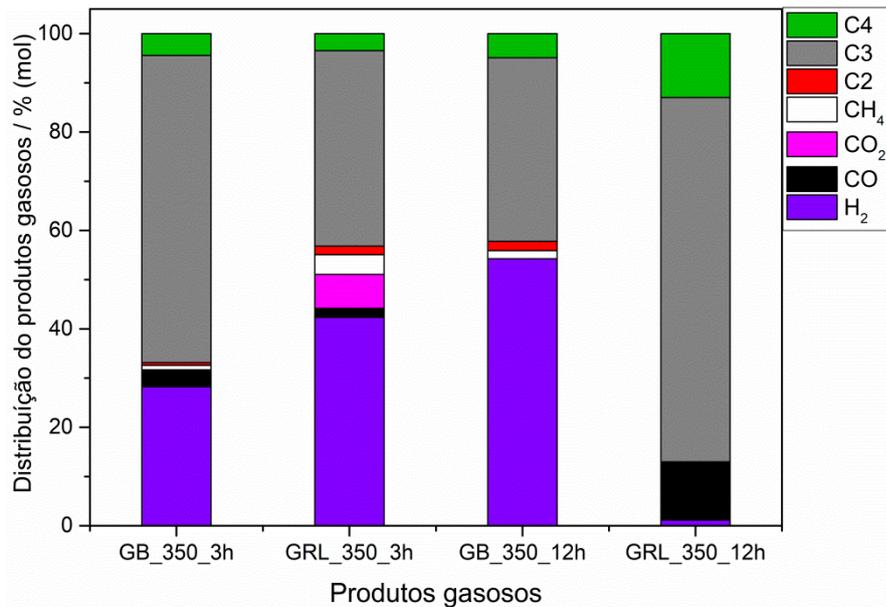


Figura 4.29 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas a 350 °C por 3 e 12 horas na presença e ausência da lama de ferro.

Pode ser visto que a distribuição dos produtos para as reações dos brancos, são semelhantes, obtendo como produtos principais os gases hidrogênio e hidrocarbonetos do tipo C3. A distribuição que mais se diferencia é a reação realizada a 350 °C por 12 horas, na qual a seletividade foi maior para hidrocarbonetos de tipo C3. A baixa seletividade para o gás hidrogênio pode estar relacionada a supostas reações de hidrogenação que podem ter acontecido no decorrer da reação.

Conclusões Parciais do Capítulo

Em virtude dos resultados apresentados nesse capítulo, foi possível observar que a partir da reação entre a fração lama do rejeito de ferro e o ácido oleico utilizado como fonte de carbono e hidrogênio, foi possível obter bons resultados quanto a formação de produtos que possuem um maior valor agregado, principalmente quando as matérias-primas utilizadas se tratam de rejeitos.

Foi possível avaliar a diferença nas reações variando tempo e temperatura. As reações em temperaturas mais altas (400 e 450 °C) e com um tempo menor (3 horas), se mostraram eficientes para a formação de produtos gasosos, sendo seletivas para o gás hidrogênio e gases do tipo C3. Enquanto as reações na temperatura de 350 °C e tempos mais longos (12 horas), apresentaram uma maior formação para produtos líquidos, sendo seletivo para cetonas e ácidos carboxílicos.

Capítulo 5

Reações de decomposição térmica: Rejeito de ferro e óleo de fritura residual (óleo de soja usado)

Objetivo Geral do Capítulo

O objetivo geral desse capítulo, consiste na utilização do rejeito da mineração de ferro – fração lama, sem nenhum tratamento químico, para reações de produção de biocombustíveis líquidos e gasosos utilizando um óleo de fritura usado, como fonte de carbono e hidrogênio.

Objetivos específicos

- Realizar as reações de decomposição térmica utilizando a fração lama , do rejeito da mineração de ferro, como fonte de ferro e o óleo de fritura como fonte de carbono e hidrogênio;
- Caracterizar o óleo de fritura usado;
- Caracterizar todas as frações sólidas, líquidas e gasosas formadas nas reações;
- Comparar os resultados obtidos, com reações utilizando óleo de soja.

5.1. Caracterização do óleo de soja usado (óleo de fritura).

O óleo de fritura residual foi doado por um comerciante que possui um carrinho de churros. Esse resíduo foi caracterizado por diferentes técnicas para avaliar sua acidez, e comportamento térmico.

Dentre os óleos vegetais, o óleo de soja é um dos mais utilizados para fritar alimentos seja em casa, restaurantes ou indústrias. O constituinte básico desses óleos são os triglicerídeos, que correspondem em torno de 90 a 98 % de sua composição, que contém também pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Os triglicerídeos são ésteres de três ácidos graxos e um glicerol. Os ácidos graxos variam em seu comprimento da cadeia carbônica e na quantidade de dupla ligações, os ácidos que são comumente encontrados são os ácidos esteárico, oleico e linoleico, normalmente a quantidade de ácido graxos livres presentes nesse óleo variam de 1-2%¹⁰⁸.

Durante o processo de fritura, o óleo sofre muitas mudanças físico-químicas, que após cozimento prolongado se torna inviável para o consumo humano. Essas mudanças estão relacionadas à sua cor, odor, viscosidade e contagem de calorias¹⁰⁹. Outra desvantagem do óleo de fritura em relação ao óleo de soja, está no teor de ácidos graxos livres, visto que a

porcentagem de ácido graxo livre no óleo de soja é muito menor que do óleo de fritura, esse que pode chegar até a 60 %¹¹⁰. Essa acidez presente nos óleos pode ser calculado a partir do seu índice de acidez.

O índice de acidez corresponde à quantidade em mg de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de óleo. Normalmente o índice de acidez do óleo de soja varia entre 0,3 e 0,5 mg KOH/g de óleo¹⁰⁹. O índice de acidez calculado para o óleo de fritura utilizado nesse trabalho foi de 2,28 mg KOH/ g de óleo, um valor muito maior que o do óleo de soja antes de ser utilizado, esse resultado confirma e mostra o aumento da acidez nos óleos após eles serem utilizados.

A Figura 5.1 mostra a curva TG para o óleo de fritura, realizada em atmosfera oxidante.

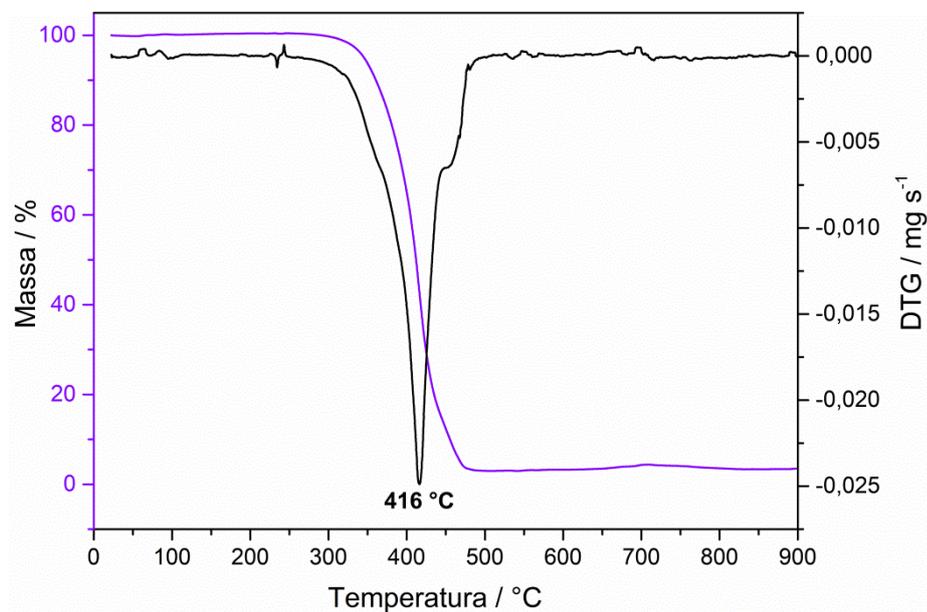


Figura 5.1 - Curva termogravimétrica, em atmosfera de N₂, para o óleo de fritura.

Na TG obtida foi possível observar um evento de perda de massa, o que ocorreu em torno de 416 °C. Segundo o trabalho de Garcia, J. *et al*¹¹¹, a decomposição térmica dos triglicerídeos ocorre entre 250 a 490 °C, sendo que o perfil de decomposição do óleo pode ser associado a eventos de fragmentação e/ou hidrólise dos triglicerídeos, seguida da decomposição/volatilização dos produtos gerados.

A espectroscopia de vibração na região do IV também foi realizada para o óleo de fritura (Figura 5.2).

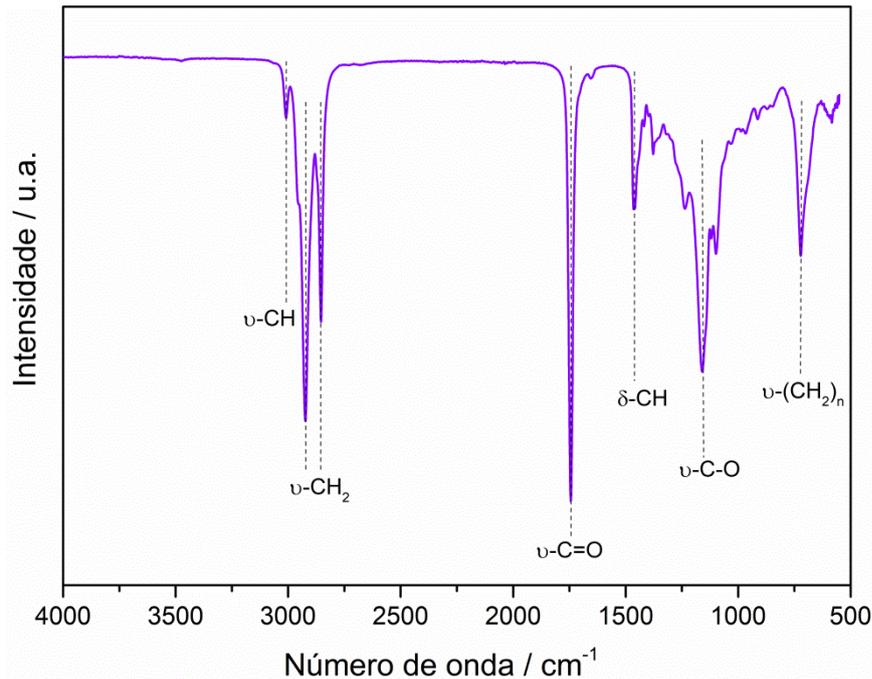


Figura 5.2 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do óleo de fritura.

No espectro de infravermelho mostrado na Figura 5.2, podem ser observadas as principais bandas referentes aos modos vibracionais de moléculas presentes nesse composto. Em torno de 3008 cm^{-1} pode-se observar a banda de estiramento da ligação CH de alcenos, correspondendo aos ésteres de ácidos graxos que possuem insaturações em sua estrutura. As bandas em 2922 e 2853 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento do grupo CH_2 de alcanos, dos ésteres de ácidos graxos que são saturados. A banda em 1740 cm^{-1} corresponde a banda de estiramento de carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$). Apesar do óleo possuir uma grande quantidade de ácido graxo livre em sua composição, a banda de carbonila de ácido que se encontra em torno de 1710 cm^{-1} não foi observada e nenhuma banda em torno de 3400 cm^{-1} do grupo de $-\text{OH}$ livre, isso pode ser devido a quantidade de éster em relação ao ácido ser maior. Em torno de 1460 cm^{-1} encontra-se a banda correspondente a deformação angular no plano do grupo CH de alcanos, enquanto em 1160 cm^{-1} pode ser observada a banda de estiramento do grupo C-O de éster e por fim, em torno de 720 cm^{-1} encontra-se a banda de estiramento de sobreposição dos grupos $(\text{CH}_2)_n$ de hidrocarbonetos de cadeia longa¹¹².

5.2. Reações entre o óleo de fritura e o rejeito de ferro – massa, pressão e temperatura constantes.

Similarmente como apresentado no Capítulo 4, nesse capítulo serão apresentados os resultados das reações de decomposição térmica que foram realizadas em um reator de alta

pressão utilizando o rejeito da mineração de ferro como fonte de ferro, e óleo de fritura como fonte de carbono.

A Figura 5.3, apresenta os balanços de massa das reações realizadas utilizando uma proporção em massa de 1:1 de óleo de fritura em relação ao rejeito de ferro, a uma pressão igual a 12,5 bar, 350 °C, 3 e 12 horas.

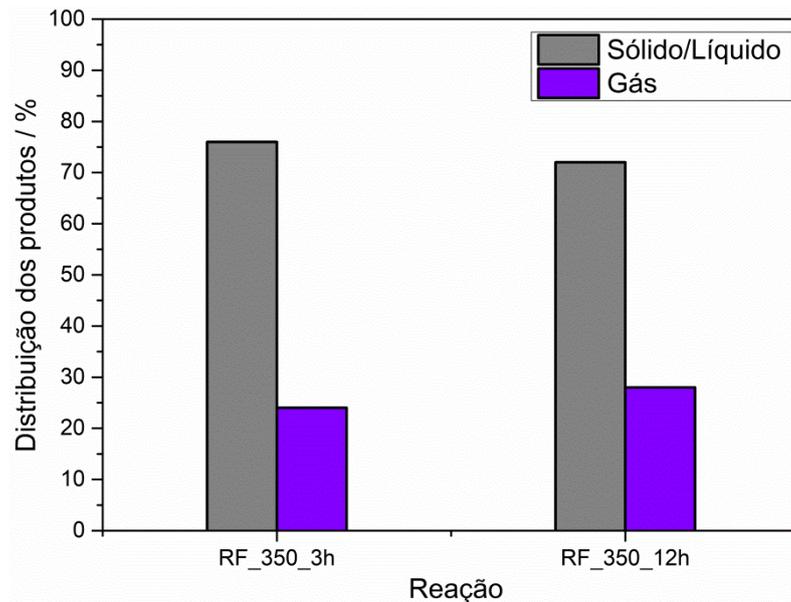


Figura 5.3 - Distribuição dos produtos das reações realizadas com rejeito de ferro e óleo de fritura a 12,5 bar, 350 °C, variando o tempo em 3 e 12 horas, considerando a massa de ferro nos produtos sólidos.

Pode ser observado que o balanço de massas para as reações realizadas a 350 °C em intervalos de tempo diferentes apresentaram uma distribuição bem semelhante. Isso sugere que o tempo de reação não altera a quantidade de produtos formados, porém, pode alterar a seletividade e qual o tipo de produto formado. O balanço de massa mostrado na Figura 5.3 está considerando a massa de rejeito de ferro na fração sólida. Após separação das frações os produtos sólidos, líquidos e gasosos foram caracterizados.

Tabela 5.1 mostra os resultados de análise elementar (CHN) para os sólidos obtidos das reações.

Tabela 5.1 - Teores de C, N e H em % obtidos por análise elementar dos sólidos provenientes das reações realizadas no reator com o óleo de fritura residual em diferentes temperaturas.

Produto	C / %	H / %	N / %
SRF_350_3h	3,21	0,57	0,09
SRF_350_12h	2,70	0,57	0,12

Após os resultados de CHN foi possível calcular separadamente a porcentagem de cada fração (Figura 5.4) obtida a partir das reações entre o rejeito de ferro e o óleo de fritura residual.

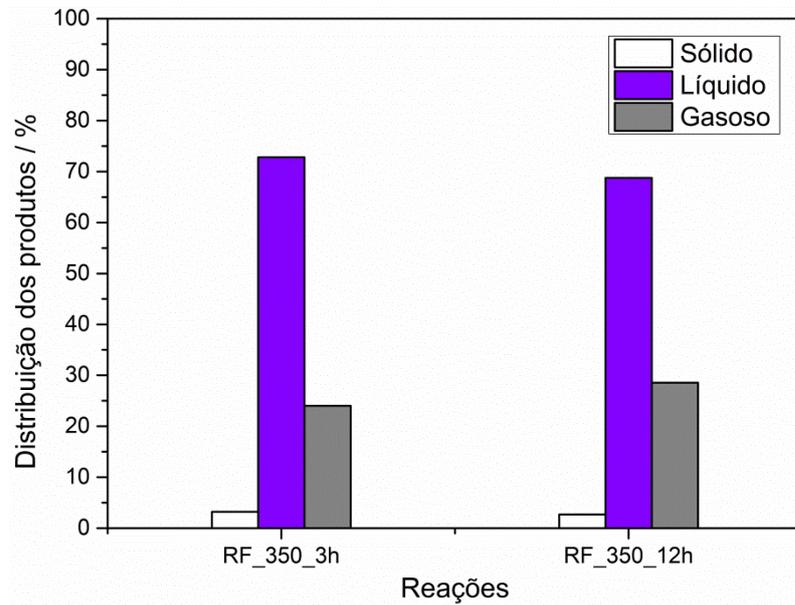


Figura 5.4 - Distribuição dos produtos das reações realizadas com rejeito de ferro e óleo de fritura a 12,5 bar, 350 °C, variando o tempo em 3 e 12 horas, desconsiderando a massa de ferro nos produtos sólidos.

Pode ser observado que para ambas reações o balanço de massas foram muito semelhantes, no qual, a fração líquida foi a principal. Além disso, pode ser visto que a porcentagem de coque formado foi muito baixa, em torno de 3% para as duas reações, muito semelhantes aos resultados obtidos e mostrados no capítulo anterior.

Caracterização dos produtos sólidos

Os produtos sólidos obtidos das reações foram caracterizados por difração por raios X e análise termogravimétrica.

A Figura 5.5 mostra os difratogramas de raios X para os sólidos obtidos das reações a 350 °C nos tempos de 3 e 12 horas.

