

UNIVERSIDADE DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JHON JAIRO MELCHOR MONCADA

PIRÓLISE DOS SABÕES DERIVADOS DOS ÓLEOS DA POLPA DA  
MACAÚBA E DE CRAMBE PARA A OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO

Belo Horizonte

2016

UFMG/ ICEX/ DQ. 1.128<sup>a</sup>

D. 620<sup>a</sup>

JHON JAIRO MELCHOR MONCADA

**PIRÓLISE DOS SABÕES DERIVADOS DOS ÓLEOS DA POLPA DA  
MACAÚBA E DE CRAMBE PARA A OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2016

M737 Melchor Moncada, Jhon Jairo  
2016 Pirólise dos Sabões Derivados dos Óleos da Polpa da  
D Macaúba e de Crambe para a Obtenção de Bio-óleo  
[manuscrito] / Jhon Jairo Melchor Moncada. 2016  
ix, 93 f. : il.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Fortes.

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

1. Química analítica - Teses 2. Biocombustíveis-  
Teses 3. Óleo de macaúba- Teses. 4. Pirólise- Teses  
5. Sabão- Teses 6. Óleo - Teses I. Fortes, Isabel  
Cristina Pereira Orientadora II. Título.

CDU 043

## "Pirólise dos Sabões Derivados dos Óleos da Polpa da Macaúba e de Crambe para a Obtenção de Bio-óleo"

**Jhon Jairo Melchor Moncada**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Coorientadora  
UFMG



Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho  
UFMG



Prof. Ricardo Mathias Orlando  
UFMG

Belo Horizonte, 20 de janeiro de 2016.

## DEDICATÓRIA

À memória da minha mãe Luz Ruby Nelly Moncada, por ser um exemplo de amor pela vida.

Esta dissertação é dedicada ao meu pai, Maber de Jesús, aos meus irmãos e irmãs, Julio, Carlos, Carolina, Paula, e à minha noiva Jenny, pelo apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me dado a oportunidade de viver esta experiência.

Ao Prof. Oscar Marino Mosquera da Universidad Tecnológica de Pereira-Colômbia, pela colaboração e instruções no processo seletivo do programa de pós-graduação em Química da UFMG.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel P. Fortes pela sua orientação e apoio ao longo deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia D. Passa por me acolher desde o princípio e pela oportunidade de fazer parte do grupo do PRH-46.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de estudos durante todo o período de realização do Mestrado.

Aos professores do programa de pós-graduação em Química da UFMG pela contribuição à minha formação acadêmica.

Ao pessoal técnico do Departamento de Química da UFMG pela realização das análises de difração de raios-X.

E finalmente endereço a minha gratidão às pessoas do LEC/UFMG e aos companheiros do laboratório, em particular à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata S. Araújo, pelo treinamento nos aparelhos da análise térmica (TG e DSC), à Sônia de Sousa, pelo treinamento nos ensaios físicos e químicos, à Rosângela de Souza e Nilva P. Lopes, pelas análises cromatográficas. Enfim, ao pessoal que direta ou indiretamente estiveram envolvidos no trabalho.

Muito Obrigado!

*“Daria tudo o que sei, pela metade do que ignoro”*

*René Descartes*

## RESUMO

A pirólise de óleos vegetais é um método alternativo para obtenção de combustíveis renováveis e insumos químicos, livres de nitrogênio e de enxofre. No entanto, estes produtos líquidos de pirólise ou bio-óleos são uma mistura complexa de hidrocarbonetos, aromáticos e compostos oxigenados, estes últimos indesejáveis em combustíveis. Os óleos de macaúba e de crambe são de alto potencial produtivo e com pouco estudo nesta área. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a pirólise rápida de sabões obtidos a partir dos óleos da polpa de macaúba e de crambe para a produção de bio-óleo, verificando rendimentos e avaliando seu potencial na sua utilização como combustíveis alternativos. Primeiramente os óleos foram caracterizados por suas propriedades físico-químicas e sua composição química. Posteriormente, estes foram saponificados com NaOH para preparação de sabões de sódio e magnésio, e com KOH para os de bário e magnésio. Os sabões foram precipitados, com posterior separação do glicerol e caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Em seguida, os sabões foram submetidos à pirólise rápida, à temperatura de 550 °C. O rendimento obtido foi de 35 a 54% em bio-óleo. Os principais compostos identificados nos bio-óleos foram uma série de hidrocarbonetos (cerca de 78%). Os bio-óleos apresentaram composição similar ao diesel (75 a 92%), sendo que aqueles derivados dos sabões de magnésio apresentaram a maior fração de diesel, em sua composição. Além disso, algumas propriedades físico-químicas foram obtidas para os bio-óleos e comparadas com as especificações da ANP para o óleo diesel. Os bio-óleos derivados dos sabões de magnésio dos óleos da polpa da macaúba se encontram na faixa das especificações da ANP para óleo diesel S10 e os de crambe na faixa S50. Os compostos oxigenados identificados foram cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, éster e álcoois. Os bio-óleos obtidos a partir da pirólise dos sabões do óleo de crambe foram os que apresentaram menor teor de cetonas (entre 8 a 10%). Além disso, o produto sólido foi identificado por difração de raios-X (XRD), cuja composição resultou em carbonatos para os sabões de sódio e bário, e em óxidos para os de magnésio.

**Palavras-chaves:** Pirólise, bio-óleo, macaúba, crambe, sabão e óleo.

# BIO-OIL PRODUCTION BY PYROLYSIS OF SOAPS DERIVED FROM MACAUBA E CRAMBE OILS

## ABSTRACT

Pyrolysis of vegetable oils is an alternative method to obtain renewable fuels and chemicals, free of nitrogen and sulphur. However, these pyrolysis liquid products or bio-oils are a complex mixture of hydrocarbons, aromatics and oxygenated compounds undesirable for fuel. In this work, were chosen as raw material macauba pulp and crambe oils, due their high productive and few studies in this field. The objective of this work was to study the fast pyrolysis of sodium, magnesium, and barium soaps obtained from macaúba pulp (high and low acidity) and crambe oils by production of bio-oil, checking yields and evaluating their potential for use as alternative fuels. First, oils were characterized by physico-chemical properties and chemical composition. Subsequently, these were saponified with NaOH for preparing sodium and magnesium soaps, and KOH for the barium and magnesium, followed by its precipitation as sodium soaps, magnesium and barium, separated from glycerol. Then it was submitted to fast pyrolysis at 550 °C. The yield obtained was between 35 to 54% bio-oil. The major compounds were a series of hydrocarbons (about 78%) until C17 for bio-oils derived from Macauba pulp oils and until C21 from crambe, with similar composition to diesel from 75 to 92%, the bio-oils derived from magnesium soaps were that possessed the highest fraction of diesel. Furthermore, some physico-chemical properties were obtained for bio-oils, such as appearance, color, density, kinematic viscosity and sulfur content and compared with ANP specifications for diesel fuel. The oxygenated compounds identified were ketones, aldehydes, carboxylic acids, ester and alcohols. The bio-oils derived from pyrolysis of crambe oil soaps showed the lowest level of ketones (between 8 and 10%). Furthermore, the solid product was identified by x-ray diffraction (XRD), the composition resulted in carbonates by sodium and barium soaps, and oxides by magnesium soaps.

**Key-words:** Pyrolysis, bio-oil, macauba, crambe, soap and oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de TAG a), DAG b) e MAG c) onde Ri é a cadeia do FA.....	7
Figura 2: Ácido esteárico.....	7
Figura 3: Palma da macaúba (A) e fruto da macaúba (B). ....	9
Figura 4: Crambe (A) e grãos de crambe (B). ....	11
Figura 5: Processos de conversão de biomassa. ....	13
Figura 6: Processos de conversão de óleos vegetais. ....	14
<i>Figura 7: Mecanismo de reação para a pirólise de TAG insaturados.....</i>	<i>16</i>
Figura 8: Representação esquemática para a obtenção do bio-óleo. ....	20
Figura 9: Ensaio e técnicas utilizadas na caracterização dos materiais. ....	21
Figura 10: Reação geral da hidrólise básica-catalisada dos TAG (i) e reação geral de esterificação de ácidos graxos livres (ii) para a derivatização em FAMES .....	24
Figura 11: Molécula de TAG para melhor entendimento da Equação 6. ....	26
Figura 12: Fluxograma do processo de preparação dos sabões derivados dos óleos da polpa da macaúba (A e B) e o óleo de crambe (C). ....	28
Figura 13: Reação de saponificação (i) e precipitação (ii) para a obtenção dos sabões. ....	29
Figura 14: Foto (a), dimensões do reator (b) e desenho das partes (c) da montagem da pirólise usado para a obtenção do bio-óleo. ....	31
Figura 15: Cromatogramas obtidos por GC-FID para os óleos A, B e C. ....	37
Figura 16: Espectros de infravermelho em célula ATR para os óleos A, B e C.....	39
Figura 17: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em atmosfera de nitrogênio para os óleos A, B e C. ....	41
Figura 18: Espectros de infravermelho em célula de transmissão para os sabões ANa, AMg, AKMg e ABa em pastilha de KBr.....	43
Figura 19: Modos de coordenação dos sabões de sódio (a), magnésio e bário (b). ....	44
Figura 20: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em atmosfera de nitrogênio para os sabões ANa, AMg, AKMg e ABa. ....	45
Figura 21: Grau de conversão dos sabões ANa, AMg, AKMg e ABa.....	47
<i>Figura 22: Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para ANa, BNa e CNa (A), AMg, BMg e CMg (B), AKMg, BKMg e CKMg (C) e ABa, BBa e CBa (D). ....</i>	<i>48</i>
Figura 23: Rendimento dos produtos obtidos na pirólise dos sabões de sódio, magnésio e bário. ....	50