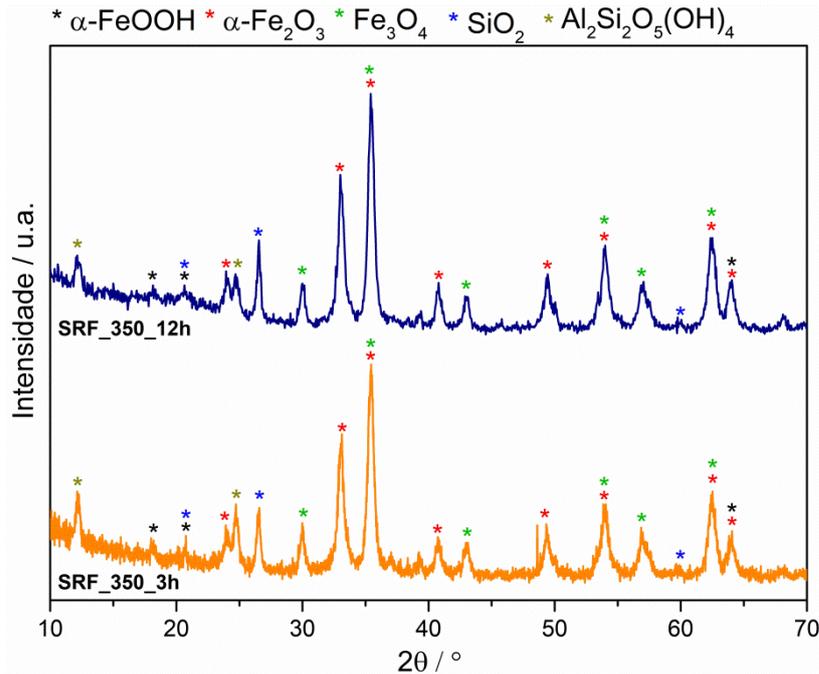


Figura 5.5 - Difratomogramas de raios X dos sólidos das reações realizadas com óleo de fritura e rejeito de ferro na proporção 1:1, a 12,5 bar, a 350 °C, em diferentes intervalos de tempo.

Pode ser observado que os difratogramas obtidos foram muito semelhantes, apresentando picos referentes as mesmas fases. As fases de ferro observadas foram a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a magnetita (Fe_3O_4), confirmadas pelas fichas JCPDS 3-800, JCPDS 81-462 e JCPDS 1-111, respectivamente. As outras fases encontradas foram de sílica (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), indexadas às fichas pelo JCPDS 3-420 e JCPDS 78-2109, respectivamente. Não foram observados picos referentes à fase de carbono, o que indica uma baixa concentração desse composto nos sólidos obtidos.

Comparando esses resultados com os resultados obtidos no capítulo 4, pode ser observado que para as reações realizadas em 350 °C em intervalos de tempo diferentes utilizando o ácido oleico como fonte de carbono, os sólidos apresentaram fases diferentes, o que não ocorreu para os sólidos obtidos para as reações realizadas nas mesmas condições, porém, utilizando o óleo de fritura residual como fonte de carbono. No sólido SRL_350_3h a fase de magnetita não foi observada, enquanto todas as outras fases de ferro, sílica e caulinita foram identificadas. Já para o sólido SRL_350_12h a fase de goethita não foi observada como nos outros sólidos.

Esses resultados mostram que a fonte de carbono influenciou de alguma forma na estrutura e nas fases de ferro encontradas nos sólidos. Além disso, utilizando o óleo de fritura residual como fonte não houve mudanças nas fases dos sólidos, mesmo aumentando o tempo de reação de 3 para 12 horas.

Os sólidos também foram analisados pela espectroscopia Mossbauer, os espectros estão mostrados na Figura 5.6.

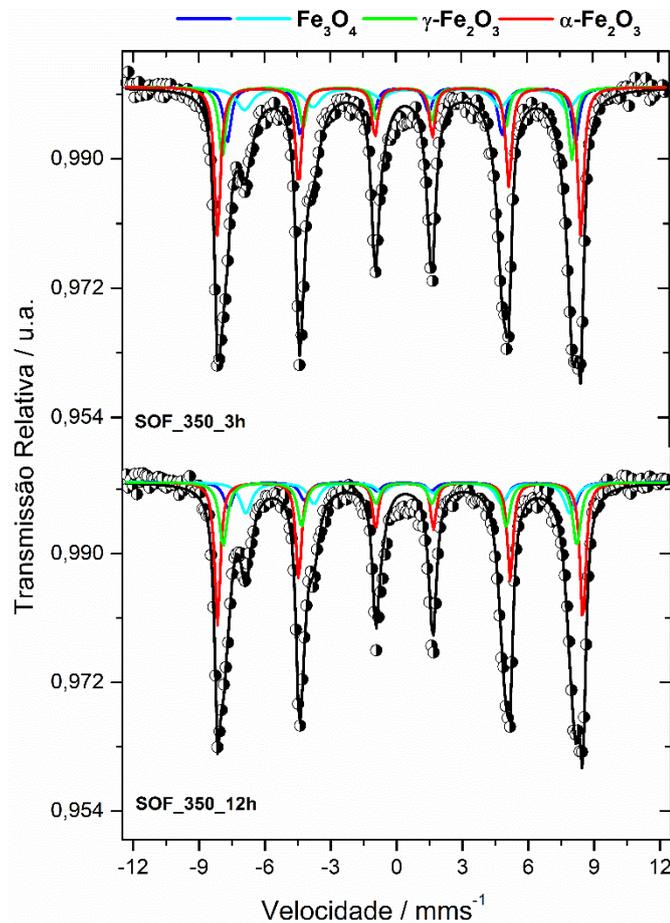


Figura 5.6 - Espectro Mossbauer dos sólidos SOF_350_3h e SOF_350_12h.

Ambos os sólidos SOF_350_3h e SOF_350_12h apresentaram espectros muito semelhantes. Os parâmetros foram ajustados para quatro sextetos, pertencentes às fases de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e dois pertencentes a fase de magnetita (Fe_3O_4), sendo os parâmetros pertencentes aos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita, separadamente. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações com o óleo de fritura.

Tabela 5.2 – Parâmetros hiperfinos dos sólidos obtidos das reações com óleo de fritura.

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$B_{\text{HF}} (\pm 0.5)$ (T)	RA (± 1) (%)
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.36	-0.20	51.4	30
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.33	-0.10	49.5	17

SOF_350_3h	Fe_3O_4	0.35	0.01	49.3	19
		0.58	-0,01	45.8	34
SOF_350_12h	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.36	-0.19	51.6	15
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.34	-0.12	49.9	27
	Fe_3O_4	0.35	0.01	48.7	27
		0.61	-0,01	45.9	31

A análise termogravimétrica foi realizada, em atmosfera oxidante, para identificar os eventos de perda de massa para os sólidos. A Figura 5.7 mostra as curvas obtidas para esses materiais.

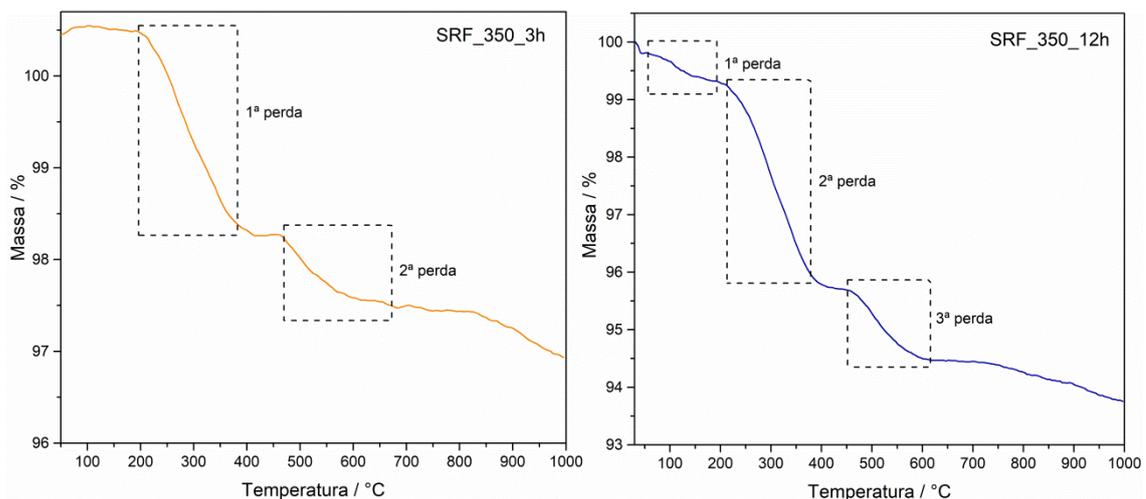


Figura 5.7 - Curvas termogravimétricas, em atmosfera oxidante, dos sólidos obtidos das reações em diferentes temperaturas.

Para o sólido SRF_350_3h foi possível observar dois eventos de perdas de massa e para o sólido SRF_350_12h foi possível observar três eventos. Para o sólido SRF_350_12h, a primeira perda pode estar associada a perda de água da superfície do material, sendo uma perda menor que 1% de massa. Para ambos os sólidos a perda de massa na faixa de 200-300 °C pode estar associada a desidroxilação da fase goethita. Já a última perda, pode ser associada a oxidação de materiais carbonáceos ou até mesmo a redução de óxidos de ferro por materiais carbonáceos. Os materiais SRF_350_3h e SRF_350_12h apresentaram um total de 3 e 6% de perda de massa, respectivamente, mostrando que são materiais bem estáveis. Além disso, a perda de massa correspondente à oxidação de carbono foi muito pequena, justificando o não aparecimento do pico dessa fase nos difratogramas de raios X.

Caracterização dos produtos líquidos

Para as duas reações, a quantidade de produtos líquidos obtidos foi relativamente alta. A Figura 5.8 mostra os espectros de Infravermelho do óleo de fritura (mostrado também na Figura 5.2) e dos líquidos obtidos das reações realizadas a 350 °C em diferentes intervalos de tempo de reação 3 e 12 horas.

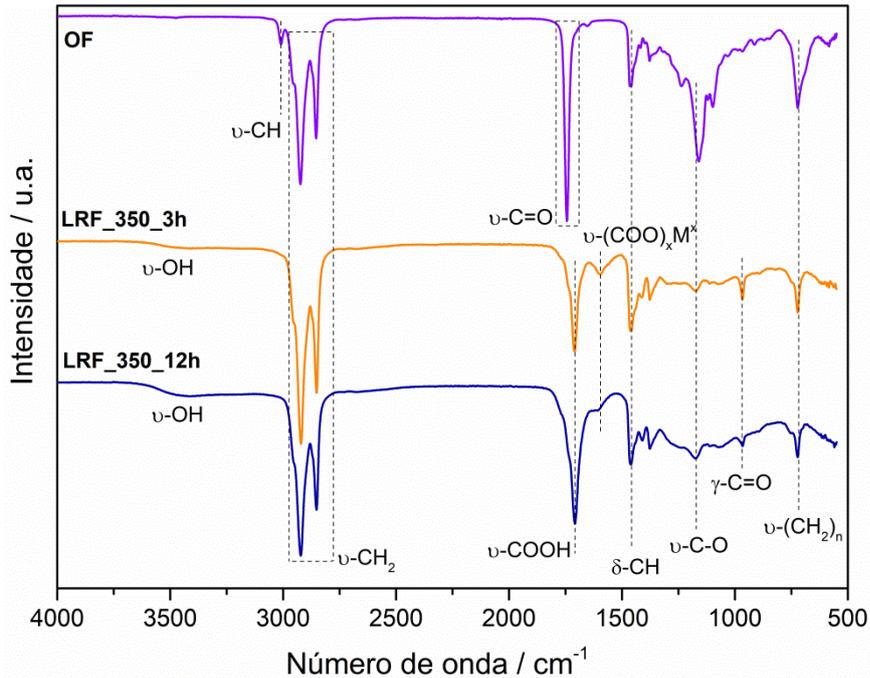


Figura 5.8 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos produtos líquidos LRF_350_3h e LRF_350_12h e do óleo de fritura residual (OF).

Pode ser observado na Figura 5.8, que os espectros dos líquidos LRF_350_3h e LRF_350_12h foram semelhantes, mas ao serem comparados com o espectro obtido para o óleo de fritura, podem ser observadas algumas diferenças. A banda em 3008 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo $-\text{CH}$ para alcenos não é observada nos espectros dos líquidos. Pode-se observar também que as bandas em 1740 cm^{-1} e em 1160 cm^{-1} no espectro do óleo de fritura correspondentes ao estiramento do grupo $-\text{C}=\text{O}$ de ésteres e do estiramento do grupo $-\text{C}-\text{O}$ de ésteres, respectivamente, sofrem um deslocamento nos espectros dos líquidos, na qual a banda do grupo da carbonila se desloca para 1711 cm^{-1} entrando na região de estiramento de carbonila de ácido carboxílico. Além disso, pode-se observar o surgimento de três bandas, uma em torno de 3400 cm^{-1} correspondente ao grupo de $-\text{OH}$ livre, outra banda em torno de 1600 cm^{-1} correspondente à banda de estiramento assimétrico de carboxílicos metálicos e outra banda em

968 cm^{-1} correspondente a deformação angular fora do plano do grupo -C=O de ácidos carboxílicos¹¹².

A decomposição térmica de triglicerídeos produz compostos de diferentes classes, incluindo alcanos, alcenos, aromáticos e ácidos carboxílicos. O mecanismo de formação desses produtos pode ser bem complexa, porém alguns trabalhos mostram que os triglicerídeos tendem a se clivar primeiramente em ácidos carboxílicos^{108,113}, isso possivelmente explica a alta concentração de ácidos presentes nos produtos líquidos, uma vez que as bandas de ácidos sobreporam as bandas de ésteres antes vistas no óleo de fritura residual puro.

Assim como já mostrado anteriormente, os líquidos que apresentaram a banda de carboxílicos metálicos indicam a presença de oleatos de ferro no produtos líquidos. Sendo assim, uma coluna cromatográfica foi realizada para os dois produtos, com o objetivo de separar os diferentes produtos líquidos obtidos, do oleato e posteriormente esses produtos serem identificados. A Tabela 5.3 e 5.4 mostram os solventes e as proporções utilizadas para realizar a separação dos produtos líquidos pela coluna cromatográfica para os produtos LRF_350_3h e LRF_350_12h, respectivamente. A fase estacionária utilizada foi sílica.

Tabela 5.3 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRF_350_3h.

Líquido	Solvente	Proporção	Frasco(s)	Cor
	Hexano	100 %	1-2	Incolor
	Hex:Acetato	9:1	3-5	Amarelo
LRF_350_3h	Hex:Acetato	8:2	6-8	Ama. escuro
	Hex:Acetato	1:1	9-10	Ama. escuro
	Acetato	100 %	11-12	Ama. claro

Tabela 5.4 - Solventes e proporções utilizadas para separação dos produtos líquidos para o líquido LRF_350_12h.

Líquido	Solvente	Proporção	Frasco(s)	Cor
	Hexano	100%	1-2	Incolor
	Hex:Acetato	9:1	3-5	Amarelo
LRF_350_12h	Hex:Acetato	8:2	6-8	Ama. escuro
	Hex:Acetato	1:1	9-10	Ama. escuro
	Acetato	100%	11-12	Ama. claro

Para cada líquido eluído na coluna cromatográfica foram obtidos cinco frações. Esses produtos foram analisados por RMN de ^1H e ^{13}C . Os espectros dos produtos se encontram no apêndice.

A partir dos resultados obtidos do RMN de ^1H e ^{13}C foi possível estimar a composição dos produtos separados. A separação dos produtos para os dois líquidos se deu de forma bastante semelhante, tanto nas frações recolhidas e também nas cores das frações coletadas. Ao comparar os espectros, também observaram-se bastante semelhantes.

Para a fração 1 (Figuras – A7 e A8) recolhida do líquido LRF_350_3h, os resultados sugerem que possivelmente se trata de uma mistura de hidrocarbonetos. No espectro do RMN de ^{13}C foi possível observar sinais que pertencem a esse tipo de molécula. O sinal em 14,34 ppm correspondente ao grupo $-\text{CH}_3$ terminal, além dos sinais que se encontram abaixo de 32 ppm pertencentes a cadeia carbônica de hidrocarbonetos de cadeia longa. Apesar de não ser detectado no espectro de IV, um sinal correspondente a grupo insaturado foi observado no espectro de RMN em 130 ppm, esses sinais são correspondentes a insaturações na estrutura. Para a fração 1 (Figura A9) recolhida do líquido LRF_350_12h, os resultados foram bem semelhantes, apresentando sinais também correspondentes a uma mistura de hidrocarbonetos, a diferença maior está no espectro de ^{13}C , no qual o sinal em 130 ppm não é observado.

Já para a fração 2, para ambos produtos (Figuras – A10, A11 e A12) os resultados mostram sinais característicos de moléculas de cetona. No espectro de RMN de ^{13}C , os sinais em 211 ppm e 42 ppm são característicos de cetonas, isto é, o sinal em 211 ppm é correspondente ao carbono de carbonila de cetonas, enquanto o sinal em 42 ppm corresponde ao carbono alfa vizinho ao grupo cetona¹¹⁴, mostrando que a cetona é um dos produtos principais contidos nas frações 2.

O produto extraído na fração 3 apresentou sinais característicos de duas funções, ácidos carboxílicos e cetonas. No espectro de RMN ^{13}C (Figura A11), foi possível identificar um sinal em 180 ppm, correspondente ao carbono da carbonila de ácidos carboxílicos e em 34 ppm se encontra o sinal do carbono alfa vizinho ao carbono da carbonila de ácidos. Além disso, sinais relativos ao grupo cetona também foram identificados, em 212 ppm tem-se o sinal de carbonila de cetonas e em 42 ppm o sinal do carbono alfa de grupos cetona. No espectro também observa-se sinais correspondentes a carbonos insaturados, em torno de 130 ppm.

Para as duas últimas frações coletadas, não foram identificados sinais característicos de um grupo específico, foram observados sinais correspondentes a grupos $-\text{CH}_3$ e CH_2 , porém não é possível identificá-los de forma precisa. Para todos os produtos avaliados faz-se

necessário a análise por outras técnicas para uma melhor identificação dos produtos, como um CGEM.

A partir da massa de líquido utilizada e das massas obtidas das frações após a passagem pela coluna foi possível calcular a porcentagem de cada produto separado na coluna cromatográfica. Esses resultados são mostrados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica para o líquido LRF_350_3h.

Frações	Massa / g	Massa / %	Produto Principal
1	0,0258	5,2	Hidrocarbonetos
2	0,2769	55,9	Cetonas
3	0,1168	23,6	Ácidos e cetonas
4	0,0343	6,9	-
5	0,0078	1,6	-
Retido	0,0338	6,8	Oleato de Ferro

Tabela 5.6 – Distribuição das massas e dos produtos encontrados em cada fração obtida da coluna cromatográfica para o líquido LRF_350_12h.

Frações	Massa / g	Massa / %	Produto Principal
1	0,0171	3,7	Hidrocarbonetos
2	0,2746	59,0	Cetonas
3	0,0623	13,4	-
4	0,0626	13,5	-
5	0,0220	4,7	-
Retido	0,0265	5,7	Oleato de Ferro

Caracterização dos produtos gasosos

A Figura 5.8 mostra a distribuição dos produtos gasosos obtidos para as reações realizadas a 350 °C em diferentes intervalos de tempo.