Figura 24: Difractogramas do resíduo sólido dos sabões de sódio (A), magnésio (B e C) e bário (D) pirolisados, onde: (▲) NaCl, (Δ) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (■) MgSO <sub>4</sub> , (●) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (○) MgCO <sub>3</sub> , (★) MgO e (◆) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	52
Figura 25: Espectros de infravermelho em célula ATR para os bio-óleos obtidos por pirólises das amostras ANa, AMg, AKMg e ABa.	53
Figura 26: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PANA, PAMg, PAKMg e PABa.	57
Figura 27: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PBNa, PBMg, PBKMg e PBBa.	59
Figura 28: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PBNa, PBMg, PBKMg e PBBa.	61
Figura 29: Quantidade relativa das classes de compostos encontrados na fração de bio-óleo.	64
<i>Figura 30: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo A para o íon m/z =58.</i>	68
<i>Figura 31: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo B para o íon m/z =58.</i>	69
<i>Figura 32: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo C para o íon m/z =58.</i>	69
Figura 33: Quantidade relativa de hidrocarbonetos no bio-óleo classificados como gasolina, querosene e diesel.	70
Figura 34: Programa de temperatura para os sabões de magnésio.	87
Figura 35: Programa de temperatura para os sabões de sódio e bário.	87
Figura 36: Espectros de infravermelho para os sabões BNa, BMg, BKMg e BBa derivados do óleo B.	88
Figura 37: Espectros de infravermelho para os sabões CNa, CMg, CKMg e CBa derivados do óleo C.	88
Figura 38: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) dos sabões BNa, BMg, BKMg e BBa.	89
Figura 39: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) dos sabões CNa, CMg, CKMg e CBa.	89
Figura 40: Grau de conversão dos sabões BNa, BMg, BKMg e BBa.	90
Figura 41: Grau de conversão dos sabões CNa, CMg, CKMg e CBa.	90
Figura 42: Espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos por pirólises das amostras BNa, BMg, BKMg e BBa.	92

Figura 43: Espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos por pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa.....	92
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações técnicas de algumas oleaginosas no Brasil. ....	6
Tabela 2: Perfil de ácidos graxos típicos em óleos vegetais de algumas oleaginosas... 8	8
Tabela 3: Composição em ácidos graxos do óleo da polpa e amêndoa da macaúba.. 10	10
Tabela 4: Composição em ácidos graxos do óleo de crambe. ....	12
Tabela 5: Massa molar e pureza dos reagentes utilizados na preparação dos sabões. .....	30
Tabela 6: Caracterização físico-química dos óleos A, B e C. ....	36
Tabela 7: Perfil de ácidos graxos dos óleos A, B e C. ....	38
Tabela 8: Perdas de massa obtidas das curvas TGA dos óleos A, B e C. ....	41
Tabela 9: Rendimento dos sabões de sódio, magnésio e bário derivados dos óleos A, B e C.....	42
Tabela 10: Perda de massa no estágio máximo de decomposição.....	46
Tabela 11: Temperaturas e calor latente de transição de fase dos sabões de sódio, magnésio e bário.....	48
Tabela 12: Compostos identificados no resíduo sólido obtido das pirólises a 550 ° C dos sabões de sódio, magnésio e bário. ....	51
Tabela 13: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras ANa, AMg, AKMg e ABa.....	58
Tabela 14: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras BNa, BMg, BKMg e BBa.....	60
Tabela 15: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa. ....	62
Tabela 16: Principais compostos oxigenados identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras ANa, BNa, AMg, BMg, AKMg, BKMg, ABa e BBa. ....	63
Tabela 17: Principais compostos oxigenados identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa.....	63
Tabela 18: Propriedades dos bio-óleos. ....	71
Tabela 19: Rendimentos obtidos na pirólise dos sabões de sódio, bário e magnésio. 91	91

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Cálculo da $MM_{médica}$ dos óleos a partir da porcentagem da área dos ácidos graxos obtido por GC-FID [74]. .....	25
Equação 2: Cálculo da conversão dos sabões na TGA.....	27
Equação 3: Cálculo da massa da base para a saponificação do óleo. ....	29
Equação 4: Cálculo da massa do sal para a troca iônica com 10% de excesso. ....	29
Equação 5: Cálculo do rendimento da pirólise. ....	32
Equação 6: Cálculo do índice de iodo.....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agencia Nacional de Petróleo
DAG	Diglicerídeos ( <i>do inglês Diglycerides</i> )
DSC	Calorimetria exploratória diferencial ( <i>do inglês Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTG	Termogravimetria derivada ( <i>do inglês Derivative Thermogravimetric Analysis</i> )
FA	Ácido graxo ( <i>do inglês Fatty Acid</i> )
FAMEs	Ésteres metílicos de ácidos graxos ( <i>do inglês Fatty Acid Methyl Esters</i> )
FID	Detector de ionização de chama ( <i>do inglês Flame Ionization Detector</i> )
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier ( <i>do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GC	Cromatografia em fase gasosa ( <i>do inglês Gas Chromatography</i> )
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência ( <i>do inglês High Performance Liquid Chromatography</i> )
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada ( <i>do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
IR	Infravermelho ( <i>do inglês Infrared</i> )
MAG	Monoglicerídeos ( <i>do inglês Monoglycerides</i> )
MM <sub>média</sub>	Massa molar média
MS	Espectrometria de massas ( <i>do inglês Mass Spectrometry</i> )
TAG	Triglicerídeos ( <i>do inglês Triglycerides</i> )
TGA	Análise termogravimétrica ( <i>do inglês Thermogravimetric Analysis</i> )
XRD	Difração de raios x ( <i>do inglês X-ray Diffraction</i> )

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	v
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b> .....	vi
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	vii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	4
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	4
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
<b>3.1. Culturas oleaginosas</b> .....	5
3.1.1. Óleos vegetais .....	6
3.1.2. A macaúba.....	9
3.1.3. O crambe .....	11
<b>3.2. Processos de conversão da biomassa</b> .....	12
3.2.1. Processo de conversão de óleos vegetais.....	13
3.2.1.1. Pirólise ou craqueamento térmico .....	14
3.2.1.1.1. Bio-óleo .....	15
3.2.1.2. Pirólise de óleos vegetais.....	16
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	19
<b>4.1. Matérias-primas e reagentes</b> .....	19
<b>4.2. Metodologia</b> .....	19
<b>4.2.1. Caracterização das Matérias-primas</b> .....	22
4.2.1.1. Índice de Acidez (IA) .....	22
4.2.1.2. Índice de Saponificação (IS).....	22
4.2.1.3. Índice de Peróxido (IP) .....	22
4.2.1.4. Índice de Iodo (II).....	23
4.2.1.5. Viscosidade cinemática .....	23
4.2.1.6. Ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicerídeos por HPLC.....	23
4.2.1.7. Perfil de ácidos graxos por GC-FID.....	24
4.2.1.8. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	26
4.2.1.9. Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	27
<b>4.2.2. Preparação e caracterização dos sabões para a pirólise</b> .....	27
4.2.2.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	30
<b>4.2.3. Pirólise e Caracterização dos Produtos da pirólise</b> .....	30

4.2.3.1.	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) ....	33
4.2.3.2.	Massa específica.....	33
4.2.3.3.	Teor de enxofre.....	33
4.2.3.4.	Difração de raios-X (XRD) .....	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização dos óleos vegetais.....</b>	<b>35</b>
5.1.1.	Caracterização Físico-química .....	35
5.1.2.	Perfil em termos de ácidos graxos.....	36
5.1.3.	Espectrometria no infravermelho médio (FT-IR) .....	39
5.1.4.	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	40
<b>5.2.</b>	<b>Preparação e caracterização dos sabões para a pirólise.....</b>	<b>42</b>
5.2.1.	Espectrometria no infravermelho médio (FT-IR) .....	42
5.2.2.	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	45
5.2.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
<b>5.3.</b>	<b>Pirólise e Caracterização dos Produtos da pirólise.....</b>	<b>49</b>
5.3.1.	Difração de raios x (XRD) .....	50
5.3.2.	Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR).....	53
5.3.3.	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) .....	54
5.3.3.1.	Composição em hidrocarbonetos .....	70
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>6.1.</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>76</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE 1: Programas de temperatura da pirólise. ....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE 2: Espectros de infravermelho dos sabões B e C. ....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE 3: Análises térmica dos sabões B e C. ....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE 4: Conversão térmica dos sabões B e C. ....</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE 5: Rendimento da pirólise. ....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE 6: Espectros de infravermelho dos bio-óleos B e C. ....</b>	<b>92</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis, como o carvão mineral, os derivados do petróleo e o gás natural, como principais fontes de energia primária, traz consigo uma série de problemas ambientais tanto ao longo da sua cadeia produtiva como no seu consumo final [1]. Além de ser uma fonte não renovável, também é um recurso limitado de alta demanda pela população. Desta forma têm sido procuradas novas fontes de energia renováveis visando uma maior diversificação da matriz energética, sendo a biomassa uma delas [2,3]. Esta pode ser proveniente, por exemplo, de recursos florestais; culturas energéticas envolvendo espécies sacarídeas, amiláceas e oleaginosas; fitoquímica aquática; resíduos agropastorais; resíduos orgânicos industriais; resíduos urbanos sólidos e líquidos entre outros [4].

A biomassa pode ser transformada ou convertida em uma série de produtos básicos os quais, por sua vez, podem ser submetidos a uma série de outros processos de conversão secundária ou mesmo utilizados diretamente no mercado [5]. A conversão e a utilização de produtos da biomassa só se verificaram no Brasil a partir das três últimas décadas em que a política científica do governo começou a fomentar o desenvolvimento de tecnologia nesta área dando maior prioridade à utilização da biomassa para fins energéticos e/ou químicos. Como exemplo, podemos citar o uso do álcool como combustível. É importante ressaltar que, a longo prazo, a biomassa representa a única fonte de carbono, daí a necessidade imperiosa de se direcionar o desenvolvimento da indústria química para a utilização de produtos de biomassa [1].

Uma forma de conversão ou transformação da biomassa com um baixo investimento é o processo de decomposição térmica sob atmosfera inerte, conhecida como pirólise, a partir da qual se podem obter tanto líquidos denominados de “bio-óleo”, como também uma série de outros produtos na forma sólida e gasosa. Cabe ressaltar que dependendo da taxa de aquecimento a pirólise pode ser classificada como lenta, rápida ou ultra-rápida (*flash pyrolysis*) [3]. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando-se

biomassa para obter combustíveis e ou insumos químicos [6–9]. Em particular, os óleos extraídos de plantas oleaginosas, formados predominantemente por mistura de triglicerídeos (TAG) e, em menor quantidade de mono (MAG) e de diglicerídeos (DAG), bem como de ácidos graxos livres (FFA) [10,11], representam uma boa fonte de matéria-prima para este processo por causa de seu elevado conteúdo energético em comparação com outras biomassas [6,10,12]. Além disso, pode-se obter bio-óleos com baixo teor de nitrogênio e de enxofre, em relação aos combustíveis derivados do petróleo, o que causa um menor impacto ambiental [7,13]. No entanto, a pirólise direta de TAG produz hidrocarbonetos e uma mistura indesejável de compostos oxigenados para aplicação como combustível, tais como, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres, devido a reações complexas de radicais livres que envolvem o processo térmico [6,14–16].

Visando melhorar as características destes bio-óleos, vários catalisadores têm sido estudados. No entanto, no caso das pirólises catalíticas temos uma série de parâmetros a serem avaliados. Os catalisadores podem ser de alto custo, de difícil preparo e possuem propriedades superficiais diferentes, influenciando diretamente a composição dos produtos finais [6,8,17–20].

A pirólise direta de sabão derivado do óleo é também uma outra maneira de produzir bio-óleo com composição semelhante à de um combustível. Entretanto, apenas alguns estudos são reportados na literatura [12,21,22].

Os resultados destas publicações evidenciam que é importante continuar o estudo nesta linha de pesquisa. Desta forma, torna-se importante a investigação mais profunda desta forma de pirólise. Além disso, a utilização de matéria-prima de baixo custo e de alta acidez, como óleos residuais e oleaginosos com alto teor de óleo, porém de pouco valor agregado devem ser priorizados. Eles apresentam vantagens de não competir com o mercado de alimentos, de ter baixo custo de produção e boa produtividade, pois apresentam uma alternativa de maior viabilidade econômica.

Esta dissertação constará de sete capítulos, sendo o capítulo 1 uma breve introdução apresentando a relevância do estudo. No capítulo 2 estarão os objetivos da dissertação. No capítulo 3 serão apresentados conceitos fundamentais para melhor entendimento do trabalho. O capítulo 4 apresentará as condições experimentais para caracterização das matérias-primas e produtos da pirólise empregadas neste trabalho. No capítulo 5 serão apresentados os resultados referentes à caracterização das matérias-primas, bem como a preparação dos materiais para a pirólise, além dos rendimentos dos produtos desta e identificação dos constituintes da fase líquida e sólida. No capítulo 6 estarão as conclusões gerais dessa dissertação e sugestões para trabalhos futuros. Por fim, o capítulo 7 constituirá das referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Estudar a pirólise dos sabões de sódio, bário e magnésio derivados dos óleos da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeate*) e de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) para a produção de bio-óleo, verificando rendimentos e qualidade dos mesmos como combustível.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os óleos da polpa da macaúba e de crambe em relação a suas propriedades físico-químicas;
- Preparar os sabões de sódio, bário e magnésio pelo método de saponificação e precipitação;
- Caracterizar os sabões por análises térmicas (TGA, DTG e DSC) e espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier;
- Desenhar e avaliar o desempenho de um reator de vidro para os testes da pirólise, visando obter bio-óleo;
- Avaliar o rendimento dos produtos das pirólises dos sabões preparados;
- Identificar os compostos do bio-óleo por GC/MS e FT-IR;
- Identificar o resíduo sólido das pirólises por difração de raios x (XRD);
- Avaliar o efeito do metal na composição do bio-óleo produzido, visando sua utilização como combustível;
- Avaliar a composição final dos bio-óleos de acordo com os diferentes óleos de partida utilizados;
- Avaliar a composição final dos bio-óleos em termos de sua composição, comparando com os derivados fósseis, como gasolina, querosene e diesel.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Culturas oleaginosas

As oleaginosas são plantas que contêm um alto teor de óleo, tanto em seus grãos como em seus frutos. A diversidade em ecossistemas no Brasil permite o plantio de uma gama enorme de possibilidades de oleaginosas pertencentes a espécies das famílias das palmáceas, leguminosas, *brassicaceae*, entre outras, com potencialidade para a produção de óleo [23]. Somente na região do cerrado, que ocupa uma área correspondente a 22% do território brasileiro, tem-se disponível mais de 90 milhões de hectares com potencial para a produção de oleaginosas [24]. Estas apresentam vantagens em relação a outras fontes naturais de óleos por serem abundantes renováveis e praticamente inesgotáveis, desde que processadas racionalmente; além do cultivo e a produção não serem poluentes, nem esgotarem o solo [25].

Cerca de 90% de óleo produzido no Brasil é fornecido pela cultura da soja, outra parte é proveniente de oleaginosas como mamona, algodão, girassol, amendoim e canola, assim como de dendê, devido à pequena área plantada destas em relação à primeira [24]. Porém, algumas delas podem apresentar um rendimento em óleo igual ou superior à soja, como pode ser visto na Tabela 1. Em geral, as culturas agrônômicas como o girassol, a soja e o algodão produzem óleo mais precocemente, mas a produção em óleo por hectare é bem menor que as culturas perenes, como as palmeiras que levam mais tempo para a obtenção da primeira colheita, mas produzem muito mais óleo, além de apresentar uma maior longevidade [24].

A macaúba (*Acrocomia aculeate*) é uma espécie perene nativa de florestas tropicais do Brasil, que tem despertado grande interesse socioeconômico por ter potencial para produzir 5.000 kg de óleo por hectare em sistemas de cultivo adequado (observar Tabela 1), além de tortas alimentícias e biomassa para produção de carvão e outras finalidades [26]. Outra cultura oleaginosa que apresenta potencial para constituir-se em matéria-prima para a produção de óleo com fins energéticos é o crambe (*Crambe abyssinica* Hochst), devido sua tolerância à seca, à geada depois de estabelecida, elevada

precocidade, produtividade e alto teor de óleo, representando uma alternativa para a safrinha (plantio que ocorre após a colheita de soja) [27].

*Tabela 1: Informações técnicas de algumas oleaginosas no Brasil.*

Oleaginosas	Ciclo produtivo	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Produtividade média ano (kg/ha)	Rendimento em óleo (kg/ha)
Algodão	120 a 180 dias	Caroço	18-20	1.900 (1.300-1.500)	361
Amendoim	85 a 140 dias	Grão	40-50	1.750 (1.000-2.800)	788
Canola	120 dias	Grão	38-45	1.433 (1.100-2.400)	573
Crambe	85 a 95 dias	Grão	34-38	1.600 (1.500-2.500)	570
Girassol	90 a 140 dias	Grão-aquênio	40-47	1.800 (1.500-2.800)	774
Macaúba	4 a 25 anos	Fruto	20	30.000 (28.000-30.000)	5.000
Mamona	105 a 135 dias	Grão	45-50	1.000 (700-2.000)	470
Palma/Dendê	4 a 25 anos	Fruto	25	10.000 (3.000-25.000)	4.000
Soja	105 a 135 dias	Grão	18-21	2.800 (1.800-4.000)	560

Fonte: Adaptado das referências [24,28].

### 3.1.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais constituem uma alternativa altamente promissória à substituição parcial ou total, em muitas indústrias, para os derivados do petróleo e dos recursos fósseis e não renováveis [25]. Estes são formados principalmente por triglicerídeos (TAG) (também chamado de triacilgliceróis), que estruturalmente estão conformados por uma molécula de glicerol unida através de ligação éster a três ácidos graxos (Figura 1). Os ácidos graxos (FA) consistem em uma cadeia hidrocarboneto com um grupo carboxila terminal [29]. Além de TAGs, todos os óleos contêm uma pequena percentagem de monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG), ácidos graxos livres (FFA), pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas [30].