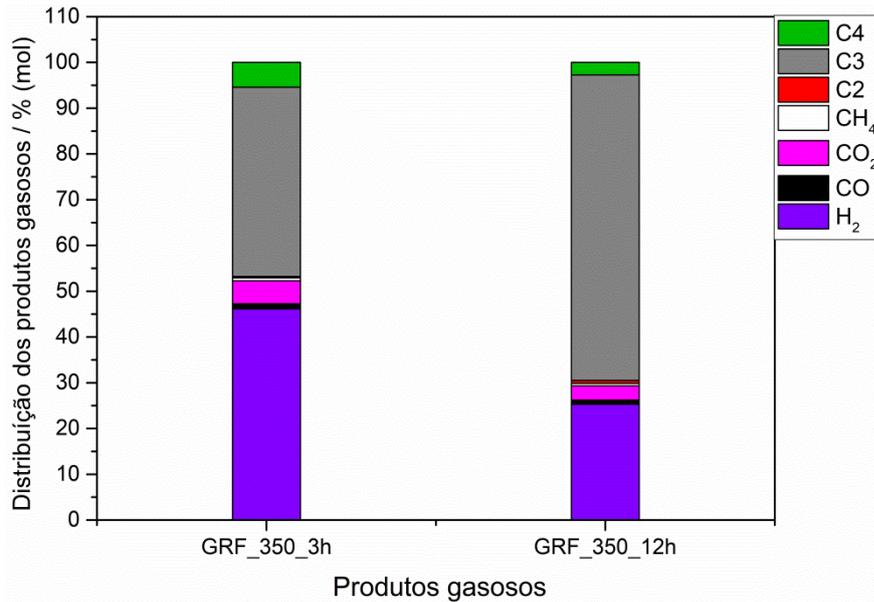


Figura 5.9 - Distribuição dos produtos gasosos para as reações realizadas entre o óleo de fritura e rejeito de ferro a 350 °C por 3 e 12 horas.

O gás GRF_350_3h apresentou como produtos gasosos principais o hidrogênio e hidrocarbonetos do tipo C3. Já o gás GRF_350_12h apresentou como produto principal hidrocarboneto de tipo C3. Muitos trabalhos já mostraram e comprovaram que o craqueamento de ácidos graxos geram uma grande quantidade de gás hidrogênio, mas que o mesmo pode continuar reagindo e formar outros produtos. Nesse caso, hidrogênio possivelmente é formado e durante as reações é consumido, mostrando que as reações a realizadas a 12 horas consomem mais hidrogênio e sendo mais seletivo para outros gases.

As reações em branco, ou seja, na ausência do rejeito de ferro, também foram realizadas para estudar a influência desse sólido no craqueamento do óleo de fritura. Essas reações foram realizadas nas mesmas condições anteriores, porém, sem a presença do rejeito de ferro. A Figura 5.9 mostra o balanço de massa das reações dos brancos a 3 e 12 horas com o óleo de fritura.

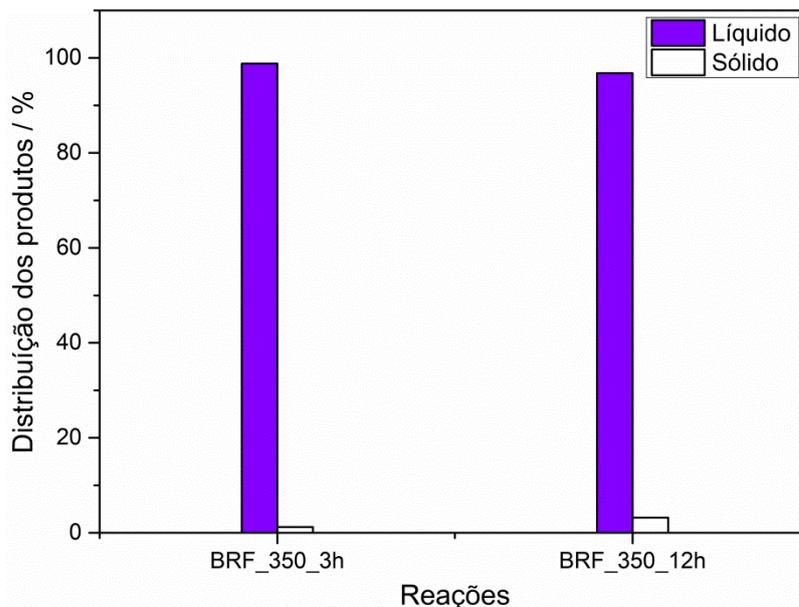


Figura 5.10 - Distribuição dos produtos das reações dos brancos com o óleo de fritura em diferentes tempos.

Como pode ser observado, a porcentagem de produtos gasosos formados para ambas reações foi muito baixa, menor que 5%, mostrando que mesmo com o tempo de reação maior não houve a formação de produtos gasosos, em quantidades significativas.

Considerações

Os resultados apresentados nesse capítulo, mostraram que tanto para o óleo de fritura e para o ácido oleico (usado como molécula modelo), produtos de interesse e que possuem um alto valor agregado (comercial) foram formados. Ou seja, foi possível a obtenção de produtos que possuem um valor de mercado a partir de dois rejeitos.

Pode ser visto, que o tempo de reação utilizando o óleo de fritura não foi determinante para a formação de diferentes produtos, visto que, nos tempos de 3 e 12 horas o balanço de massa e os produtos formados não tiveram grande variação.

A Figura 5.10 mostra um breve esquema de comparação de alguns resultados obtidos no capítulo 4 com os resultados obtidos neste capítulo.

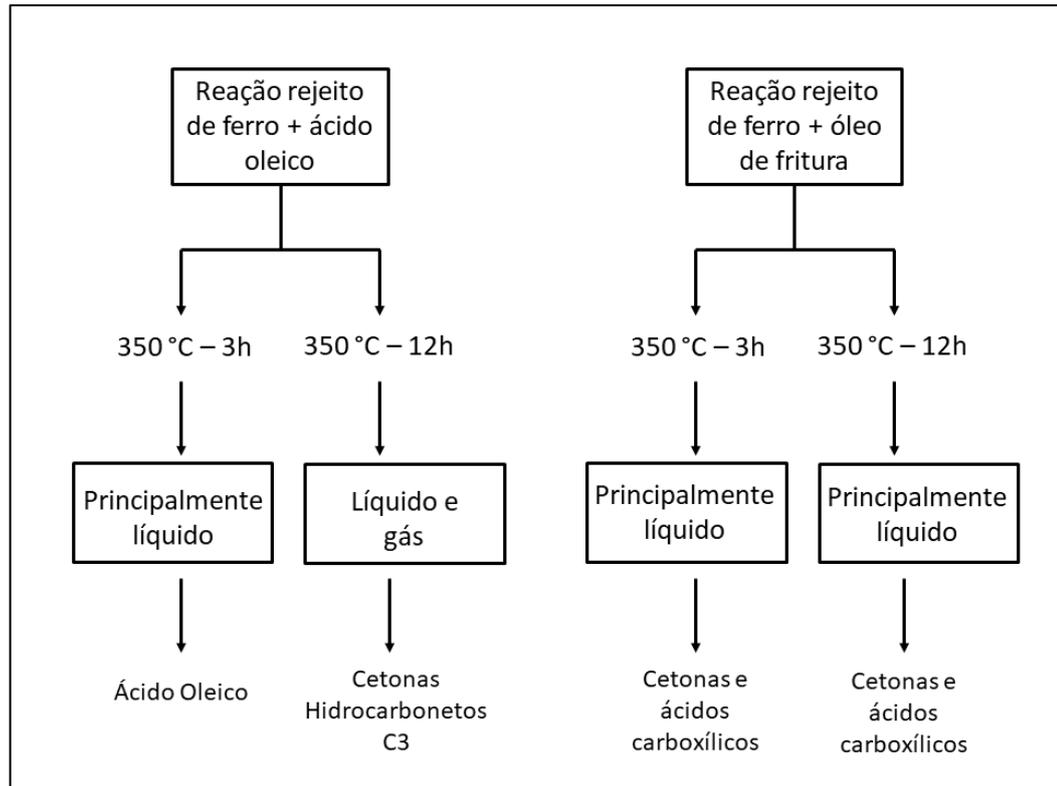


Figura 5.11 – Esquema de comparações das reações realizadas no capítulo 4 e 5.

Pode ser observado que para a reação com o ácido oleico e o rejeito de ferro na temperatura de 350 °C por 3 horas, não houve formação de produtos, que o líquido obtido se tratava do ácido oleico, isso não é observado na reação realizada nas mesmas condições porém, utilizando o óleo de fritura, na qual, produtos líquidos foram produzidos em maior proporção e diferentes produtos foram formados. Isso mostra que mesmo contendo uma grande quantidade de ácido em sua estrutura, a interação entre as moléculas presentes na estrutura do óleo de fritura residual e o ferro presente no rejeito é diferente da interação que ocorre entre o ferro e o ácido oleico puro.

O processo de fritura normalmente é realizado em recipientes abertos e em altas temperaturas (entre 180-200 °C). Nessas condições, modificações físico-químicas ocorrem nos óleos, das quais são visíveis o escurecimento, aumento da viscosidade, formação de fumaça e espuma. Além disso, ocorre também as modificações químicas, nas quais, as moléculas podem sofrer alterações em suas estruturas. Facilitando assim a disponibilidade reacional das moléculas presentes no óleo de fritura, quando comparado a molécula de ácido oleico pura.

Sob estresse térmico, o óleos podem sofrer diversas modificações e alterações, como: auto-oxidação, polimerização térmica, oxidação térmica, modificações físicas e modificações químicas. Dentro das modificações químicas, destacam-se, a hidrólise dos triglicerídeos que

consiste na liberação de ácidos graxos, glicerina e mono/diglicerídeos; oxidação, que ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas; e a polimerização, que é a condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por longos períodos.

As insaturações presentes nas cadeias carbônicas do óleos são também um alvo de ataques de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores, como por exemplo, o cobre e o ferro, dando origem a compostos de oxidação secundários como aldeídos e cetonas.

Como o óleo de fritura é uma matriz muito complexa e possui muitas modificações estruturais, fica difícil fazer uma avaliação precisa e propor um mecanismo de como são formados os produtos, porém, pode-se concluir que diante dos resultados obtidos e das referências apresentadas, reações de oxidação e polimerização ocorreram durante as reações e que o ferro teve um papel importante atuando como um catalisador.

Conclusões Parciais do Capítulo

Tendo em vista os resultados obtidos nesse capítulo, foi possível observar que a variação do tempo das reações não influenciou nos resultados obtidos com as reações entre a fração lama do rejeito e o óleo de fritura (usado como fonte de carbono e hidrogênio). Ambas as reações apresentaram resultados muito semelhantes, tanto para as frações obtidas no balanço de massas, quanto no tipo de produto obtido e sua seletividade.

As reações formaram majoritariamente a fração líquida, sendo os produtos principais cetonas e ácidos carboxílicos. O óleo de fritura se mostrou mais reativo quando comparado ao ácido oleico, nas mesmas condições reacionais.

Capítulo 6

Estudo de viabilidade técnica, econômica e comercial da produção de biocombustíveis a partir de óleos residuais e rejeito da mineração de ferro

Objetivo Geral

O objetivo geral dessa parte do trabalho, consiste em realizar um estudo de viabilidade comercial e econômica da pesquisa realizada a partir do Programa Escala-se.

Objetivos específicos

- Apresentar as principais fases e atividades de um programa de pré-aceleração de uma tecnologia;
- Mostrar a importância da tecnologia proposta considerando os impactos sociais, econômicos e ambientais;
- Mostrar o melhor cenário que essa tecnologia se enquadra no mercado;
- Estudar a viabilidade técnica, comercial e econômica do escalonamento dessa tecnologia;

Resultados e Discussões

Contextualização sobre a tecnologia

A tecnologia une dois temas essenciais no cenário industrial atual: o reaproveitamento de resíduos e a utilização de fontes renováveis para a produção de biocombustíveis. Os resíduos utilizados não possuem, atualmente, valor agregado e são gerados em grande quantidade, provocando impactos negativos ambientais e sociais. Esses resíduos também se tornam uma preocupação industrial, visto que tratamentos primários devem ser realizados para que possam ser armazenados ou descartados, como determinado pelo CONAMA¹¹⁵, gerando gastos extras para essas indústrias. Com a tecnologia proposta, seria possível agregar valor a esses resíduos. Além da produção de biocombustíveis líquidos e gasosos, o processo também permite a produção de cetonas que são utilizadas como precursores em outros processos industriais. Também é possível obter como produto sólido magnetita e sílica, que podem ser separados e recuperados ao final da reação.

Atualmente, não existem tecnologias disponíveis no mercado que utilizam concomitantemente os rejeitos de mineração e os óleos residuais como insumos para geração

de outros produtos. As metodologias que vem sendo relatadas na literatura, aplicam condições severas de reações, na qual utiliza-se alta pressão de hidrogênio, temperaturas de até 900 °C e catalisadores de elevados valores, além de requerer um tratamento prévio nos rejeitos utilizados, aumentando o custo do processo.

A tecnologia proposta nesse trabalho, de maneira inovadora, utiliza condições de reação brandas (pressão de 12,5 bar e temperaturas até no máximo de 450 °C) e aplica os rejeitos na sua forma bruta, sem necessitar de nenhum tipo de pré-tratamento. O projeto também visa a utilização do ferro presente no rejeito como o próprio catalisador das reações. A aplicação de uma tecnologia de baixo custo para a obtenção de combustível utilizando fontes renováveis também contribui para uma diminuição da emissão de CO₂.

Considerando-se o impacto positivo do projeto desenvolvido no doutorado, decidiu-se inscrever o mesmo no Programa Escal-se e avaliar o potencial de desenvolvimento dessa tecnologia e inserção no mercado.

Programa Escal-se

O Escal-se foi um programa de inovação aberta idealizado pelo Escalab, centro de escalonamento de tecnologias e modelagem de negócios. Criado para aproximar as pesquisas universitárias do mercado, o programa é voltado para estudantes, professores e pesquisadores que gostariam de transformar sua pesquisa em produto/solução para indústria ou mesmo abrir uma startup a partir dessa. O objetivo do programa era mapear as tecnologias em *hard Science* produzidas em Minas Gerais, avaliando as possibilidades de mercado, mentorando os participantes das equipes e preparando-os para que chegassem ao mercado com produtos de maior interesse comercial.

Além disso, o Escal-se funcionou como uma ponte entre universidades e o mercado, atividade essencial visto que, pela falta de conexão entre os dois ambientes, as pesquisas no Brasil, que são de alto nível e podem fazer grande diferença na sociedade, muitas vezes acabam estagnadas nos laboratórios, enquanto as indústrias encontram dificuldades com altos custos para inovar e falta de profissionais qualificados.

O programa ofereceu para as equipes selecionadas todo o suporte para trabalhar os aspectos de viabilidade técnica e econômica das tecnologias, além da possibilidade dos participantes ampliarem seu networking e aproximarem de grandes empresas brasileiras.

A equipe participante do Escal-se responsável pela tecnologia desenvolvida a partir da pesquisa realizada neste trabalho foi formada pelas alunas de doutorado em Química da UFMG:

Vivian Andrade, Ana Luisa Simões e Junielly Tomaz, com o acompanhamento da Professora Ana Paula Teixeira.

A equipe participou da fase de pré-aceleração do programa, que contou com mentorias, consultorias e atividades direcionadas ao longo de 3 meses, além de um curso online completo com temas de inovação, empreendedorismo e desenvolvimento de negócios. O programa contou ainda com fases de pré-escalamento e escalamento, das quais a equipe não participou uma vez que a tecnologia não foi selecionada para avançar.

Apesar disso, o programa Escale-se proporcionou um grande entendimento de como criar e desenvolver uma Startup, desde a formação da equipe até as decisões finais de se vale a pena ou não investir na tecnologia. Dentre todas as diretrizes estudadas e avaliadas, serão apresentados alguns dos principais resultados obtidos pela tecnologia no programa.

Identidade Visual

Identidade visual é o conjunto de elementos que tem como objetivo comunicar ao público a ideia, valores e o propósito de uma empresa, produto ou serviço. Dentre esses elementos tem-se o nome, slogan, cores, tipografia e entre outras.

Além de ser o cartão de visita para atrair clientes, a identidade visual é a personalidade da empresa e que é exposta ao mundo.

Sendo assim, foi criada a identidade visual do projeto. O nome escolhido para a empresa foi Baresu, baseado nas sílabas das palavras “barragem”, “resíduos”, “sustentáveis”, que resumem a essência da tecnologia que a nossa empresa gostaria de levar ao mercado. O slogan – Transformando resíduos em energia sustentável – foi pensado de forma a explicitar ainda mais a missão da empresa. Foi criado também um logotipo com as cores verde, marrom e amarelo em destaque, fazendo alusão à sustentabilidade, ao rejeito da barragem e ao óleo, respectivamente. A Figura 6.1 mostra a identidade visual da empresa.



Figura 6.1 - Identidade Visual

Golden Circle (Círculo Dourado)

O Golden Circle é um método que foi criado pelo especialista em liderança Simon Sinek. Uma metodologia criada para pensar, agir e comunicar com o intuito de inspirar e engajar pessoas. Na visão de seu criador, o método consiste em um exercício de reflexão a ser realizado antes de implementar uma ideia ou criar um negócio, uma vez que é necessário entender o propósito que essa ação tem. E isso vem através de 3 perguntas (camadas) do Golden Circle, que são: Por quê, como e o que¹¹⁶. O exemplo de um Golden Circle é mostrado na Figura 6.2.



Figura 6.2 - Golden Circle¹¹⁷

O resultado da aplicação do método Golden Circle para a tecnologia proposta está descrito a seguir na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Golden Circle |Equipe Baresu

Golden circle	
Equipe:	Baresu
Por quê:	Diminuir os impactos ambientais gerados pelas atividades industriais, buscando a aplicação da economia circular;
Como:	Mistura de rejeitos da mineração e óleos residuais em condições adequadas de temperatura, tempo e pressão que resultam na produção de combustíveis e outros produtos de maior valor agregado;
O que:	Transformar resíduo em produto de alto valor.