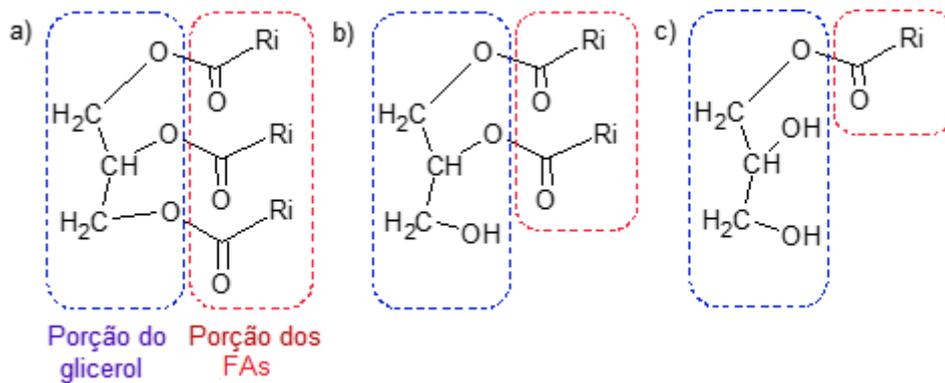


Figura 1: Molécula de TAG a), DAG b) e MAG c) onde Ri é a cadeia do FA.

Fonte: Adaptado da referência [30].

Os ácidos graxos dos TAG comumente não apresentam ramificações e contêm um número par de carbonos, entre 8 a 20, diferenciando-se entre si pelo comprimento da cadeia hidrocarboneto ( $R_i$ ) e também pela presença ou ausência de duplas ligações. Os ácidos graxos que não apresentam duplas ligações, como o ácido esteárico (Figura 2), são chamados saturados, aqueles com duplas ligações são insaturados; sendo os TAG formados principalmente por ácidos graxos insaturados, que lhe conferem um menor ponto de fusão ao óleo, fazendo com que estas substâncias estejam no estado líquido em condições ambientes [24,29,31].

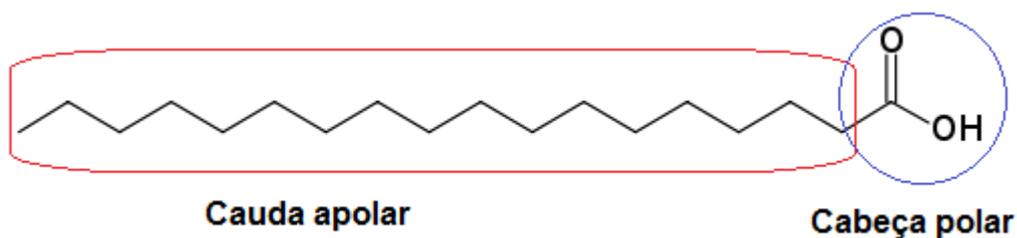


Figura 2: Ácido esteárico.

Fonte: Adaptado da referência [32].

A composição química de alguns óleos vegetais em ácidos graxos é representada na Tabela 2, que mostra tanto a composição quanto o grau de insaturação desses compostos e suas variações conforme a espécie oleaginosa.

Tabela 2: Perfil de ácidos graxos típicos em óleos vegetais de algumas oleaginosas.

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

Fonte: Adaptado da referência [33].

### 3.1.2. A macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeate*) é uma palmeira oleaginosa da família das palmáceas, nativa das florestas tropicais. Apresenta grande dispersão no Brasil e em países vizinhos como Colômbia, Bolívia e Paraguai. No Brasil ocorrem povoamentos naturais em quase todo território, mas as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhados pelas áreas do cerrado [34,35]. É de características arborescentes, espinhosa e pode alcançar mais de 16 m de altura. As folhas são grandes, alongadas e pinadas [36]. O fruto é uma drupa globosa de 2,5 a 6 cm de diâmetro de epicarpo liso e quebradiço, com mesocarpo fibroso amarelo ou branco. Juntas, estas estruturas perfazem, aproximadamente, 58 % do fruto, e revestem um coco que representa 42% do fruto (Figura 3) [35].

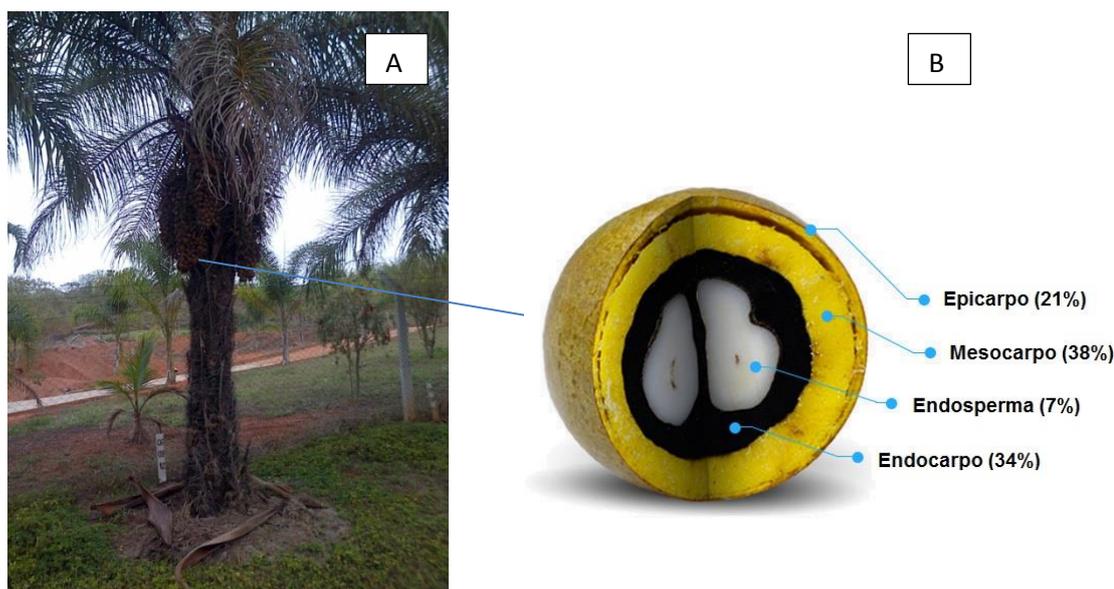


Figura 3: Palma da macaúba (A) e fruto da macaúba (B).

Fonte: Autor (A). Adaptada do site “Macaúba Brasil” (B).

Dentre as diversas utilizações desta planta, é a propriedade oleaginosa dos frutos de macaúba que vem atraído a atenção, com reais possibilidades de se obter de 20 a 30 % de óleo, o qual se concentra no mesocarpo (polpa) e no endosperma (amêndoa), tendo vasta aplicação no setor industrial e energético [24,35]. O óleo extraído da polpa da macaúba, que corresponde a 18,2% do

peso do fruto, tem grande qualidade para a utilização como biodiesel, pois é constituído, predominantemente de ácidos graxos insaturados (74% a 81%), sendo o ácido oleico (C18:1n9c) o seu principal constituinte. O óleo extraído da amêndoa tem grande valor na produção de cosméticos, devido ao seu alto teor de ácido láurico (C12:0) alcançando valores comerciais expressivos no mercado [35]. A composição química em ácidos graxos das diferentes partes do fruto de macaúba é representada na Tabela 3 a seguir.

*Tabela 3: Composição em ácidos graxos do óleo da polpa e amêndoa da macaúba.*

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Concentração no óleo (%)</b>	
	<b>Polpa</b>	<b>Amêndoa</b>
C8:0	-	2,10
C10:0	-	3,72
C12:0	2,93	38,89
C14:0	1,88	11,00
C16:0	22,30	17,35
C16:1	5,28	-
C17:0	4,34	-
C18:0	5,75	4,34
C18:1n9c	52,82	22,60
C18:2n6c	4,69	-

Fonte: Retirado da referência [37].

Entretanto, não só o óleo do fruto da macaúba apresenta potencial mercadológico. A torta de prensagem, resultante após a extração do óleo, pode ser utilizada na formulação de rações para o gado ou alimentação humana, devido ao percentual elevado de proteínas, e a casca de amêndoa pode ser aproveitada na fabricação de carvão vegetal de alta qualidade por ter alto poder calorífico [24].

Contudo, o que mais impressiona na macaúba é sua alta produtividade. Segundo observações efetuadas em palmeiras nativas, crescendo espontaneamente, sem tratos culturais, uma única planta pode produzir em média de 70 a 80 kg de frutos por ano. Estimativas de produção de lavouras racionais de macaúba projetam uma produção de 25.000 kg/ha de frutos, o que corresponde a 6.200 kg/ha de óleo, 11.500 kg/ha de tortas e outros produtos e 3.000 kg/ha de carvão. Considerando a sua tolerância à seca e a baixas temperaturas, a macaúba é uma espécie de grande potencial para o cultivo em regiões onde o clima é muito frio ou seco para o cultivo do dendê,

sobressaindo-se sobre outras oleaginosas, particularmente com relação à rentabilidade agrícola e produção total de óleo [35].

### 3.1.3. O crambe

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma planta de ciclo anual curto, pertencente à família Brassicaceae. Suas flores são amarelas ou brancas e produzem um grande número de grãos de 0.8-2.6 mm, que contém cerca de 34-38% em óleo (Figura 4). É nativa do Mediterrâneo e cultivado em algumas regiões tropicais e subtropicais pelo interesse industrial no óleo extraído, que pode ser usado como matéria-prima para a produção de biodiesel [38–40]. Além disso, também é resistente à seca e ao frio e, portanto é uma alternativa para a safrinha [41]. O crambe também se destaca por sua elevada produtividade em óleo (Tabela 1).

A planta de crambe tem despertado interesse dos produtores de soja, porque seu cultivo é mecanizado e de inverno (alternativa para a entressafra) [42,43], o que representa menor custo de produção com relação a outras oleaginosas, tais como canola, girassol e soja [44].



Figura 4: Crambe (A) e grãos de crambe (B).

Fonte: Fundação MS (A) e Ariosto Mesquita (B).

O óleo está constituído em sua maior parte pelo ácido graxo erúcido (C22:1n9) como mostra a Tabela 4, e por isso não é adequado para o consumo humano, sendo então empregado na indústria química, farmacêutica, cosmética e de ceras [45].

*Tabela 4: Composição em ácidos graxos do óleo de crambe.*

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Concentração no óleo (%)</b>
C16:0	3,0
C18:2n6c	10,9
C18:3n3	5,9
C18:1n9c	28,2
C18:0	0,9
C20:1	1,9
C20:0	0,5
C22:1n9	47,8
C22:0	0,8

Fonte: Retirado da referência [46].

### **3.2. Processos de conversão da biomassa**

A biomassa pode ser convertida nas formas úteis de energia através de vários processos. A escolha do processo de conversão depende do tipo e da qualidade da matéria-prima da biomassa, a forma desejada de energia, ou seja, requisitos de utilização final, as normas ambientais, as condições econômicas, e fatores específicos do projeto [47].

Os principais processos para a conversão de biomassa são os processos térmicos e os processos biológicos, além de processos químicos (Figura 5) [48]. Em comparação com os processos biológicos, como a fermentação, os processos de conversão térmica são, em geral, relativamente rápidos, evitando grandes volumes de água e o emprego de outros produtos químicos [5,49]. Os principais processos de conversão térmica são a pirólise, a gaseificação, a liquefação e a combustão direta. Estes envolvem o aquecimento da biomassa a altas temperaturas [50]. O processo de pirólise é geralmente realizado a temperaturas mais baixas (500-900 °C) do que a gaseificação (800-1000 °C) [47]. Desses processos, a pirólise tem recebido atenção crescente nos últimos anos como uma rota aceitável para consumo da

biomassa, de forma ambiental, técnica e economicamente viáveis. No processo de pirólise as condições podem ser direcionadas para maximizar a produção tanto de gases, como de líquido ou sólidos, dependendo do produto pretendido [51].

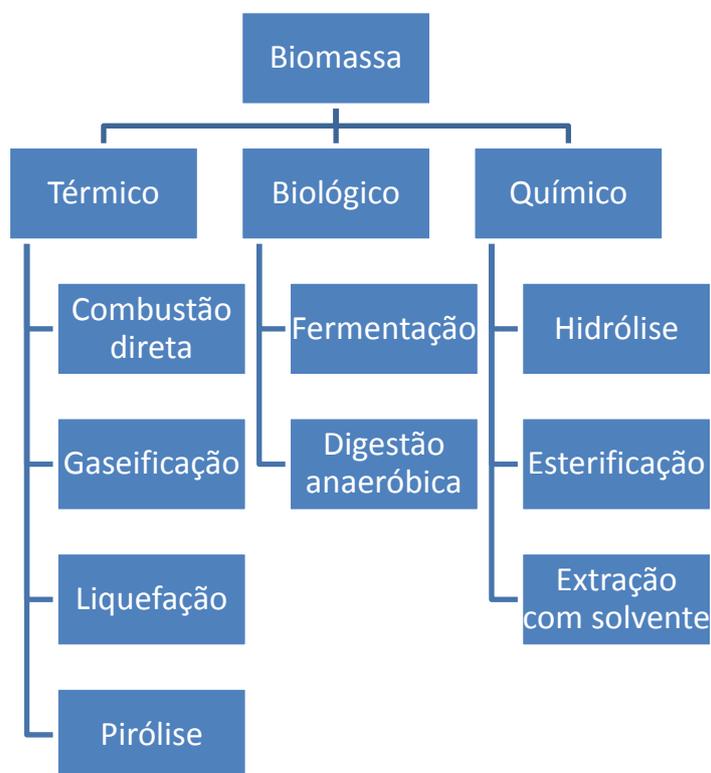


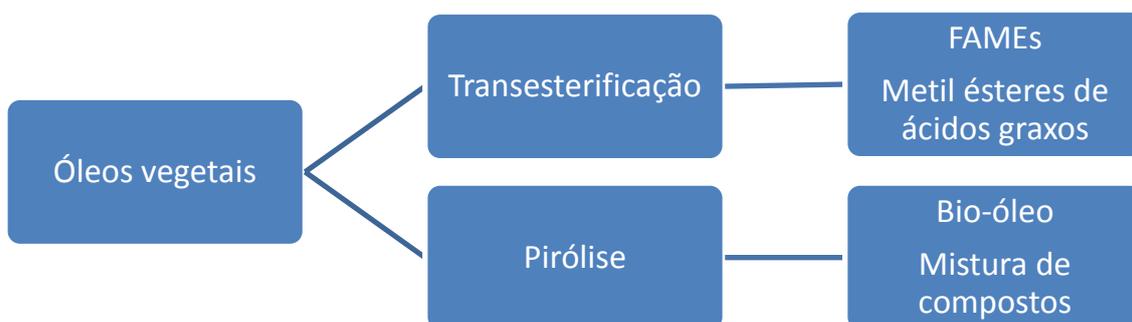
Figura 5: Processos de conversão de biomassa.

Fonte: Adaptado da referência [48].

### 3.2.1. Processo de conversão de óleos vegetais

Os óleos vegetais podem ser utilizados como combustíveis, mas as suas viscosidades são muito mais elevadas do que o diesel. Normalmente, quatro métodos são utilizados para melhorar as propriedades de óleos vegetais para seu uso como combustível. Estes métodos incluem diluição com diesel ou solvente, micro-emulsões, transesterificação e pirólises (processo térmico sob atmosfera inerte) [52]. Os dois últimos métodos são os mais utilizados (Figura 6), no entanto, os estudos nesta área estão altamente focados sobre a produção do combustível através do processo de transesterificação para a obtenção de metil ésteres de ácidos graxos (FAMES) ou bio-diesel como é

conhecido, em vez do processo de pirólise [6]. Comparado com a transesterificação, o processo de pirólise tem algumas vantagens. A maior vantagem é que não há nenhuma exigência para o uso de grande quantidade de álcool. Outra vantagem é que os requisitos de matéria-prima para a pirólise podem ser bem menos rigorosos [53].



*Figura 6: Processos de conversão de óleos vegetais.*

Fonte: Adaptado da referência [48].

### **3.2.1.1. Pirólise ou craqueamento térmico**

A pirólise refere-se à decomposição térmica em ausência completa ou quase completa de um agente oxidante (ar ou oxigênio), que produz uma série de produtos que variam com a natureza da matéria-prima utilizada, a taxa de aquecimento, a temperatura do processo, a utilização de catalisadores e a atmosfera empregada [54]. A pirólise geralmente começa em 300 °C e continua até 600-700 °C [55].

As etapas do processo incluem a secagem da matéria-prima, a moagem da matéria-prima em partículas suficientemente pequenas para uma rápida reação, a reação da pirólise, e a separação dos produtos [47].

Os principais tipos de pirólise são os seguintes [47,55]:

### **Pirólise lenta**

Este é um processo convencional, onde a taxa de aquecimento é mantida lenta (cerca de 5- 7 °C/min). Esta taxa de aquecimento lenta proporciona maiores rendimentos em carvão do que produtos líquidos e gasosos.

### **Pirólise rápida**

A pirólise rápida é considerada um processo melhor do que a pirólise lenta. Nesta, as taxas de aquecimento são rápidas, cerca de 100 a 500 °C/min, obtendo-se maior rendimento do produto líquido. Neste trabalho, empregou-se este tipo de pirólise com uma taxa de aquecimento de 200 °C/min.

### **Pirólise ultra-rápida (*Flash*)**

Esta é uma versão melhorada da pirólise rápida, alcançando altas temperaturas em apenas alguns segundos ou até menos, sendo desenvolvida a pressão atmosférica. As taxas de aquecimento são muito elevadas, aproximadamente de 1000 °C/min, com tempos de reação de alguns segundos a vários.