A partir dessas questões, a equipe refletiu sobre o porquê de querer criar uma empresa, como fazer isso e por fim, o que criar a partir da ideia inicial, de forma que pudesse, assim, se destacar na concorrência e atrair consumidores interessados no propósito.

Matriz de Eisenhower

Uma vez definido o escopo da tecnologia, a Matriz de Eisenhower é a ferramenta seguinte a ser aplicada. Foi utilizada para mapear as prioridades da tecnologia que está sendo estudada com clareza, organizar as ideias e aproveitar melhor o tempo para não realizar tarefas desnecessárias que estão longe dos objetivos propostos.

Essa matriz consiste em levantar as atividades a serem realizadas para o andamento do projeto e classificá-las de forma a diferenciar o que é urgente do que é importante, por exemplo. Assim, as tarefas ficam mais organizadas e não se perde tempo e energia em atividades que, embora devam ser realizadas, não são a prioridade no momento. A Figura 6.3 mostra a Matriz de Eisenhower elaborada pela equipe Baresu.

	Urgente	Não Urgente
Importante	Q1 Entrega da Matriz de Eisenhower Pitch (Baresu) Definir as atividades de cada um na startup	Q2 Fazer balanço de massa do processo Levantamento de custos Levantamento de possíveis concorrentes Levantamento dos resíduos gerados Analisar a viabilidade de escalonamento da tecnologia 
Não importante	Q3 Organizar uma pasta com os documentos para toda a equipe	Q4 Ter um espaço físico;

Figura 6.3 - Matriz de Eisenhower da equipe Baresu.

A Matriz é dividida em quatro setores (quadrantes), nomeados Q1, Q2, Q3 e Q4. As atividades presentes em Q1 são urgentes e importantes, devendo ser feitas imediatamente; em Q2 estão atividades importantes, porém não urgentes, devendo ser agendadas como próximos passos a serem realizados. No setor Q3 estão tarefas que não são importantes, mas são urgentes, então devem ser delegadas se possível; e por fim, no setor Q4 está o que é não urgente e não importante no primeiro momento, então deve ser eliminado das tarefas a serem realizadas em curto prazo¹¹⁸.

Após definir e separar as atividades a serem desenvolvidas pela equipe dentro do Escalense em urgentes e importantes, foi realizada a matriz de responsabilidades, na qual é definida a função de cada integrante e quais as atividades cada um vai desenvolver dentro da equipe. Essas atividades são diversas e tem a ver com tudo o que é necessário para a criação de uma startup e consolidação da tecnologia, englobando atividades de desenvolvimento, design, documentação, planejamento estratégico, jurídico, finanças, RH, comercial, comunicação e marketing.

OKR e Scrum

OKR e Scrum são metodologias utilizadas principalmente na definição e acompanhamento de metas para as equipes. Os OKRs definem os objetivos, enquanto os Scrums são aplicados na parte da organização e divisão do trabalho para que seja atingido o resultado desejado¹¹⁹.

A Figura 6.4 mostra o OKR e Scrum da nossa equipe. Os objetivos são os OKRs e os resultados são os Scrums.

OKR – OBJETIVO E RESULTADOS-CHAVE: ESTRUTURAR A STARTUP BARESU		Avaliação
Empresa: Baresu		47%
Nível do OKR:		
Período: 3 meses		
Reuniões de Sprint: 15 dias		
Objetivo 1: Criar uma identidade visual	Progresso do resultado até 28/07/2021	Avaliação
Resultado-chave a: Escolher um nome	100%	100%
Resultado-chave b: Criar uma logo	100%	
Objetivo 2: Definição de função na startup	Progresso do resultado até 28/07/2021	Avaliação
Resultado-chave a: Separar as grandes áreas da empresa	30%	30%
Resultado-chave b: Determinar as habilidades dos colaboradores	60%	
Resultado-chave c: Designar funções	0%	
Objetivo 3: Realização de experimentos laboratoriais	Progresso do resultado até 28/07/2021	Avaliação
Resultado-chave a: Análise de parâmetros	80%	57%
Resultado-chave b: Caracterização dos produtos	60%	
Resultado-chave c: Separação dos produtos	30%	
Objetivo 4: Estudar viabilidade econômica	Progresso do resultado até 28/07/2021	Avaliação
Resultado-chave a: Levantamento de custos dos reagentes	0%	0%
Resultado-chave b: Levantamento de custos dos equipamentos	0%	
Resultado-chave c: Levantamento do tempo de produção	0%	
Resultado-chave d: Levantamento de clientes em potencial	0%	

Figura 6.4 - OKR e Scrum equipe Baresu.

Essa ferramenta permitiu ao grupo dividir as metas da equipe, mapear quais já haviam sido cumpridas ou não, além de propor uma data-limite para realização de cada meta pré-estabelecida. Nessa etapa as funções de cada membro foram divididas e os principais objetivos da equipe até o final da primeira parte do desafio foram determinadas, entre elas: criar a identidade visual da equipe, definir a função de cada membro na startup, realizar os experimentos laboratoriais que ainda não haviam sido finalizados e estudar a viabilidade econômica da tecnologia.

Modelo de Negócio - Bio Customer Vision e Bio Strategy Canvas

“Um Modelo de Negócios descreve a lógica de criação, entrega e captura de valor por parte de uma organização” (Osterwalder, Alexander). O modelo de negócios é uma versão simplificada, visual e facilmente mutável do Plano de Negócios, o qual se faz necessário quando já se tem um modelo de negócios validado e que precisa de detalhamento. A Figura 6.5 mostra como é dividido o modelo de negócio.

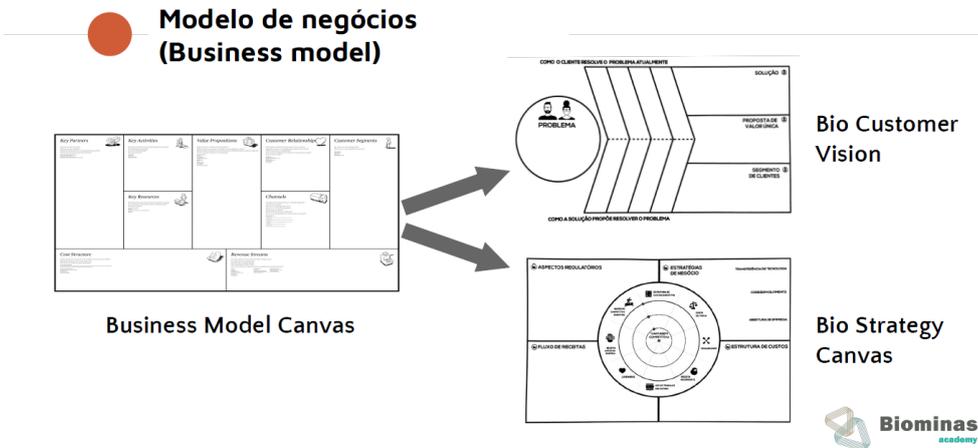


Figura 6.5 - Modelo de negócios

Dentro desse modelo, tem-se o Bio Customer Vision, ferramenta onde é apresentado o problema em questão, como o problema é resolvido atualmente, como a solução propõe resolver o problema, como funciona a solução proposta, qual a proposta de valor, ou seja, quais são os benefícios que os clientes vão ter a partir do produto o qual se deseja criar e quais são os segmentos dos possíveis clientes¹²⁰.

De acordo com essas questões, foi criado um esquema Bio Customer Vision para a empresa Baresu, Figura 6.6.

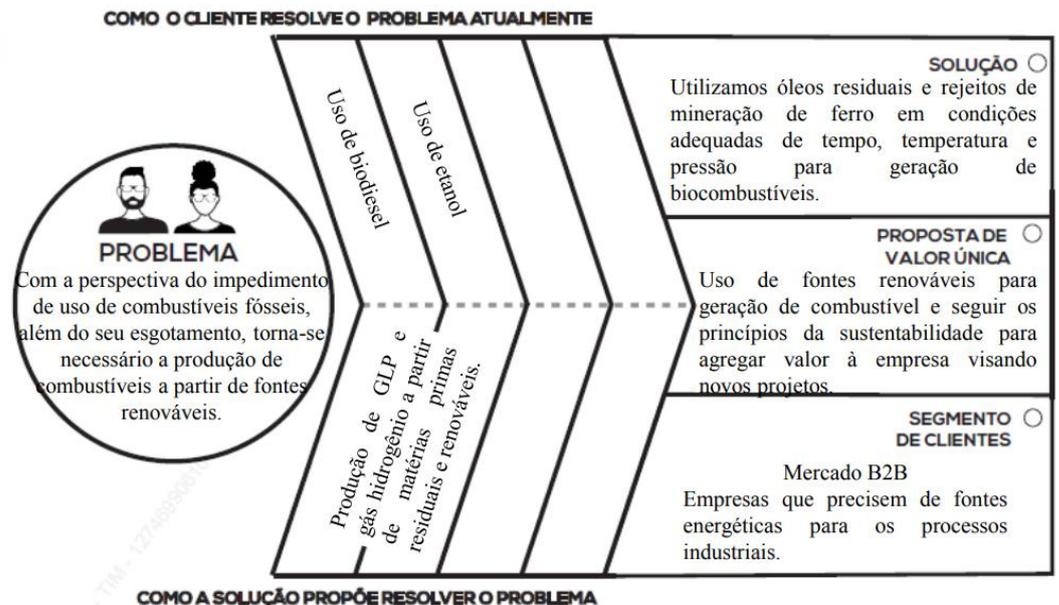


Figura 6.6 - Bio Customer Vision - Grupo Baresu

A partir dessa ferramenta foi possível identificar a dor de mercado e o que a tecnologia poderia proporcionar como solução para esse problema, e assim também definido o segmento

de clientes. No caso da empresa Baresu, foi entendido que a dor de mercado que essa tecnologia solucionaria seria o impedimento de utilização de combustíveis fósseis, sendo necessário encontrar fontes alternativas. O segmento de mercado que atuaríamos seria do tipo B2B (business-to-business), ou seja, a tecnologia proporciona um produto para atender um outro cliente que é também uma empresa.

Outra ferramenta utilizada para modelagem de negócio foi o Bio Strategy Canvas, que mostra as especificidades que cada startup deve atender, os aspectos regulatórios, estratégias de negócios, o fluxo de receitas, estrutura de custos e a vantagem competitiva¹²¹. A Figura 6.7 mostra o esquema Canvas desenvolvido para a tecnologia proposta.

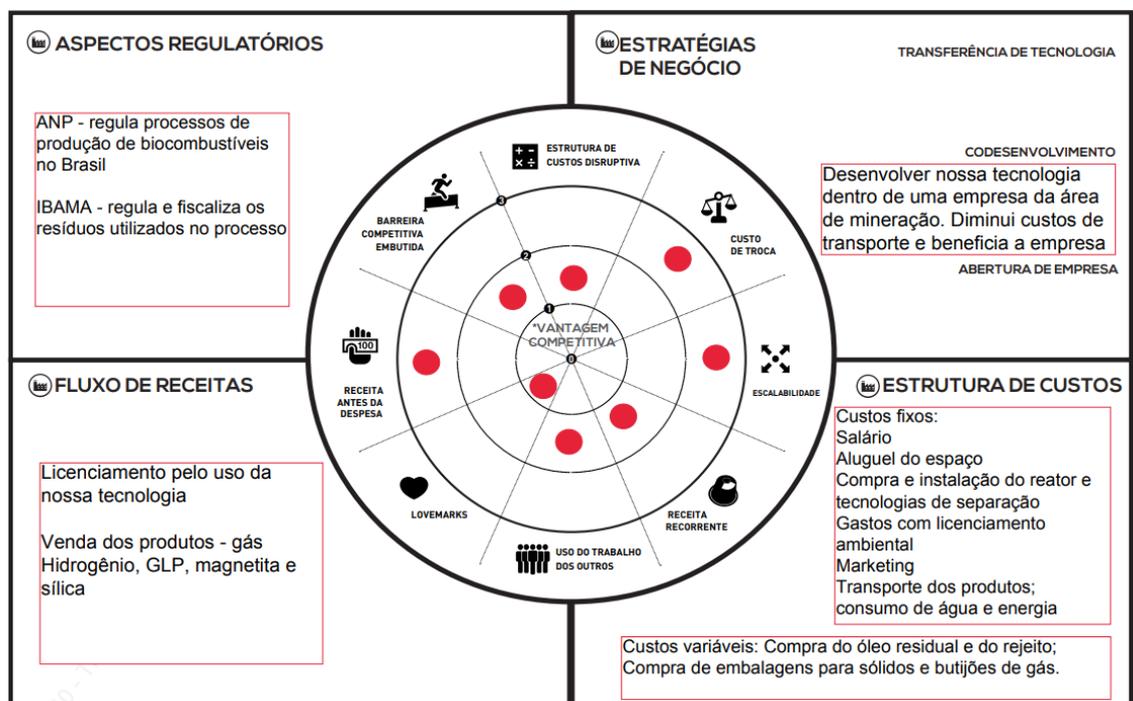


Figura 6.7 - Bio Strategy Canvas – Grupo Baresu

A partir da ferramenta do Bio Strategy Canvas, foi possível definir a demanda que a startup deve atender, ou seja, os órgãos que regulamentam o funcionamento e/ou a venda do produto ou da tecnologia, onde essa tecnologia será desenvolvida, como será realizado o transporte do produto (caso necessário) e o licenciamento do mesmo, além dos custos de todo o processo, sejam eles fixos (salários dos funcionários, aluguel, contas de luz, água, energia, marketing e outros) e os custos variáveis, como as matérias primas, embalagens, botijões para armazenamento e outros.

Estimativa de custos e Balanço de massas e energia

Após a primeira etapa de concepção e modelagem de negócio, na segunda etapa do programa de pré-aceleração foram feitas as estimativas de custos e balanços de massa e energia para o desenvolvimento em maior escala da tecnologia proposta.

A estimativa de custos deve ser realizada para avaliar quantitativamente os custos prováveis dos recursos necessários para completar alguma atividade.

Já os balanços de massa e energia são ferramentas fundamentais para compreensão de sistemas ambientais. Eles permitem uma avaliação quantitativa do fluxo de matéria e energia para o interior e exterior desses sistemas.

A tecnologia desenvolvida pela empresa pode envolver diferentes possibilidades de matéria-prima e condições de reação. Optou-se, então, por realizar a estimativa de custos de duas possibilidades para a tecnologia: a primeira sendo a reação entre o óleo de fritura e o rejeito da mineração de ferro a 350 °C por 3 horas, na qual a fração líquida é majoritária; e a segunda sendo a reação a 450 °C por 3 horas, em que a fração gasosa é a principal, responsável por 95% dos produtos. Os dois casos foram analisados visto que, no decorrer do desenvolvimento do trabalho, tanto a possibilidade de trabalhar com produtos líquidos como com produtos gasosos apresentaram desvantagens que poderiam tornar os custos inviáveis: no caso da fração gasosa, a maior dificuldade armazenamento do mesmo; no caso da fração líquida, o custo envolvido com a separação e a avaliação ainda a ser feita se a mistura obtida poderia ser validada com um substituinte para o diesel.

Primeiramente foi feita uma análise de custos de mercado dos produtos gerados no processo.

Mercado

Gás hidrogênio: \$ 2,67/Kg = R\$ 13,75 (cotação do dólar - R\$ 5,15) → R\$507,65 por 36,29 kg

GLP: R\$ 3,40/L → R\$44,20 por 13 kg

- Reação a 450 °C por 3 horas: Formação de 95% de gás.

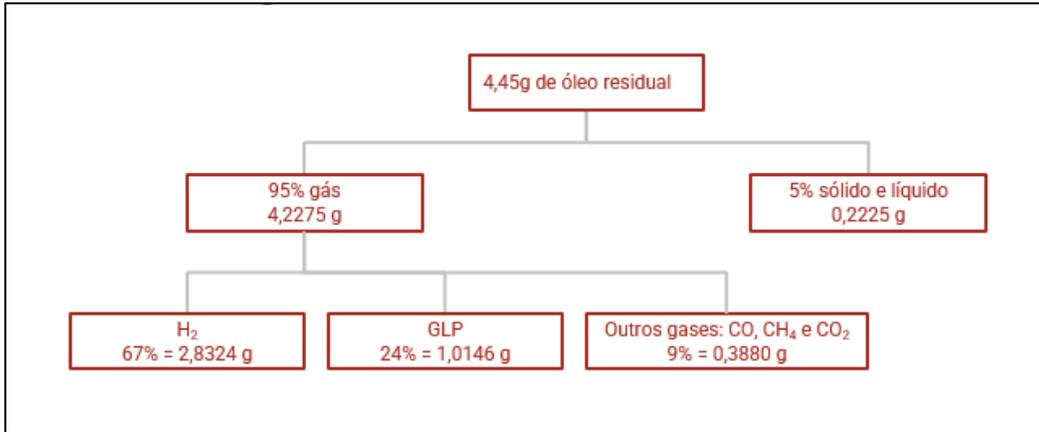


Figura 6.8 – Balanço de massas para a reação 450 °C – 3 horas.

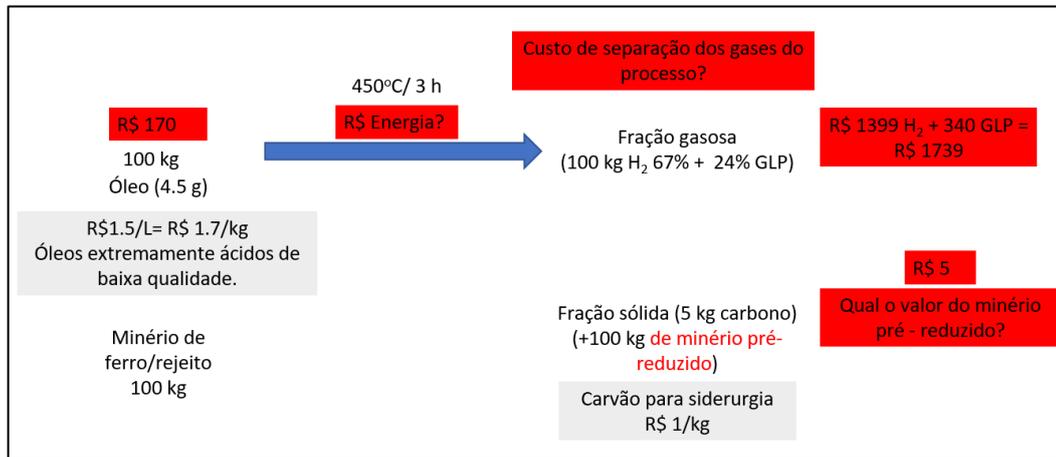


Figura 6.9 – Balanço de massas da reação de 450 °C – 3h considerando os custos do processo.