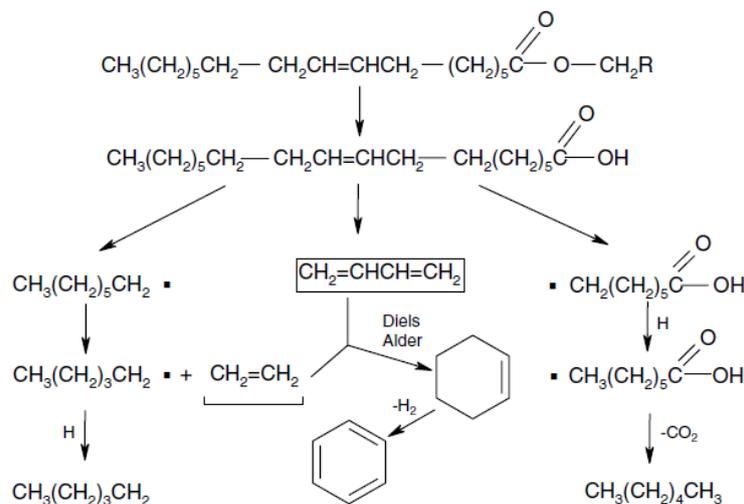
#### **3.2.1.1.1. Bio-óleo**

Bio-óleo é um líquido condensado dos vapores produzidos por pirólise. O nome bio-óleo é usado para se referir ao líquido combustível. Estes são combustíveis líquidos ou gases condensáveis feitos a partir de materiais de biomassa, sendo os dois principais tipos de biomassa a lignocelulósica e os TAGs [56,57]. Eles têm potencial de substituir os combustíveis convencionais de forma parcial ou total, por conterem entre 40%-50% de hidrocarbonetos [55]. No entanto, a pirólise de materiais de TAGs não está bem estabelecida como outras fontes de biomassa e tem-se mostrado que estes dois tipos de bio-óleos são inteiramente diferentes em suas propriedades físicas e químicas (viscosidade, densidade, pH, umidade, composição, entre outras) [6,58]. A principal diferença entre bio-óleos e os combustíveis líquidos é a presença de oxigênio. Os bio-óleos de biomassa lignocelulósica têm um teor maior de oxigênio que os derivados de TAGs. O alto teor de oxigênio no bio-óleo aumenta a sua reatividade e diminuem a estabilidade química como

combustível, além de que suas características variam rapidamente na condensação e armazenamento. O conteúdo de enxofre em bio-óleo derivados de óleos vegetais é bem menor que os de biomassa lignocelulósica, bem como o conteúdo de água. Nos bio-óleos de TAGs, a presença de FA é maior, o que aumenta a sua acidez. Além disso, possuem melhores características para o uso como combustíveis alternativos. No entanto, ambos os bio-óleos devem ser melhorados em alguma de suas características, especialmente nos quesitos conteúdo oleofínico e índice de acidez para o uso como combustíveis [58]. Os custos de produção de bio-óleo dependem de fatores como, o pré-tratamento da matéria-prima e o tipo de pirólise empregada [5].

### 3.2.1.2. Pirólise de óleos vegetais

Do ponto de vista químico, a pirólise é um processo extremamente complexo que envolve diversas reações consecutivas e paralelas, como clivagens das cadeias, ciclização via Diels-Alder e aromatização dos produtos cíclicos gerados a partir de óleos vegetais, como se pode observar na *Figura 7* [6,54]. Os principais produtos da pirólise a partir de óleos vegetais são gases, líquidos e dependendo das condições da pirólise, sólidos [51]. Para obter maior rendimento em produtos líquidos, o processo é feito a elevadas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência dos compostos formados, conforme descrito no item 3.2.1.1. [55].



*Figura 7: Mecanismo de reação para a pirólise de TAG insaturados.*

Fonte: Retirado da referência [6].

A fração líquida obtida ou bio-óleo é uma mistura de compostos, formada por alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e compostos oxigenados como ácidos carboxílicos entre outros; a mistura gasosa não condensável a temperatura ambiente é composta por hidrocarbonetos leves e gases (CO, CO<sub>2</sub>) e o sólido que pode ser chamado de bio-carvão, e dependendo da matéria-prima, o tipo de pirólise e/ou catalisadores empregados têm diferentes composições [51,59].

Vários estudos mostram que a pirólise de TAG produz altas conversões e rendimentos razoáveis em líquidos e gases. Porém, esses produtos líquidos são altamente oxigenados, uma característica indesejada em combustíveis. [59–61]. Para tanto, têm sido utilizados diferentes catalisadores durante a pirólises com o objetivo de se diminuir a quantidade de compostos oxigenados presentes no produto final [6,62–64]. No entanto, as reações catalíticas conduzem geralmente à produção de água, o que tende a diminuir o rendimento no bio-óleo. Os catalisadores mais usados incluem metais de transição [65], catalisadores do tipo de peneira molecular (zeólitas) [17]; óxidos puros incluindo MgO, SiO<sub>2</sub> e principalmente alumina ativada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbonato de sódio [66]. Outros estudos da pirólise têm sido realizados para os sabões de óleos vegetais, visando a obtenção de compostos menos oxigenados, sendo os sabões de sódio e cálcio os reportados na literatura [12,21,22,67].

A pirólise catalítica pode ser considerada como um processo de duas etapas. A primeira envolve a decomposição térmica da biomassa em vapores de pirólise, para tornar os compostos disponíveis e a segunda, reações secundárias dos vapores sobre o catalisador [68].

Maher et. al, estudaram a pirólise de ácido esteárico. A descarboxilação foi a reação inicial, resultando na formação de *n*-heptadecano, seguido pelas formação de uma mistura de alcanos e séries  $\alpha$ -oleofínicas. O incremento da temperatura e/ou tempo de pirólise, aumenta a conversão da matéria-prima em hidrocarbonetos, assim como compostos aromáticos [10].

Prado e Antoniosi pirolisaram óleo de soja sem e com 10, 20 e 30% de catalisador (bauxita), obtendo bio-óleos formados por hidrocarbonetos e

compostos oxigenados. Os compostos oxigenados foram maiores na pirólise sem catalisador. Os produtos da pirólise catalítica apresentaram menores rendimentos em ácidos carboxílicos com o aumento da quantidade de catalisador [59].

Fortes e Baugh relataram a pirólise do sabão de cálcio a partir dos óleos da macaúba (polpa e amêndoa), obtendo pirolisados com constituintes parecidos ao diesel, além da presença de algumas cetonas e aldeídos [21]. Lappi e Alen estudaram a pirólise *flash* de estearato, oleato e linoleato de sódio entre temperaturas de 450 °C e 750 °C por 20 s e 80 s. Os produtos obtidos apresentaram composições diferentes tanto para as condições estudadas do processo quanto para o grau de insaturação da amostra. Os principais compostos do pirolisado de estearato de sódio (saturado) foram alcanos e alcenos, enquanto os produtos predominantes da pirólise do linoleato de sódio (diinsaturado) resultaram em compostos aromáticos e oxigenados [12]. Em outro estudo mais recente, pirolisaram sabões de sódio a partir dos óleos de palma, colza, mamona e azeite de oliva a temperatura de 750 °C por 20 s, a partir das condições experimentais utilizadas no trabalho anterior. Encontraram que os pirolisados dos sabões de palma, colza e azeite de oliva são uma mistura complexa formada principalmente por alcanos, alcenos e alguns compostos oxigenados. Para o sabão de mamona os compostos oxigenados de cadeia longa foram majoritários, devido ao alto conteúdo de ácido ricinoleico que contém uma hidroxila no décimo segundo carbono [22].

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

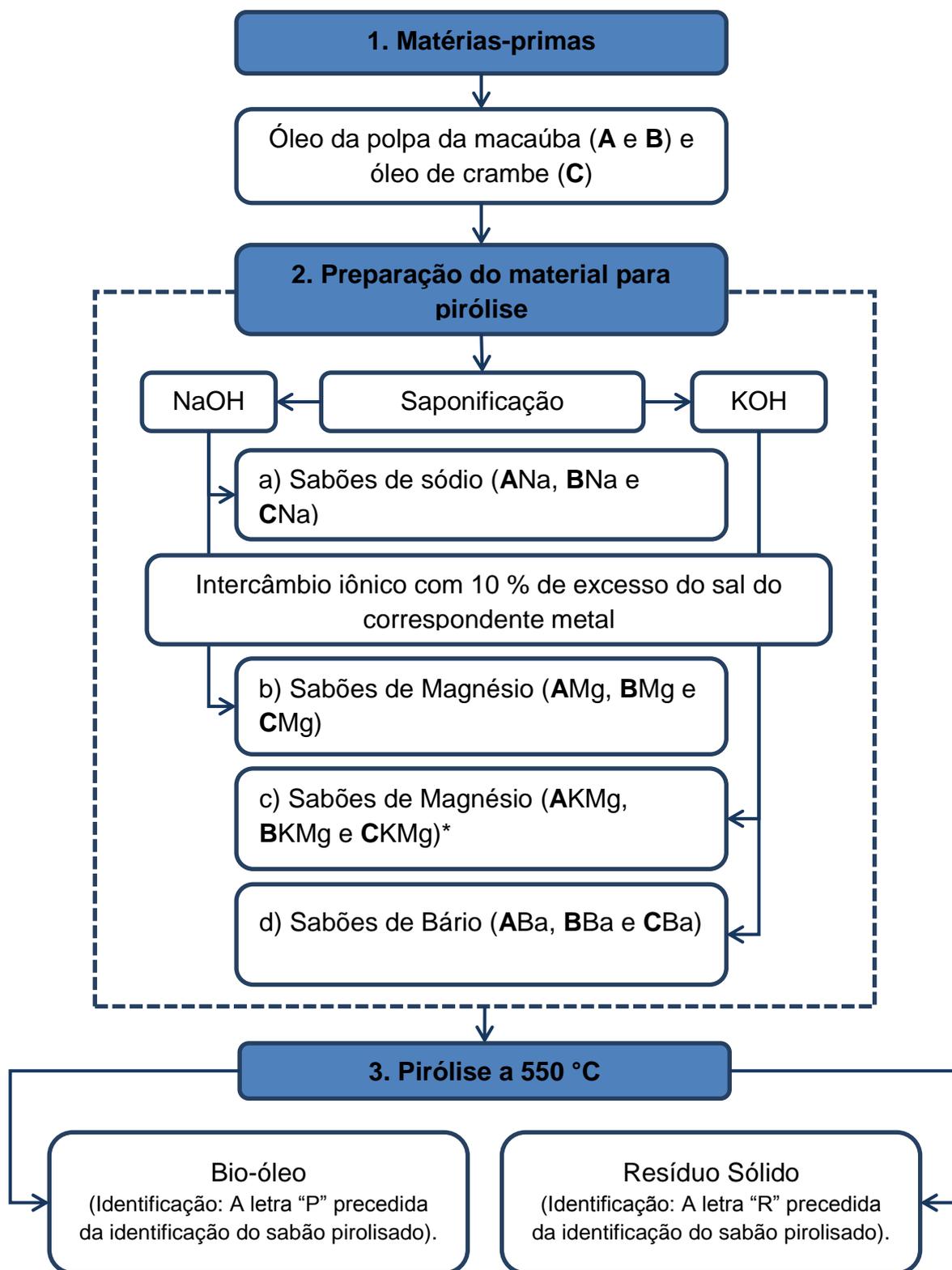
### **4.1. Matérias-primas e reagentes**

Foram utilizados dois óleos da polpa da macaúba e um óleo de crambe. O óleo da polpa da macaúba de acidez mais elevada foi adquirido em uma cooperativa de extrativismo vegetal da região de Montes Claros no estado de Minas Gerais, extraída por prensado em 2012 e o óleo da polpa da macaúba de baixa acidez foi adquirido da Fundação MS, no município de Maracaju do estado do Mato Grosso do Sul, extraída por prensado a frio em 2014. O óleo de crambe foi fornecido pela UBCM Riacho D'Antas, de Montes Claros, os quais foram identificados pelas letras "A", "B" e "C" respectivamente.

Os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico, das marcas Synth ou Vetec e para a preparação dos sabões de sódio, magnésio e bário foram empregados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH,  $\geq 97\%$ ; Synth), hidróxido de potássio (KOH,  $\geq 85\%$ ; Vetec), sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ ; Reagen) e nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\geq 99\%$ ; Vetec). Para a cromatografia líquida e gasosa foram usados solventes e padrões da marca Sigma-Aldrich de grau cromatográfico de pureza.

### **4.2. Metodologia**

Este projeto foi desenvolvido em três etapas experimentais, resumidas no fluxograma da Figura 8. No primeiro estágio, os óleos foram caracterizados segundo os ensaios listados na Figura 9, assim como os sabões e produtos das pirólises nas etapas posteriores; na segunda etapa, foram preparados os sabões com base nos resultados obtidos do perfil graxo, sendo estes identificados com a primeira letra do óleo utilizado, seguido das letras do símbolo do metal correspondente ao sabão; por fim, realizou-se as pirólises dos sabões de metal à temperatura final da máxima decomposição conforme os resultados das análises termogravimétricas.



\*Foi utilizada a letra "K" para diferenciar os óleos saponificados com KOH dos saponificados com NaOH.

Figura 8: Representação esquemática para a obtenção do bio-óleo.

### 1) Matérias-primas: Óleos

- Índice de acidez (IA)\*
- Índice de saponificação (IS)\*
- Índice de peróxido (IP)\*
- Índice de lodo (II)\*
- Viscosidade cinemática (v)\*
- Mono-, di- e triglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)\*
- Perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)\*
- Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)
- Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

### 2) Material para pirólise: Sabões

- FT-IR
- TGA e DTG
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

### 3) Produtos da pirólise:

#### Bio-óleo

- Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)\*
- FT-IR\*
- Massa específica a 20 °C
- Viscosidade cinemática (v)
- Teor de enxofre

#### Resíduo sólido

- Difração de raios x (XRD)

\*As análises foram feitas em triplicatas.

*Figura 9: Ensaios e técnicas utilizadas na caracterização dos materiais.*

As etapas experimentais, bem como as análises, mostradas nas Figura 8 e 9 serão descritas detalhadamente a seguir:

## **4.2.1. Caracterização das Matérias-primas**

### **4.2.1.1. Índice de Acidez (IA)**

Definido como o número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra, o IA revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre [69].

O método aplicado foi segundo ASTM D 664 para determinação do IA por titulação potenciométrica, utilizando um titulador automático Methrom 808 com um eletrodo combinado de vidro, cujo eletro de referência foi Ag/AgCl em solução 3 mol/L de LiCl em etanol.

### **4.2.1.2. Índice de Saponificação (IS)**

O IS definido como o número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes [69].

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

### **4.2.1.3. Índice de Peróxido (IP)**

Este índice fornece o grau de oxidação em que o óleo ou gordura se encontram em relação ao conteúdo de peróxidos que ocasionam a oxidação de iodeto de potássio a iodo, onde se titula o iodo com tiosulfato de sódio em presença de indicador amido [69]. Assim que é um método de titulação indireta, expresso em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. O método utilizado foi segundo Norma do Instituto Adolfo Lutz.

#### **4.2.1.4. Índice de Iodo (II)**

O II de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação [69]. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; este valor está relacionado com o método empregado na sua determinação, devendo-se realizar comparações com resultados obtidos por um mesmo método. Geralmente, este índice é determinado pelo método de Wijs, que usa a solução de tricloreto de iodo e é expresso como o peso de iodo (I) absorvido por 100 gramas de amostra.

Este índice foi determinado segundo BS EN 14111 utilizando titulador potenciométrico automático AT500N.

#### **4.2.1.5. Viscosidade cinemática**

A viscosidade cinemática determinou-se conforme o protocolo ASTM D445 em viscosímetro tipo Ostwald e banho térmico (Thermo Haake Phoenix) a 40 °C. O princípio de medição deste tipo deriva-se da Lei de Hagen-Poiseuille, a qual relaciona o tempo do escoamento de corpo líquido através de um orifício capilar [70], onde o líquido de teste é succionado para cima no bulbo no lado direito e deixado drenar por gravidade através do tubo capilar abaixo do bulbo.

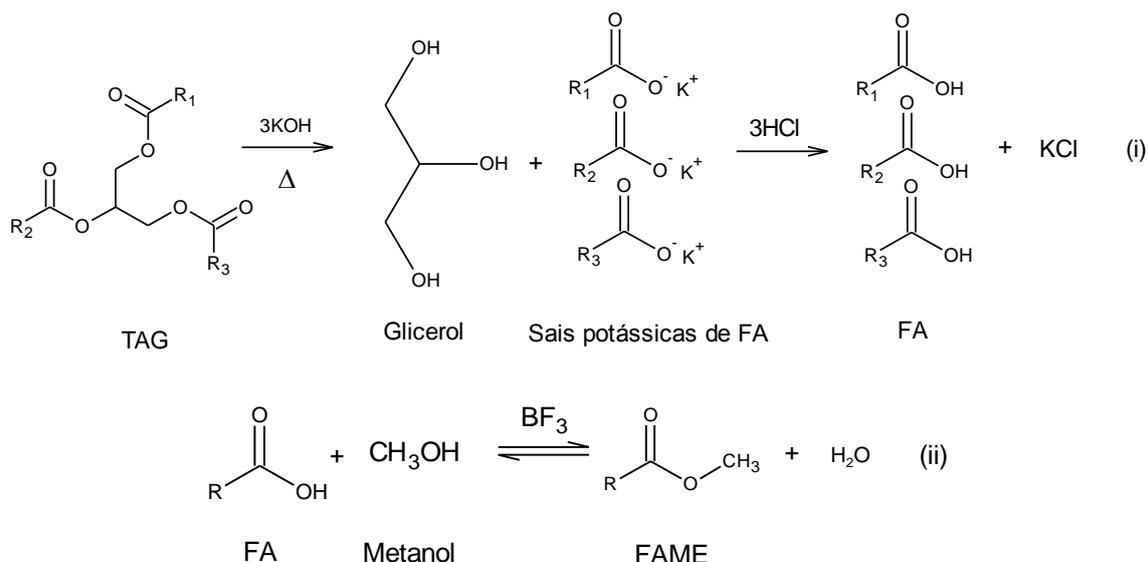
#### **4.2.1.6. Ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicerídeos por HPLC**

A análise semi-quantitativa de ácidos graxos livres, mono, di- e triglicerídeos dos óleos foram determinados em um cromatógrafo líquido Shimadzu modelo LC-20AT com amostrador automático SIL-20 HT e com detector UV-Vis SPD-M20A, empregando uma coluna Shimadzu CLC-ODS® (M) (250 mm x 4,6 mm ID x 5 µm) e condições cromatográficas de: volume de injeção, 6 µL; temperatura do forno, 40 °C; vazão da fase móvel, 1 mL/min; fase móvel, metanol e solução de isopropanol/hexano (5:4 <sup>v/v</sup>); modo, gradiente; tempo de análise, 36 min; comprimento de onda, 205 nm. As amostras foram diluídas 1:20 em solução de isopropanol/hexano (5:4 <sup>v/v</sup>). O método foi adaptado da

referência [71] e os dados foram adquiridos com o programa LC Solution de Shimadzu e apresentados como porcentagem relativa da área.