- Reação a 350°C por 3 horas: Formação de 73% de líquido.

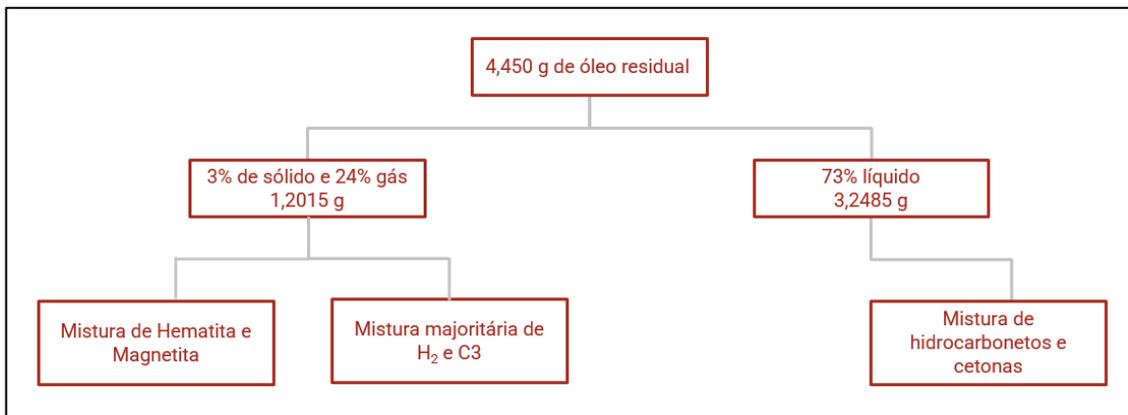


Figura 6.10 - Balanço de massas para a reação 450 °C – 3 horas.

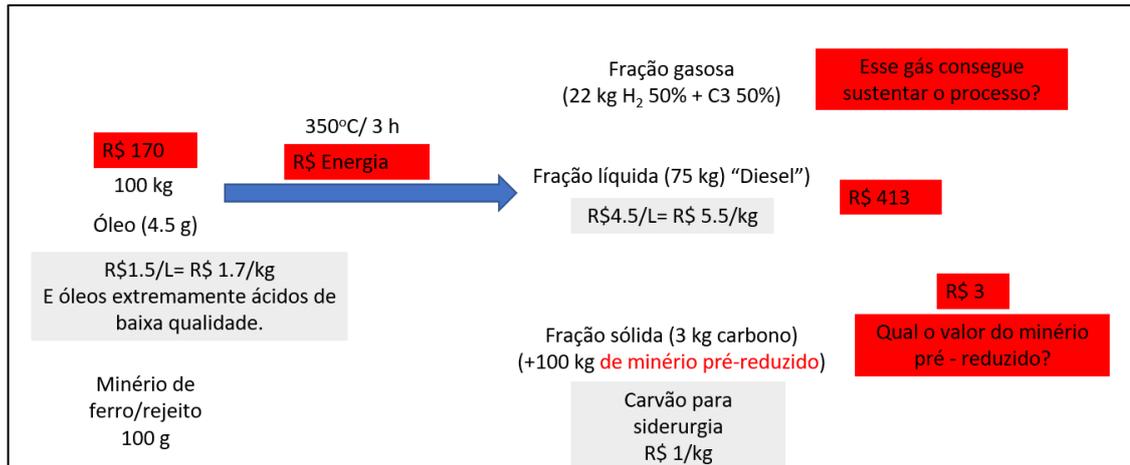


Figura 6.11 - Balanço de massas da reação de 450 °C – 3h considerando os custos do processo.

As figuras 6.8 e 6.10 mostram os balanços de massas obtidos para as reações de 450 °C e 350 °C, respectivamente. Já as figuras 6.9 e 6.11 mostram também os balanços de massas dessas reações, porém considerando os custos do processo, ou seja, levando em conta o valor de cada matéria prima e o valor de “arrecadação” dos produtos gerados nas reações, considerando os valores encontrados no mercado atualmente.

Diante desses resultados, foi avaliado qual a melhor vertente deveria ser seguida: uma reação que produz mais gás ou uma que produz mais líquido. Sendo assim, foi decidido seguir com a reação que produziu mais líquido, visto que os custos para separação e transporte de gás é mais caro e menos viável quando comparado com o líquido. Além disso, os gases produzidos no sistema a 350 °C poderiam ser reaproveitados no processo.

O balanço de energia foi então realizado para a reação de 350 °C, por 3 horas (reação considerada ser a mais adequada para o seguimento da tecnologia). Nesse caso, foi considerado um forno industrial com a capacidade para produzir 200 kg de material.

Um forno com a capacidade de 200 kg tem aproximadamente uma potência máxima de 4500 W. Como suposição, foi adotado a produção de 100 kg de produto, e que durante todo processo esse forno atuaria na potência máxima.

Rampa de aquecimento: 35 minutos

Manutenção da temperatura: 3 horas

Energia total = (etapa de aquecimento) + (manutenção da temperatura)

Energia total = $(4500 \times 3 \times 3600^1) + (4500 \times 35 \times 60^2) = 58050 \text{ kJ} = 16,2 \text{ kWh}$

3600^1 : 1 hora é igual a 3600 segundos

60²: 1 minuto é igual a 60 segundos

Considerando que os gases formados na reação ajudariam no processo fornecendo energia, na produção de 100 kg de produto, 22 kg correspondem aos gases formados – sendo 50% de gás hidrogênio e 50% de C3. Utilizando os dados de poder calorífico (PC), foi possível quantificar a quantidade de energia fornecida na utilização desses gases como combustível.

PC Hidrogênio: 119838,13 kJ

PC GLP: 46295,96 kJ.

Sendo assim: Energia total fornecida = $(11 \times 119838,13) + (11 \times 46295,96) = 1.827.474,99$ kJ

Considerando perdas comuns em processos industriais, foi estipulado, com o auxílio do professor que mentorou a equipe durante o Escala-se, que seria aproveitado apenas $\frac{1}{4}$ dessa energia fornecida, obtendo um total de 456.868 kJ = 127 kWh

Avaliando os resultados, foi observado que o processo seria energeticamente viável, visto que, a energia total gasta seria de 16,2 kWh e a energia total produzida de 127 kWh.

Além de avaliar a viabilidade energética do processo, foram avaliados também os custos relacionados a questões operacionais com e sem o reaproveitamento dos gases produzidos durante a reação. As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram os valores energéticos do processo e também os custos gerados utilizando duas diferentes fontes de energia: gás natural e energia elétrica.

Tabela 6.2 – Valores de energia total gerados pelo forno.

	Processo
Energia	581kJ/kg Produto
Energia para produção de 1 tonelada de produto em kWh	162 kWh

Tabela 6.3 – Custos de energia a partir do gás natural e energia elétrica.

	Gás Natural	Energia Elétrica
Preço	R\$3,40/m ³ (1m ³ = 11kWh)	R\$0,52557 kWh
Custo	R\$51,00	R\$86,00

Já a Figura 6.12 ilustra os custos e lucros obtidos considerando a venda do diesel obtido no processo e os gastos com matéria-prima e os funcionários da empresa.

	Óleo	Energia	Custos com funcionários
Produção de 3000 L/dia	70400 kg	51,00/T ou 86,00/T	Químico, Aux. Produção, Almojarife e Aux. Limpeza
Mensal: 60.000 L / 52800 kg	R\$ 119.680,00	R\$ 2.692,00	R\$ 18.994,80
100 kg óleo = 75 kg de diesel		R\$ 4.540,80	
Custos com gás natural:	R\$ 141.366,80		
Custos com energia elétrica:	R\$ 143.215,60		
Venda biodiesel (R\$ 6,39)	R\$ 383.400,00		
Lucro obtido com o gás natural	R\$ 242.033,20		
Lucro obtido com o energia elétrica	R\$ 240.184,40		

Figura 6.12 – Tabela de lucros e custos do processo.

A partir desses resultados, pode ser observado que, sem considerar o gás formado no processo como possível combustível para o mesmo, os custos das reações são maiores. Nesse caso, a melhor opção seria utilizar no forno gás natural, o que implicaria na perda de parte do caráter sustentável da solução pensada pela nossa equipe. A opção economicamente e ambientalmente mais adequada seria então o reaproveitamento dos gases produzidos no processo, o que se mostra também vantajoso em comparação com a opção de produzir apenas gases como produto, visto que nesse caso não seria necessário separar o gás e nem de transportá-lo para ser utilizado em algum outro fornecimento de energia.

Considerações

Esse capítulo teve o propósito de descrever e discutir a experiência de participação de um programa de pré-aceleração, que permitiu avaliar se uma tecnologia/pesquisa desenvolvida no laboratório era capaz de ser escalonada. Mas, além disso, foi uma experiência essencial para mostrar os desafios de se escalonar, inovar e entrar no mercado.

Após 3 meses intensos de estudos, mentorias e avaliações, a tecnologia apresentada não passou para a próxima etapa, que era a etapa de pré-escalonamento. A tecnologia ainda estava em um estágio inicial e muitos parâmetros e testes ainda deveriam ser feitos e avaliados, além de algumas mudanças no cenário geral para dar início de fato a um processo de escalonamento.

Porém, entender melhor o funcionamento de um programa de pré-aceleração foi enriquecedor para o desenvolvimento do trabalho e também para os próximos passos que

podem/devem ser feitos, para que de fato se tenha uma tecnologia capaz de entrar para o mercado.

Conclusões Parciais do Capítulo

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que criar uma tecnologia e colocá-la no mercado é um trabalho árduo e que nem todas as pesquisas conseguem atender. Desenvolver uma tecnologia que veio das pesquisas de uma universidade e fazer um processo de escalonamento demanda vários fatores, inclusive se a tecnologia atende a uma dor de mercado.

No caso da tecnologia estudada e proposta neste trabalho, entende-se que sim, visto que biocombustíveis são as buscas de vários pesquisadores para o futuro. Porém, diante de todos os estudos realizados, e com as pesquisas já desenvolvidas dessa tecnologia, essa ainda não atende os parâmetros necessários para ser pré-escalonada e posteriormente escalonada. Muitas mudanças e outros cenários devem ser avaliados para que possa se dar o seguimento. No entanto, o programa *Escale-se* foi de suma importância para gerar oportunidades de conhecimento de que caminho seguir, o que precisa ser feito, o que precisa ser avaliado, qual melhor estratégia, e como avaliar a viabilidade daquela tecnologia, além de proporcionar um conhecimento que não seria possível adquirir apenas no laboratório de pesquisa acadêmica.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, rejeitos da mineração de ferro foram utilizados como materiais para a síntese de produtos líquidos e gasosos, utilizando diferentes fontes de carbono como o ácido oleico e óleo de fritura.

Para as reações processadas em diferentes temperaturas e no tempo de 3 horas utilizando o ácido oleico como fonte de carbono, os produtos gasosos foram os mais interessantes e obteve-se como produto principal o gás hidrogênio. Já para as reações realizadas em 350 °C em diferentes tempos de reação mostraram que o tempo teve uma grande influência nos produtos formados. Em um maior tempo de reação obteve-se quantidades semelhantes de produtos líquidos e gasosos, sendo que o produto líquido principal obtido foram cetonas e o principal produto gasoso hidrocarboneto do tipo C3.

As reações utilizando óleo de fritura como fonte de carbono foram realizadas para simular uma fonte real e residual e identificar os produtos que seriam formados. Diferente das reações com o ácido oleico, as reações com o óleo de fritura tiveram a formação de produtos já para as reações de 3 horas. Na qual, as reações de 12 horas se mostraram bem semelhantes, tanto no balanço de massa quanto nos produtos formados.

Para alguns casos, o produto majoritário das reações foram diferentes tipos de cetonas, variando a cadeia carbônica.

Isso mostra que os rejeitos de ferro são materiais interessantes para a produção de diversos tipos de produtos de alto valor, mostrando a utilidade de um rejeito que não teria mais nenhuma aplicação. Além disso, a utilização de óleos residuais como fonte de carbono também mostra a importância de se utilizar fontes que não possuem valor em que seu aproveitamento seria benéfico para o meio ambiente e para a sociedade.

Além disso, com o estudo de viabilidade econômica realizado para o projeto a partir do programa de pré-aceleração do Escalé-se, de uma forma geral mostrou a importância e como esse projeto poderia ser desenvolvido em larga escala e quais seriam os benefícios para que uma tecnologia como essa pudesse ser inserida no mercado.

Como perspectivas futuras, esse é um trabalho que ainda tem muitas vertentes que podem ser avaliadas e que irão acrescentar muito no trabalho, como:

- Avaliar melhor os produtos formados nas frações líquidas e calcular qual a real porcentagem de cada produto formado na reação separadamente;

- Realizar um estudo comparativo utilizando o óleo de soja puro como fonte de carbono e hidrogênio;
- Testar outras fontes de carbono e hidrogênio, e outros tipos de rejeitos;
- Testar outras condições reacionais, variando a pressão, o que diminuiria o custo da tecnologia;
- Avaliar as melhores condições reacionais para que essa tecnologia possa entrar em testes de pré-escalonamento;

Referências

1. Galvão, J. *et al.* Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production* **200**, 412–422 (2018).
2. Valeriano, C. *et al.* Sm – Nd and Sr isotope fingerprinting of iron mining tailing deposits spilled from the failed SAMARCO Fundão dam 2015 accident at Mariana, SE-Brazil. *Applied Geochemistry* **106**, 34–44 (2019).
3. Yao, G. *et al.* Activation of hydration properties of iron ore tailings and their application as supplementary cementitious materials in cement. *Powder Technology* (2019).
4. Yao, G. *et al.* Mechanical activation as an innovative approach for the preparation of pozzolan from iron ore tailings. *Minerals Engineering* **145**, 106068 (2020)..
5. Freitas, V. *et al.* Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. *Chemosphere* **219**, 328–334 (2019)..
6. Luo, L. *et al.* Preparation , characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings. *Construction and Building Materials* **232**, 117250 (2020)
7. Tamosiunas, A. *et al.* Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 12896-12904 (2017).
8. Chen, C. *et al.* Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous NaBeta zeolite-supported molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* **382**, 122839 (2020).
9. Suffredini, D. *et al.* Renewable hydrogen from glycerol reforming over nickel aluminate-based catalysts. *Catalysis Today* **289**, 96–104 (2017)
10. Florez-rodriiguez, P., Pamphile-Adrián, A., Passos, P. Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. *Catalysis Today* **237**, 38–46 (2014).
11. Nguyen, H. *et al.* Biodiesel production by direct transesterification of wet spent coffee grounds using switchable solvent as a catalyst and solvent. *Bioresource Technology* **296**,

- 122334 (2020).
12. Zhao, S. *et al.* Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst. *Fuel* **257**, 116092 (2019).
 13. Su, G., Ong, H. C., Mofijur, M., Mahlia, T. M. I. & Ok, Y. S. Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review. *J. Hazard. Mater.* **424**, 127396 (2022).
 14. Castro, P. de T. A., Júnior, H. A. N. & Lima, H. M. de. *Understanding mining around the Quadrilátero Ferrífero*. (2011).
 15. <https://ibram.org.br/>. Acessado em 10 de Janeiro de 2023.
 16. National Minerals Information Center, U. G. S. Global Iron Ore Production. *US Geol. Surv.* 20–23 (2017).
 17. IBRAM. *Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração*. Instituto Brasileiro de Mineração (2016).
 18. Song, Y., Wang, N. & Yu, A. Temporal and spatial evolution of global iron ore supply-demand and trade structure. *Resour. Policy* **64**, 101506 (2019).
 19. Mendes, B. C. *et al.* Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks. *Constr. Build. Mater.* **227**, 116669 (2019).
 20. Zhang, X., Han, Y., Sun, Y. & Li, Y. Innovative utilization of refractory iron ore via suspension magnetization roasting: A pilot-scale study. *Powder Technol.* **352**, 16–24 (2019).
 21. Prates, C. D. Utilização de um rejeito de minério de ferro no desenvolvimento de um catalisador heterogêneo ácido. Dissertação de Mestrado – Belo Horizonte (2018).
 22. Pinto, P. S. Modificação de rejeitos ricos em ferro para aplicações tecnológicas. Tese de Doutorado – Belo Horizonte (2019).
 23. <http://www.grupovision.com.br/areas-de-atuacao/mineracao/extracao-do-minerio-de-ferro/beneficiamento-de-minerio-de-ferro/>. Acessado em 24 de Janeiro de 2020.
 24. Guia técnico para atuação do ministério público no licenciamento ambiental de atividades de mineração.

25. <http://recursomineralmg.codemge.com.br/meio-ambiente-e-mineracao/>. Acessado em 24 de Janeiro de 2020.
26. <http://www.itv.org/linha-de-pesquisa/tecnologia-de-barragens-e-disposicao-de-rejeitos/>. Acessado em 24 de Janeiro de 2020.
27. Landim de Carvalho, P. S., Dias Mesquita, P. P., David Regis, R. D. & Thamyris, de L. M. Sustentabilidade Socioambiental Da Mineração. *Setorial* **47**, 333–390 (2018).
28. Bedi, A., Raj, B., Deshmukh, S. K., Adholeya, A. & Barrow, C. J. An *Aspergillus aculeatus* strain was capable of producing agriculturally useful nanoparticles via bioremediation of iron ore tailings. *J. Environ. Manage.* **215**, 100–107 (2018).
29. Vieira, J. B., Obtenção de catalisadores heterogêneos de ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte (2018).
30. Silva, R. Utilização de um rejeito de minério de ferro para a produção de nanomateriais de carbono em leito fluidizado e aplicação desses materiais na adsorção de um contaminante emergente. Dissertação de Mestrado – Belo Horizonte (2018).
31. Capasso, I. *et al.* Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *Journal of Cleaner Production* **220**, 65-73 (2019).
32. Melo, T. *et al.* Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 6545–6553 (2018).
33. Jhones, A. *et al.* Iron mining wastes collected from Mariana disaster: Reuse and application as catalyst in a heterogeneous electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **848**, 113330 (2019)
34. Izidoro, J. C. *et al.* Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining* 0–1 (2019).
35. Figueiredo, M. D. *et al.* Tailings from Fundão Tragedy : Physical – Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. *Integrated Environmental Assessment and Management* **00**, 1–7 (2020).

36. Anto, S. *et al.* Algae as green energy reserve : Technological outlook on biofuel production. *Chemosphere* **242**, 125079 (2020).
37. Li, P., Sakuragi, K., Makino, H. Extraction techniques in sustainable biofuel production : A concise review. *Fuel Processing Technology* **193**, 295–303 (2019).
38. Pablo, G. *et al.* Recent trends on seaweed fractionation for liquid biofuels production. *Bioresource Technology* 122613 (2019).
39. COP26 - <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/o-que-voce-precisa-saber-sobre-conferencia-das-nacoes-unidas>. Acessado em 09 de Janeiro de 2023.
40. COP2 - Nações Unidas -
41. COP27 - <http://alemdaenergia.engie.com.br>. Acessado em 16 de Janeiro de 2023.
42. Tsita, K. *et al.* Next generation biofuels derived from thermal and chemical conversion of the Greek transport sector. *Thermal Science and Engineering Progress* 100387 (2019).
43. Bryngemark, E. Second generation biofuels and the competition for forest raw materials : A partial equilibrium analysis of Sweden. *Forest Policy and Economics* **109**, 102022 (2019).
44. Mariani, L. *et al.* RenovaBio : Biocombustíveis 2030. Nota Técnica: Papel dos biocombustíveis na matriz. 144 (2018).
45. Saladini, F. *et al.* Guidelines for energy evaluation of first , second and third generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **66**, 221–227 (2020).
46. Khatri, K. *et al.* Biomass and Bioenergy Sugar contents and oligosaccharide mass profiling of selected red seaweeds to assess the possible utilization of biomasses for third-generation biofuel production. *Biomass and Bioenergy* **130**, 105392 (2019).
47. Leong, W. *et al.* Third generation biofuels : A nutritional perspective in enhancing microbial lipid production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **91**, 950–961 (2018).
48. Lit, Z. *et al.* Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Life cycle assessment of waste cooking oil for biodiesel production using waste chicken eggshell derived CaO as

- catalyst via transesterification. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **21**, 101317 (2019).
49. Mehrpooya, M., Ghorbani, B., Abedi, H. Biodiesel production integrated with glycerol steam reforming process , solid oxide fuel cell (SOFC) power plant. *Energy Conversion and Management* **206**, 112467 (2020).
 50. Kadir, M. *et al.* The production of biodiesel from safflower (*Carthamus tinctorius L.*) oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 109574 (2019).
 51. Roberto, R. *et al.* Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. *Energy Conversion and Management* **205**, 112457 (2020)..
 52. Ratton Coppos, A. *et al.* Biofuels production by thermal cracking of soap from brown grease. *Industrial Crops and Products* **112**, 561–568 (2018).
 53. Aboulkas, A. *et al.* Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology* **243**, 400–408 (2017).
 54. Lora, E. S. *et al.* Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis* 411–498 (2012).
 55. Abas, N., Kalair, E., Kalair, A. Nature inspired artificial photosynthesis technologies for hydrogen production : Barriers and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* (2019).
 56. Li, Y. *et al.* Effects of Fe⁰ and Ni⁰ nanoparticles on hydrogen production from cotton stalk hydrolysate using *Klebsiella* sp. WL1316: Evaluation of size and concentration of the nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* 1–11 (2020).
 57. Wang, M. *et al.* Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation. *Global Energy Interconnection* **2**, 436–443 (2020).
 58. H, X. Demand of hydrogen will grow strongly due to the increment of clean fuel. *China Petrochem* (2015).

59. Gabriela, K. *et al.* Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **68**, 563–571 (2017).
60. Torres-garcía, M. *et al.* Vegetable oils as renewable fuels for power plants based on low and medium speed diesel engines. *Journal of the Energy Institute* (2019).
61. Panchal, B. *et al.* Production of methyl esters from fried soybean oil using dimethyl carbonate with hydrobromic acid. *Energy Reports* **5**, 1463–1469 (2019)
62. Tizhe, J., Dehghannya, J., Ngadi, M. O. Effective strategies for reduction of oil content in deep-fat fried foods : A review. *Food Science & Technology* **92**, 172–183 (2019).
63. Oliveira, L. C. *et al.* Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quim. Nova* **36**, 123–130 (2013)
64. Liu, H. *et al.* Thermal treatment of natural goethite : Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta* **568**, 115–121 (2013).
65. Andrade, C. *et al.* Exemplos de alguns laboratórios de escalonamento no Brasil. *Guia Prático Escalonamento Tecnol.* 72–113 (2019).
66. Escalab - <https://escalab.com.br/>. Acessado no dia 09 de Janeiro de 2023.
67. Escale-se - <https://escalab.com.br/escalese-transformando-pesquisas-da-universidade-em-solucoes-inovadoras/>. Acessado no dia 09 de Janeiro de 2023.
68. Metodologia de viabilidade técnica e econômica do ESCALAB Metodologia de Pré-EVTE. - Escalab.
69. 1ª Edição Digital.
70. Liu, H. *et al.* Thermal treatment of natural goethite : Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta* **568**, 115–121 (2013).
71. Faria, D. L. A. De & Lopes, F. N. Heated goethite and natural hematite : Can Raman spectroscopy be used to differentiate them ? **45**, 117–121 (2007).
72. Xing, S. *et al.* Solvent-free catalytic deoxygenation of oleic acid via nano-Ni/ HZSM-5: Effect of reaction medium and coke characterization. *Fuel Processing Technology* **179**, 324–333 (2018).

73. Funai, S., Tago, T., Masuda, T. Selective production of ketones from biomass waste containing a large amount of water using an iron oxide catalyst Slurry liquid. *Catalysis Today* **164**, 443–446 (2011).
74. Asomaning, J., Mussone, P., Bressler, D. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **105**, 1–7 (2014).
75. Tadic, M. *et al.* Synthesis of core-shell hematite (α -Fe₂O₃) nanoplates: Quantitative analysis of the particle structure and shape, high coercivity and low cytotoxicity. *Applied Surface Science* **403**, 628–634 (2017).
76. Bepari, R. A., Bharali, P. & Das, B. K. Controlled synthesis of α - and γ -Fe₂O₃ nanoparticles via thermolysis of PVA gels and studies on α -Fe₂O₃ catalyzed styrene epoxidation. *J. Saudi Chem. Soc.* **21**, S170–S178 (2017).
77. Zhang, Z. *et al.* Effect of Staphylococcus epidermidis on U(VI) sequestration by Al-goethite. **368**, 52–62 (2019)..
78. Aghazadeh, M. *et al.* A novel preparation method for surface coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with vitamin C and sucrose. *Materials Letters* **196**, 392–395 (2017).
79. Velichkova, F. *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **1**, 1214–1222 (2013).
80. Lyubutin, I. *et al.* Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **219**, 411–420 (2018)..
81. Ponomar, V., Dudchenko, N., Brik, A. Reduction roasting of hematite to magnetite using carbohydrates. *International Journal of Mineral Processing* **164**, 21–25 (2017).
82. Ponomar, V. *et al.* Kinetics of hematite to magnetite transformation by gaseous reduction at low concentration of carbon monoxide. *Chemical Engineering Research and Design* **148**, 393–402 (2019).
83. Ubando, A., Chen, W., Ong, H. Iron oxide reduction by graphite and torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO₂ emissions. *Energy* **180**, 968–977 (2019).
84. Ohtsuka, Y. *et al.* Chemical form of iron catalysts during the CO₂ gaseification of carbon. *Short Communications.* **65**, 1476–1478 (1986).

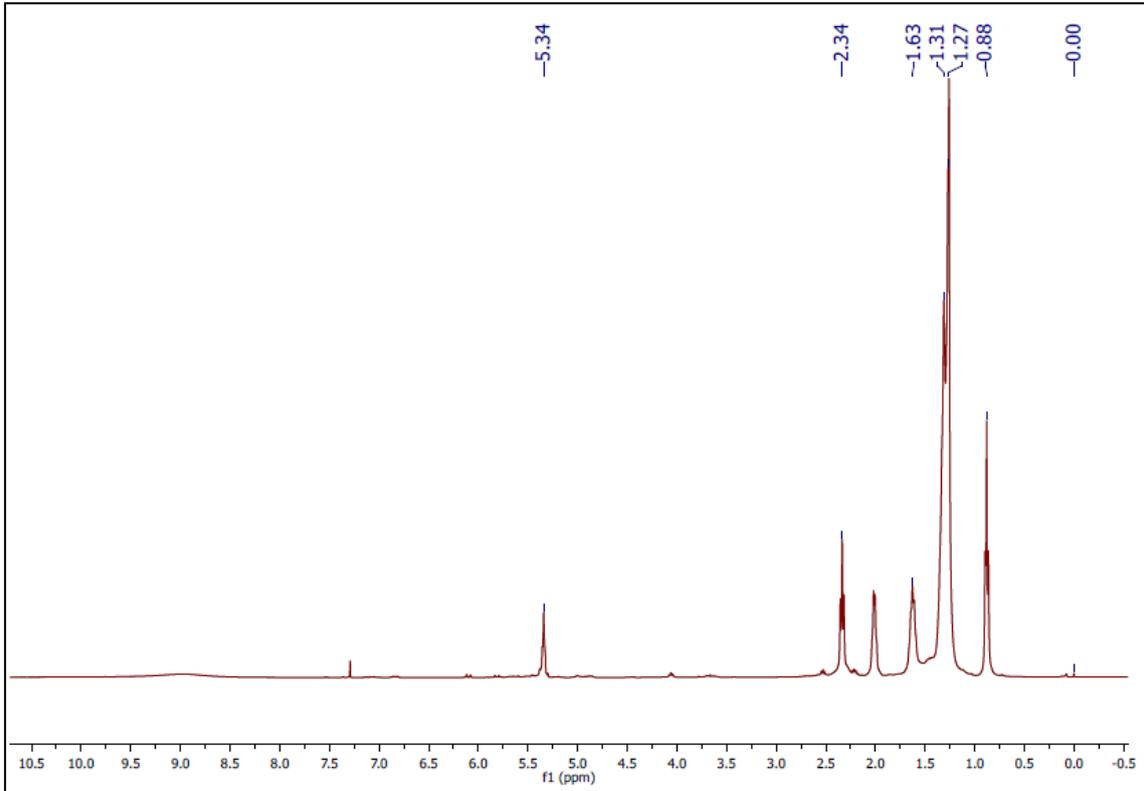
85. Luciano, V. *et al.* Production of fuels via thermal decomposition of copper oleates from CuO. *Fuel* **261**, 116456 (2020).
86. Herrera, A. *et al.* Influence of aging time of oleate precursor on the magnetic relaxation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the thermal decomposition method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **328**, 41–52 (2013).
87. Hai, H. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Size control and characterization of wustite (core)/ spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex. *Journal of Colloid And Interface Science* **346**, 37–42 (2010).
88. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. (2009).
89. Kamei, Y. *et al.* Syntheses of iron oxide nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor and their magnetization reversal. *Materials Science & Engineering B* **223**, 70–75 (2017).
90. Perígolo, D. *et al.* Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate. *Catalysis Today* **279**, 260–266 (2017).
91. Asomaning, J., Mussone, P., Bressler, D. Thermal cracking of free fatty acids in inert and light hydrocarbon gas atmospheres. *Fuel* **126**, 250–255 (2014).
92. Asikin-Mijan, N. *et al.* Pyrolytic-deoxygenation of triglycerides model compound and non-edible oil to hydrocarbons over SiO₂-Al₂O₃ supported NiO-CaO catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **129**, 221–230 (2018).
93. Shim, J. *et al.* Facile production of biofuel via solvent-free deoxygenation of oleic acid using a CoMo catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **239**, 644–653 (2018).
94. Sadrameli, S. *et al.* New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel* **90**, 2598–2608 (2011).
95. Youssef, E., Nakhla, G., Charpentier, P. Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: Hydrogen production and product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 4830–4842 (2011).
96. Souza, B. Estudo cinético do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo.

- Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - (2013).
97. Hengst, K. *et al.* Deoxygenation and cracking of free fatty acids over acidic catalysts by single step conversion for the production of diesel fuel and fuel blends. *Applied Catalysis B: Environmental* **174**, 383-394 (2015)
 98. Sonoyama, N. *et al.* Production of chemicals by cracking pyrolytic tar from Loy Yang coal over iron oxide catalysts in a steam atmosphere. *Fuel Processing Technology* **92**, 771–775 (2011).
 99. Tang, L. *et al.* Iron - based catalysts encapsulated by nitrogen - doped graphitic carbon for selective synthesis of liquid fuels through the Fischer-Tropsch process. *Chinese Journal of Catalysis* **39**, 1971–1979 (2018).
 100. Kandel, K. *et al.* Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel. *Journal of Catalysis* **314**, 142–148 (2014).
 101. Krobkrong, N. *et al.* Deoxygenation of oleic acid under an inert atmosphere using molybdenum oxide-based catalysts. *Energy Conversion and Management* **167**, 1–8 (2018).
 102. Pavia, D. *et al.* Introdução à Espectroscopia, Cengage Learning, 2010.
 103. Mansur, D. *et al.* Production of ketones from pyrolytic acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. *Fuel* **103**, 130–134 (2013).
 104. Billaud, F. *et al.* Kinetic studies of catalytic cracking of octanoic acid. **192**, 281–288 (2003).
 105. Hong-xiu, T. *et al.* Mechanism of ketones formation from cellulose liquefaction in sub- and supercritical ethanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **41**, 60–66 (2013)
 106. Kumar, R. *et al.* Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. *Catalysis Today* **302**, 16–49 (2018).
 107. Gomes, F. *et al.* A new pyrolytic process with potential to convert free fatty acids into long chain nitriles and H₂ intermediated by Fe nitrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **145**, 104726 (2020).

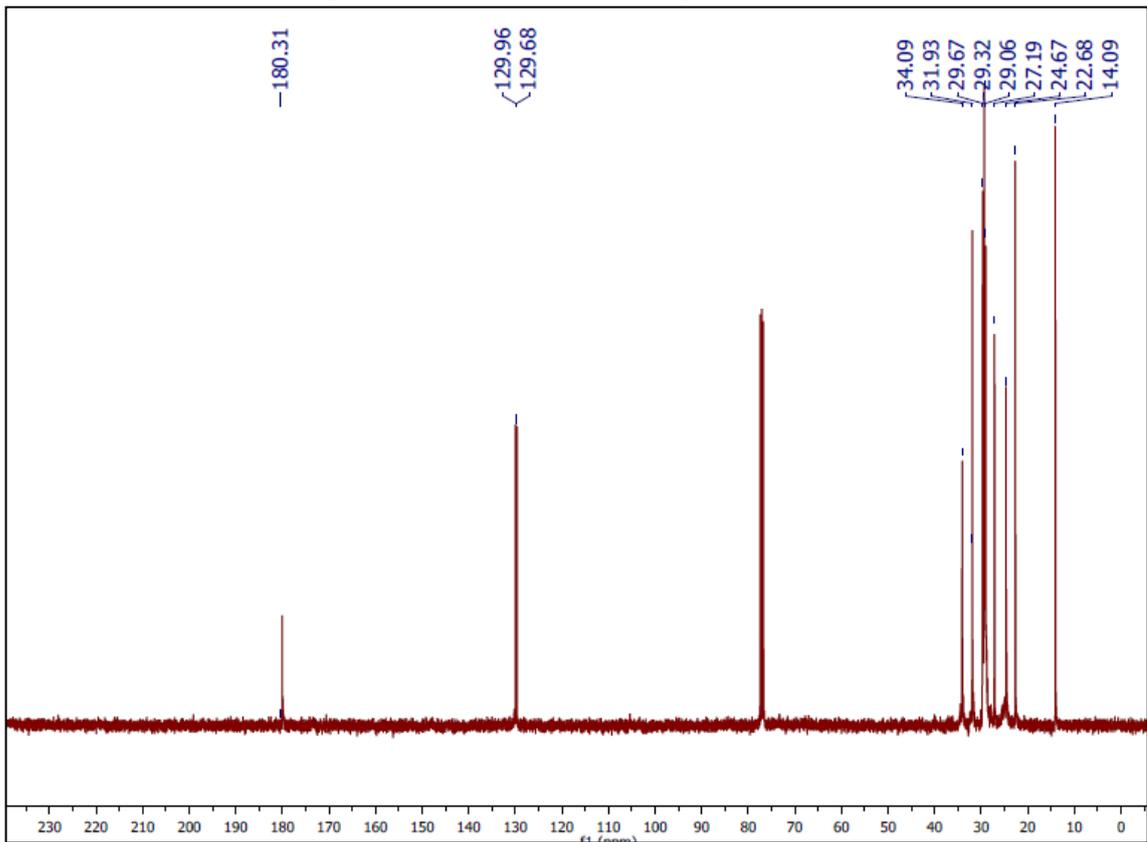
108. Srivastava, A., Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & sustainable energy reviews* **4**, 111–133 (2000).
109. Hussein, N., Ameen, A. Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions. *Renewable Energy* **145**, 1730–1747 (2020).
110. Panadare, D., Rathod, V. Applications of Waste Cooking Oil Other Than Biodiesel: A Review. *Iranian Journal of Chemical Engineering* **12**, 55–76 (2015).
111. Garcia, J. *et al.* Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. *Eclética Química* **29**, 41–46 (2004).
112. Qiu, F. *et al.* Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy* **88**, 2050–2055 (2011).
113. Gosselink, R. *et al.* Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. *ChemSusChem* **00**, 1–20.
114. Fiandanese, V. *et al.* Synthesis of Symmetrical Ketones from Grignard Reagents and 1,1'-Carbonyldiimidazole. *Short Paper* 2316–2318 (2009).
115. Ambiente, M., Miguel, M., Temer, E. & Klink, C. A. 1984 - 2012. (2012).
116. Vaid, N. R. *et al.* Customized adjuncts with clear aligner therapy : “ The Golden Circle Model ” explained. *Journal of the World Federation of Orthodontists* **11**, 216–225 (2022).
117. Golden circle - Porquê, como, o que? - Biominas Brasil (2021).
118. Rodrigues, P. A matriz de Eisenhower e o gerenciamento do tempo. 969 (1961).
119. <https://peteel.ufsc.br/2020/06/29/okr-e-scrum/>.
120. Bio Customer Vision - Aula 07 - Biominas Brasil (2021).
121. Bio Strategy Canvas - Introdução - Aula 08 - Biominas Brasil (2021).

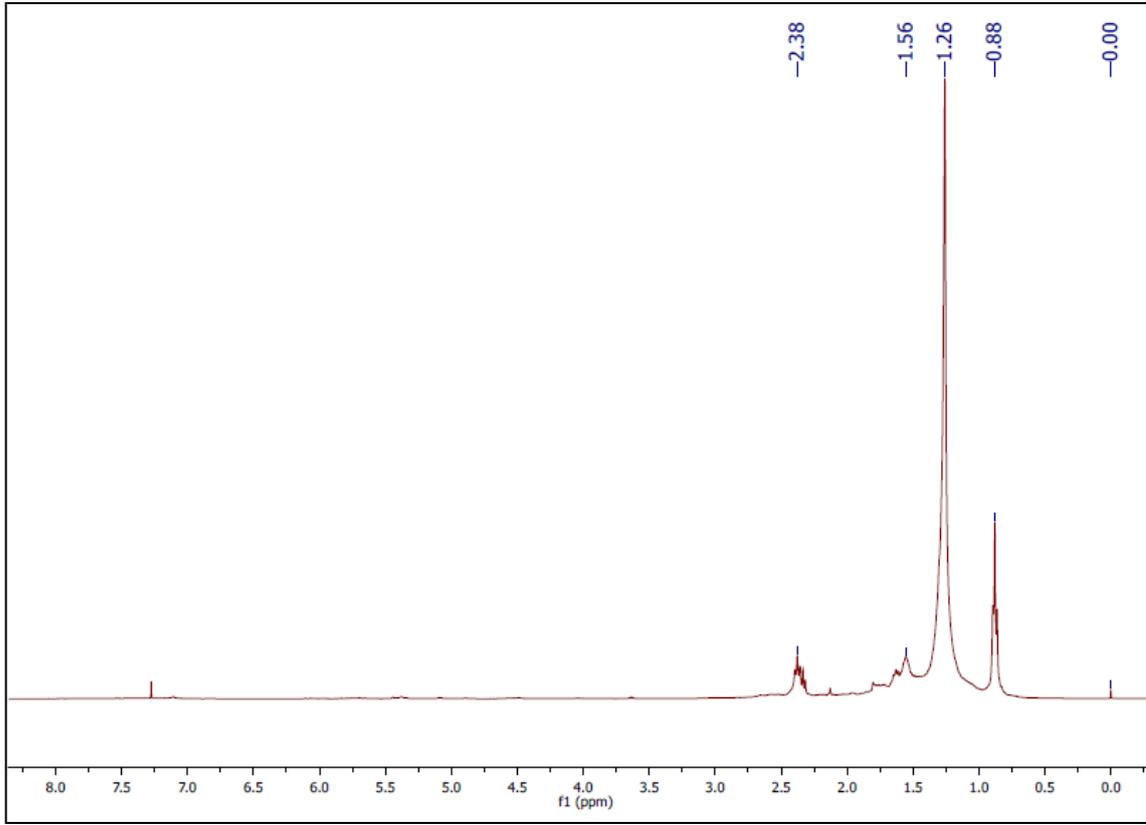
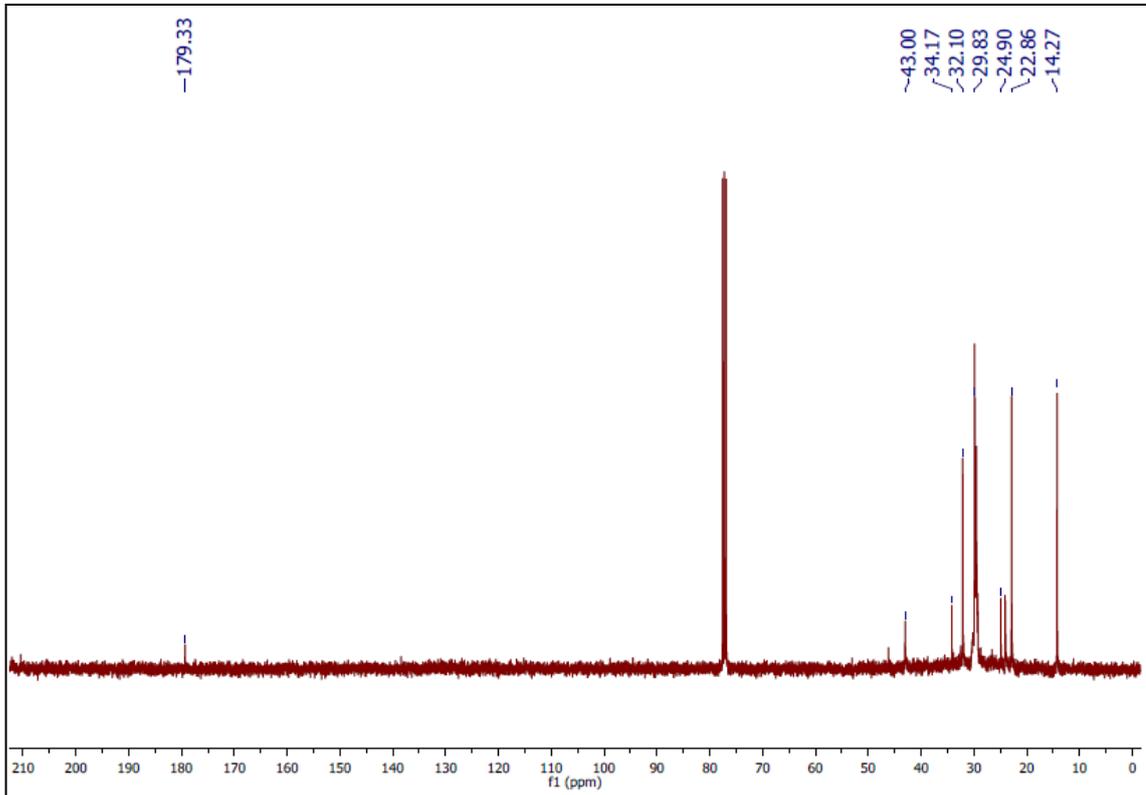
Apêndices

Apêndice A - Figuras

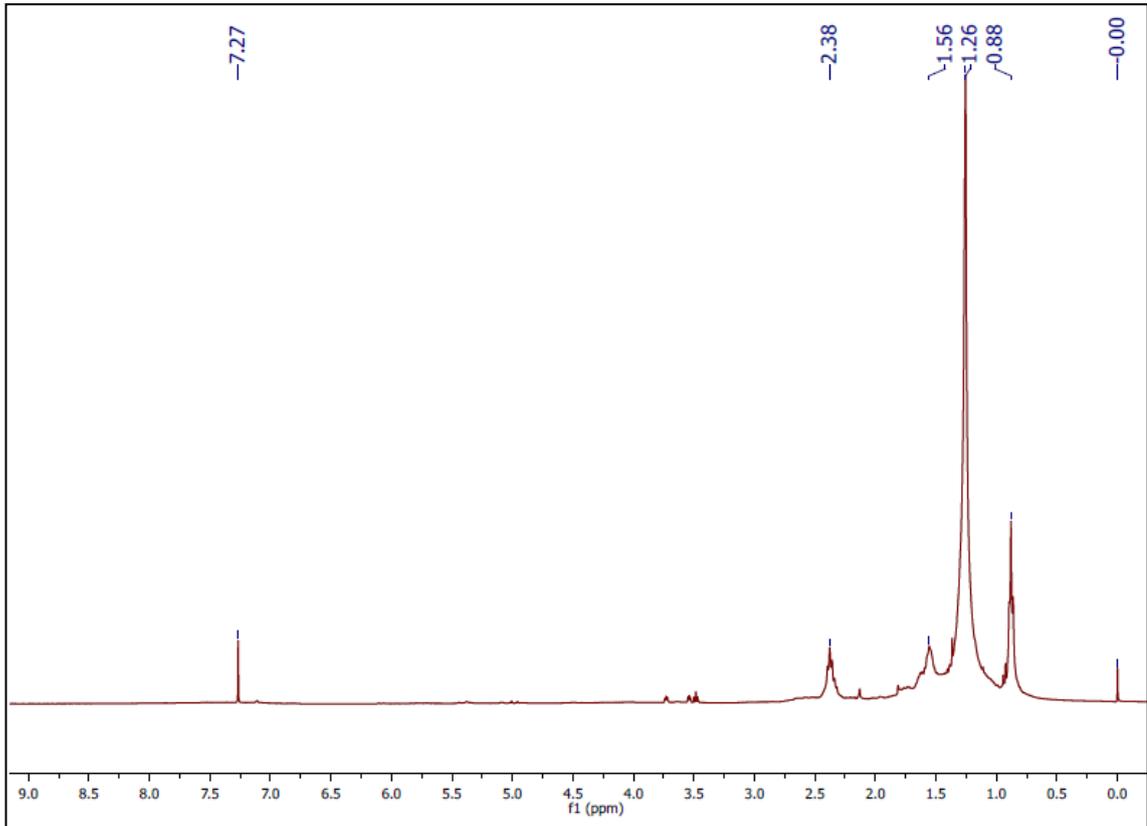


A1 – Espectro de RMN de ^1H do líquido LRL_250_3h

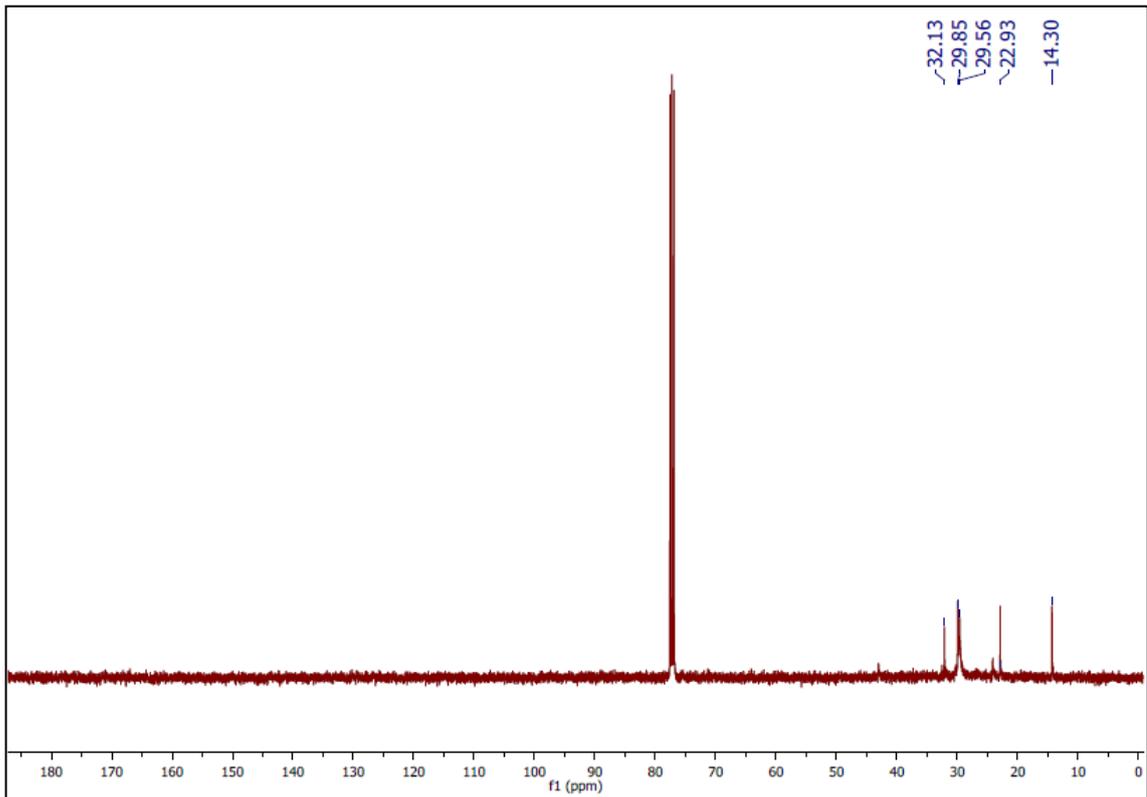


A2 – Espectro de RMN de ^{13}C do líquido LRL_250_3hA3 – Espectro de RMN de ^1H do Frasco 3 obtido da extração da coluna cromatográfica do líquido LRL_350_12h

A4 - Espectro de RMN de ^{13}C do Frasco 3 obtido da extração da coluna cromatográfica do líquido LRL_350_12h



A5 - Espectro de RMN de ^1H do Frasco 4 obtido da extração da coluna cromatográfica do líquido LRL_350_12h



A6 - Espectro de RMN de ^{13}C do Frasco 4 obtido da extração da coluna cromatográfica do líquido LRL_350_12h

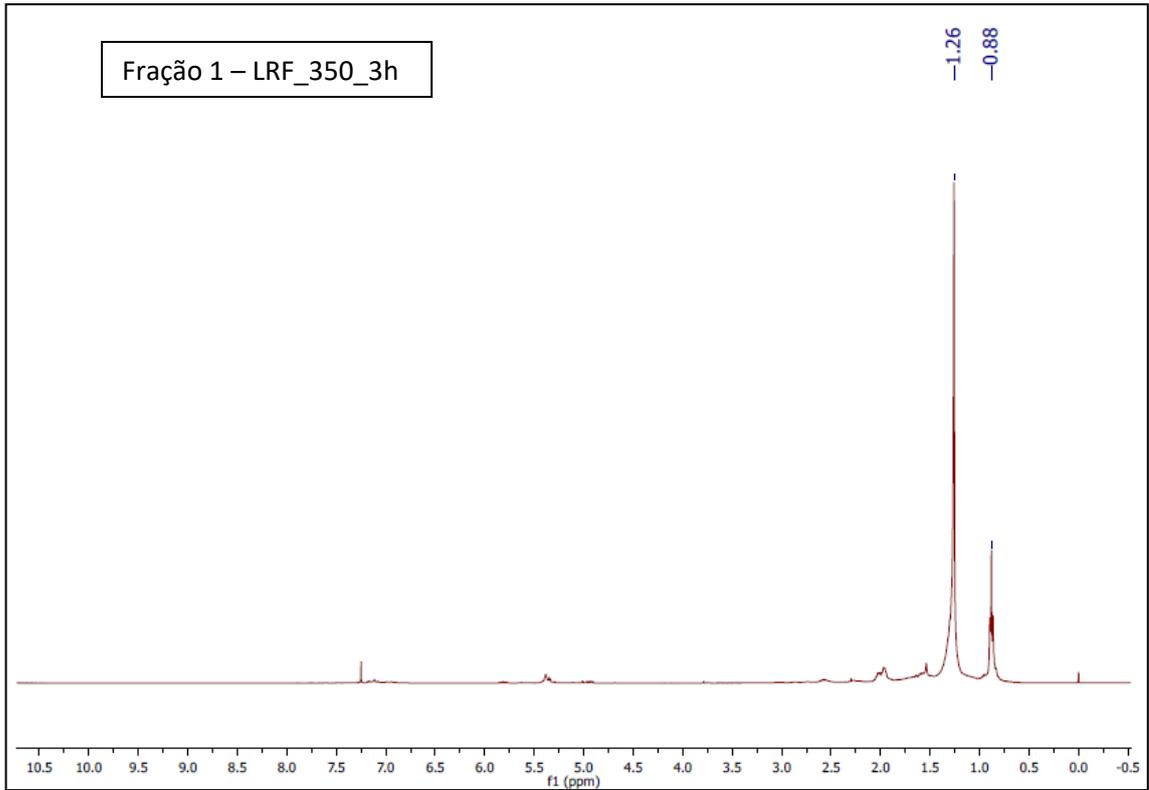


Figura A7 – Espectro de RMN de ^1H da fração 1 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_3h

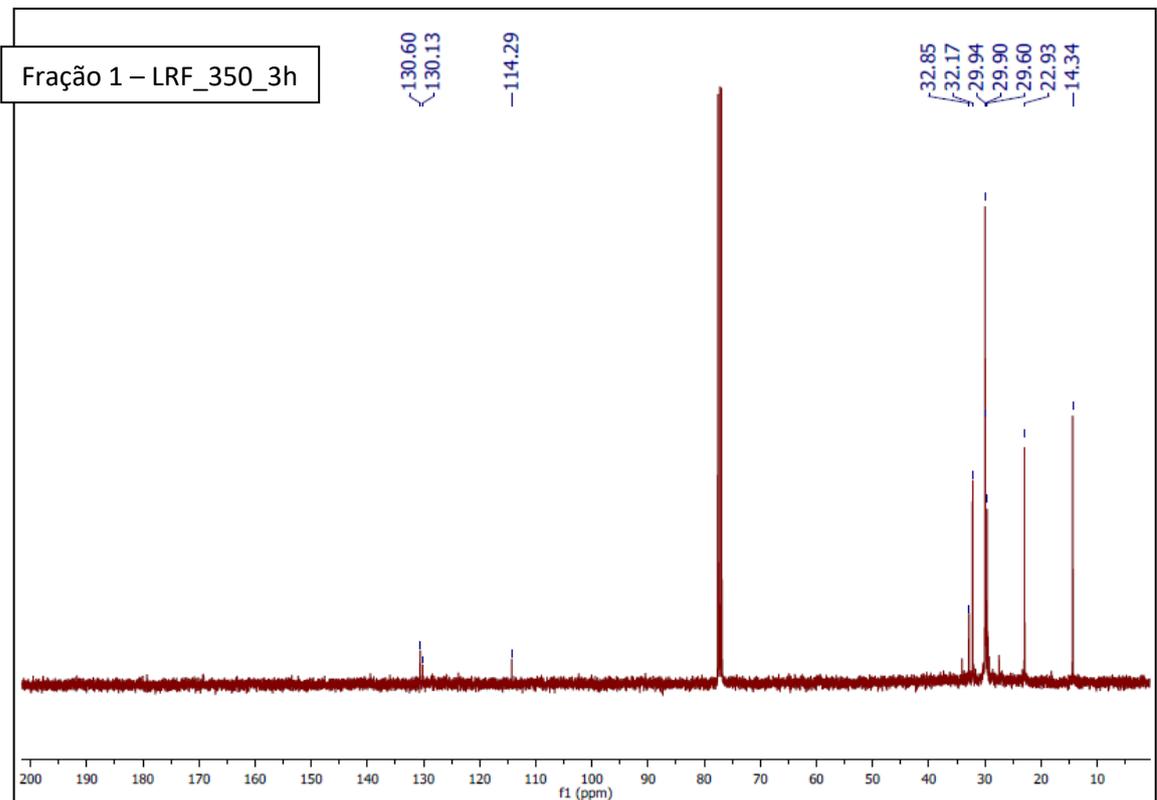


Figura A8 – Espectro de RMN de ^{13}C da fração 1 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_3h

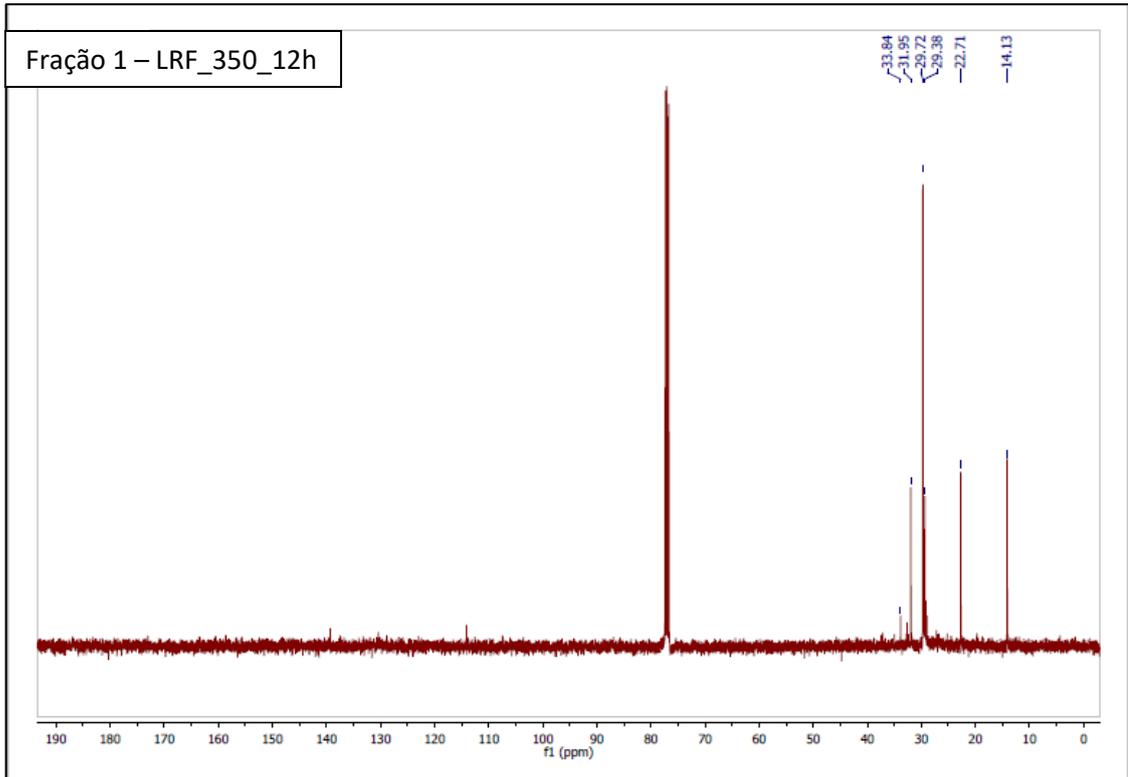


Figura A9 – Espectro de RMN de ^{13}C da fração 1 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_12h

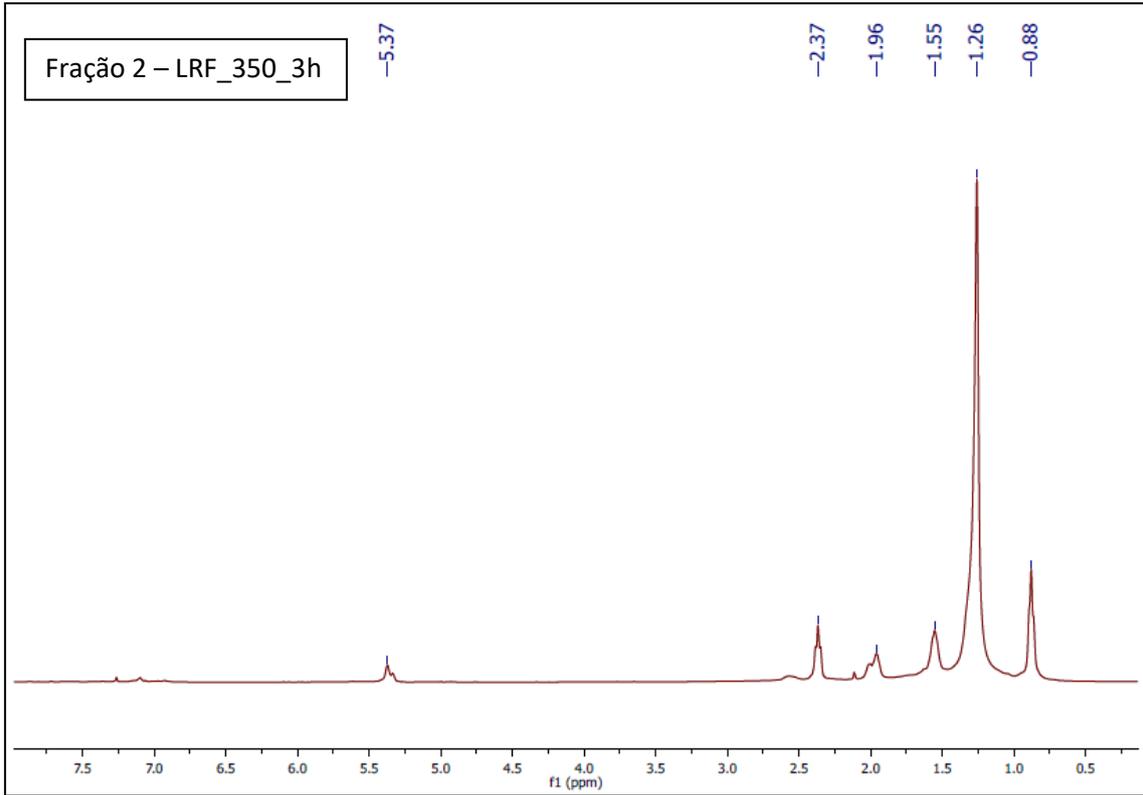


Figura A10 – Espectro de RMN de ^1H da fração 2 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_3h

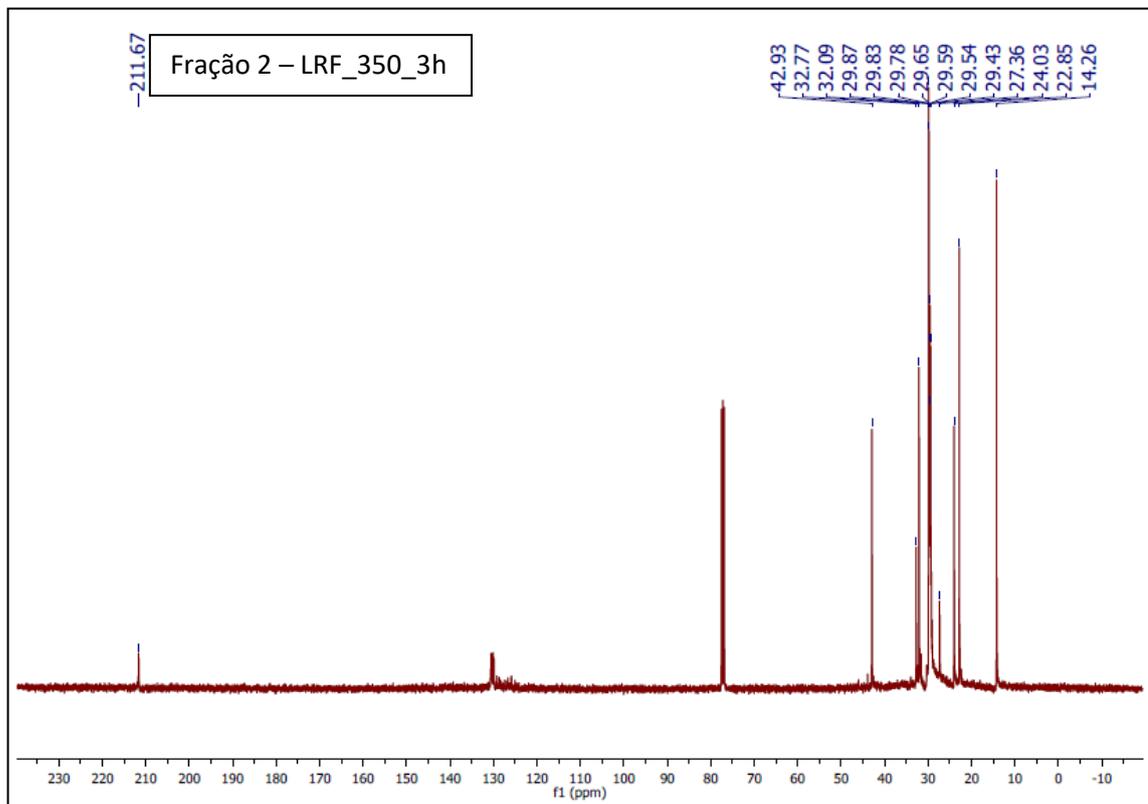


Figura A11 – Espectro de RMN de ^{13}C da fração 2 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_3h

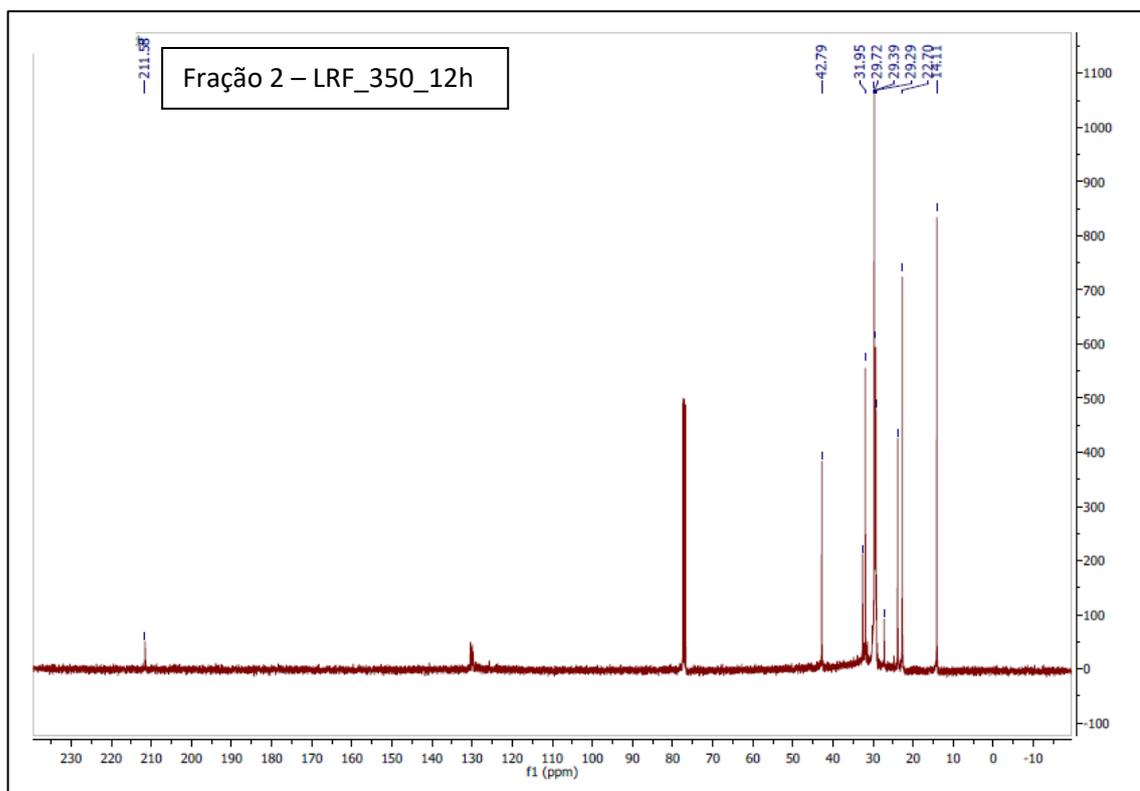


Figura A11 – Espectro de RMN de ^{13}C da fração 2 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_12h

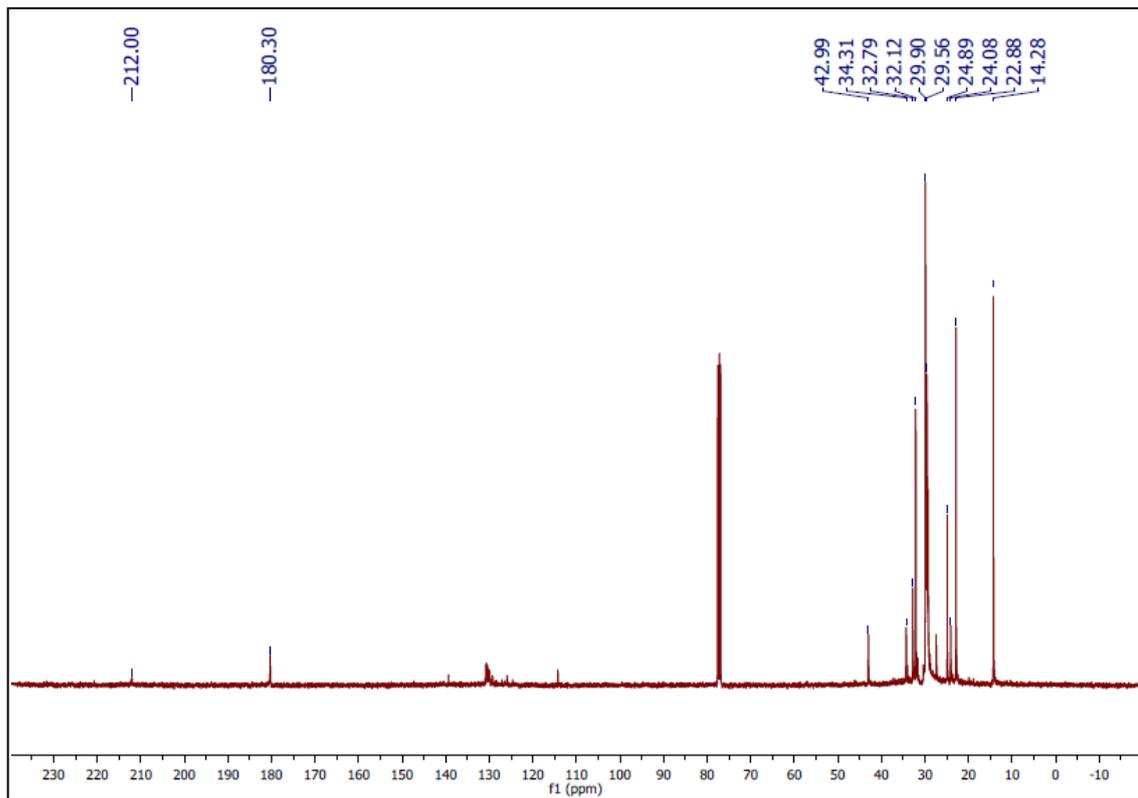


Figura A11 – Espectro de RMN de ¹³C da fração 3 extraída da coluna cromatográfica do líquido LRF_350_3h

Apêndice B – Publicações

Publicações relacionadas ao trabalho de doutorado

- Notificação de invenção

LUCIANO, V. A.; TEIXEIRA, A. P. C.; LAGO, R. M.; PAULA, F. G. F.; PINTO, P. S.; PRATTES, C. D.; PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS E GASOSOS UTILIZANDO REJEITOS RICOS EM FERRO. 2020, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202000496, título: "PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS E GASOSOS UTILIZANDO REJEITOS RICOS EM FERRO", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 12/03/2020

- Artigo publicado

LUCIANO, VIVIAN A.; DE PAULA, FABIANO G.; PINTO, PAULA S.; PRATES, CAROLINE D.; PEREIRA, RAFAEL CESAR G.; ARDISSON, JOSÉ D.; ROSMANINHO, MARCELO G. ; TEIXEIRA, ANA PAULA C. . Thermal cracking of oleic acid promoted by iron species from iron ore tailings for the production of ketones and fuels. FUEL, v. 310, p. 122290, 2022.

- Artigo submetido

Artigo do Escala-se

Publicações não relacionadas ao trabalho de doutorado

- Artigos publicados

- SANTOS ANHOLETI, MARIANE; ROCHA HONORIO DE OLIVEIRA, ANDRESSA; CASTRO DA CRUZ, JEAN; ANDRADE LUCIANO, VIVIAN; APARECIDA NASCIMENTO, MAYRA; ALVES PUIATTI, GUSTAVO; DE CARVALHO TEIXEIRA, ANA PAULA; PEREIRA LOPES, RENATA. Zn/ZnO heterostructures photocatalyst obtained by sustainable processes from alkaline batteries waste: Synthesis, characterization and application. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, v. 284, p. 126058, 2022.

- GUIMARÃES, TIAGO; LUCIANO, VIVIAN ANDRADE; SILVA, MAYARA STEFANI VENTURA; DE CARVALHO TEIXEIRA, ANA PAULA; DA COSTA, MARCELO MOREIRA; LOPES, RENATA PEREIRA. Biochar-iron composites: An efficient material for dyes removal. ENVIRONMENTAL NANOTECHNOLOGY, MONITORING & MANAGEMENT, v.17, p. 100645, 2022.

- LIMA, DIEGO S.D.; CRUZ, JEAN C.; LUCIANO, VIVIAN A.; NASCIMENTO, MAYRA A.; TEIXEIRA, ANA PAULA C.; LOPES, RENATA P. Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped titanate nanotube heterostructures decorated with Cu₂O-CuO nanoparticles for organic pollutant degradation under UV and visible irradiation. APPLIED SURFACE SCIENCE, v. 563, p. 150313, 2021.

- LUCIANO, VIVIAN A.; PERÍGOLO, DEISE M.; ROSMANINHO, MARCELO G.; TEIXEIRA, ANA PAULA C. Production of fuels via thermal decomposition of copper oleates from CuO. FUEL, v. 261, p. 116456, 2020.

- CRUZ, JEAN C.; NASCIMENTO, MAYRA A.; LUCIANO, VIVIAN A.; SOUZA, FILIPE C.; OLIVEIRA, JANIR W.V.; ARDISSON, JOSÉ D.; TEIXEIRA, ANA PAULA C.; LOPES, RENATA P. A novel method to synthesize iron oxide nanomaterials: Characterization, properties, and performance on the direct red 80 dye removal from aqueous solution. CERAMICS INTERNATIONAL **JCR**, v. 47, p. 4357-4360, 2020.