#### 4.2.1.7. Perfil de ácidos graxos por GC-FID

A análise do FA no óleo por GC-FID é o método frequentemente usado, mas precisa transformar o FA em componentes mais voláteis e apolares, normalmente em seus correspondentes FAMES [72]. Em geral, este método envolve dos estágios: o primeiro, é a hidrólise da amostra catalisada com base (KOH) seguida pela conversação com ácido (HCl) dos sais dos FA em FA livres e o segundo, é a esterificação com metanol dos FA livres para FAMES em presença de catalisador ( $\text{BF}_3$ ) [73], como se observa na Figura 10.



*Figura 10: Reação geral da hidrólise básica-catalisada dos TAG (i) e reação geral de esterificação de ácidos graxos livres (ii) para a derivatização em FAMES*

Fonte: Adaptado da referência [29].

Neste trabalho, realizou-se a hidrólise dos óleos com cerca de 10 mg da amostra em 100  $\mu\text{L}$  de solução etanoica de KOH 1 mol/L a temperatura aproximada de 65 a 70  $^{\circ}\text{C}$  por 20 minutos. Após resfriamento, adicionou-se 400  $\mu\text{L}$  de solução de HCl 20%, aproximadamente 20 mg de NaCl e 600  $\mu\text{L}$  de acetato de etila; misturou-se em vortex por 10 s e manteve-se em repouso por

5 minutos. Depois, secou-se uma alíquota de 300 µL da fase orgânica sob fluxo de nitrogênio (adaptado da referência [73]).

A etapa seguinte foi esterificar os FA obtidos no processo anterior, com 100 µL de solução metanólica de BF<sub>3</sub> 14% em banho termostático à temperatura aproximada de 65 a 70 °C por 10 minutos. Em seguida, foram diluídos com 500 µL de metanol. Realizou-se uma prova em branco sob as mesmas condições.

Em seguida os FAMES produto da derivatização foram determinados no cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2010 com detector FID e amostrador automático AOC-20i, utilizando-se para a análise uma coluna SP-2340 (60 m x 0,25 mm ID x 0,20 µm). Usou-se hélio como gás de arraste com fluxo de 1,5 mL/min no modo Split (1:50) e o volume de injeção de 1µL. As temperaturas do injetor e o detector FID foram mantidos a 250 °C e 260 °C respectivamente. O programa de aquecimento iniciou a uma temperatura de 70 °C, com taxa de aquecimento de 4 °C/min, até 230 °C mantida por 10 minutos. Os compostos foram identificados pela comparação com o padrão Supelco® 37 da Sigma-Aldrich.

Após a identificação pela concordância entre os tempos de retenção da amostra e o padrão, calculou-se a massa molar média ( $MM_{média}$ ) expressa em g/mol com base na Equação 1, que utiliza os resultados da porcentagem relativa da área dos ácidos graxos identificados e suas respectivas massas molares para formar uma molécula do TAG (Figura 11).

$$MM_{média} = \left\{ \frac{[\sum (MM_{FA,i} - 1) \times FA_{\%}] }{\sum FA_{\%}} \right\} \times 3 + 41$$

*Equação 1: Cálculo da  $MM_{média}$  dos óleos a partir da porcentagem da área dos ácidos graxos obtido por GC-FID [74].*

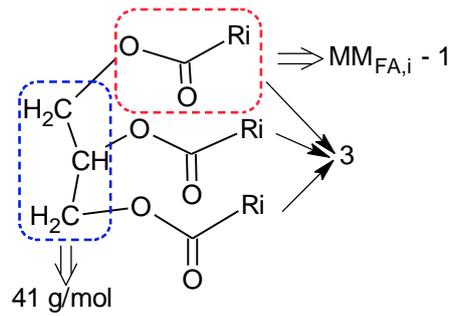


Figura 11: Molécula de TAG para melhor entendimento da Equação 1.

Onde,  $MM_{FA,i}$  é a massa molar do ácido graxo  $i$ ,

O valor 1 subtraído corresponde à massa molar de um hidrogênio, o qual é removido do ácido graxo para que forme um TAG,

$FA_{\%}$  é a percentagem relativa da área do ácido graxo  $i$ , obtida por GC-FID,

O valor 3 corresponde à combinação de 3 ácidos graxos para formação de um TAG e

41 é a massa molar que liga os 3 ácidos graxos para formar o TAG como se observa na Figura 11.

#### 4.2.1.8. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta muito útil, porque permite determinar ligações características de muitos grupos funcionais por meio da absorção da luz infravermelha. Esta mede a excitação vibracional dos átomos em torno de suas ligações. As posições das linhas de absorção associadas a essa excitação dependem do tipo de grupo funcional, e o espectro de IR como um todo exibe um padrão único para cada substância [32].

Os espectros de FT-IR dos óleos, os sabões e o bio-óleo foram obtidos em um espectrómetro de infravermelho Bomem MB 155S FT-IR com acessório ATR (refletância total atenuada) de diamante para amostras líquidas e célula de transmissão para amostras sólidas. A quantidade de amostra utilizada foi duas gotas e uma pastilha de 10%<sup>(m/m)</sup> do sabão preparada em KBr, para amostras líquidas e sólidas respectivamente. Em todos os casos, a análise foi feita com

32 leituras, com a resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e à temperatura ambiente na região espectral de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

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

A TGA descreve a variação de massa da amostra, que é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo, o qual permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. Na DTG são curvas que correspondem à derivada primeira da curva TGA e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra [75].

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA instruments modelo Q50, o qual foi operado a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde a temperatura ambiente até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de nitrogênio  $100 \text{ mL}/\text{min}$ , com cerca de  $6 \text{ mg}$  da amostra em cadinho de platina.

Os resultados das curvas TGA para os sabões preparados foram expressos em função da conversão (X). Este foi calculado com a equação a seguir:

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty}$$

*Equação 2: Cálculo da conversão dos sabões na TGA.*

Em que,  $W_0$  é a massa inicial da amostra,  $W$  é a massa de amostra pirolisada e  $W_\infty$  é massa final residual.

#### **4.2.2. Preparação e caracterização dos sabões para a pirólise**

Para avaliar o efeito do metal do sabão, bem como a qualidade do óleo no produto final da pirólise, foram preparados sabões de sódio, bário e magnésio por saponificação com hidróxido de sódio a partir de óleos de alta e baixa

acidez, além de sabões de magnésio saponificados com hidróxido de potássio, com o intuito de avaliar o efeito da base na saponificação; como é descrito no fluxograma da Figura 12.

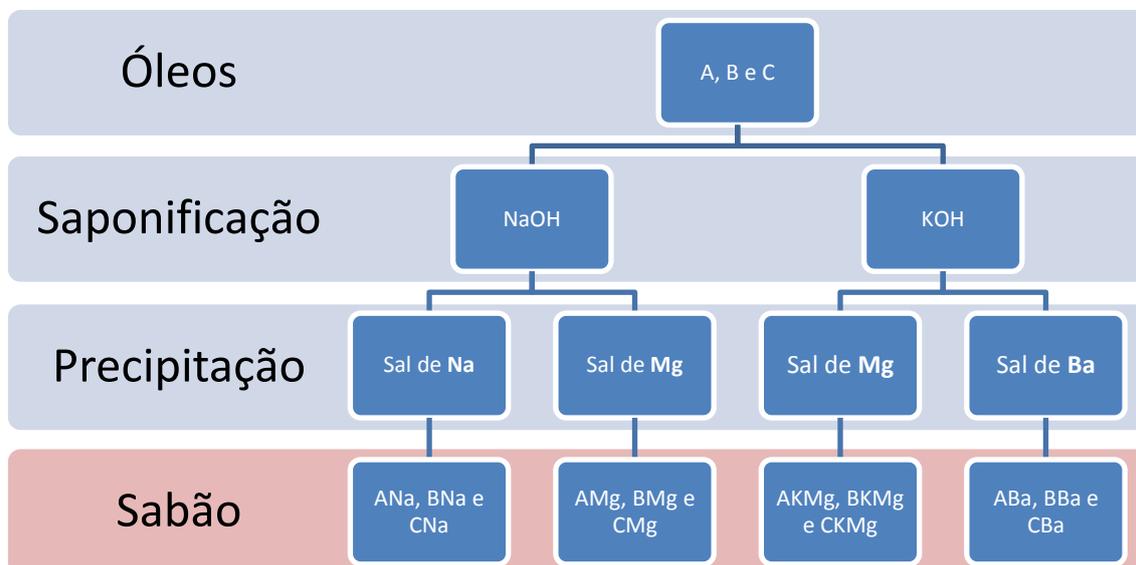


Figura 12: Fluxograma do processo de preparação dos sabões derivados dos óleos da polpa da macaúba (A e B) e o óleo de crambe (C).

Em geral, foi pesado cerca de 100 g de óleo (TAG), em seguida, foi adicionado 100 mL de etanol e 100 mL de uma solução básica, cuja massa do soluto foi obtida pela Equação 3 abaixo. Depois, a solução resultante foi submetida à reação de saponificação, como se pode ver na Figura 13 (i), a uma temperatura de 80 °C e com agitação contínua por 1 hora. Posteriormente, para os sabões de sódio, foi adicionado uma solução saturada de NaCl e para os sabões de bário e magnésio, uma solução contendo 10% de excesso da massa do sal (calculada com a Equação 4) do correspondente metal, para fazer a troca iônica conforme a Figura 13 (ii). Após, foi filtrado a vácuo e lavado com 100 mL de água gelada e por fim os sabões foram secos a 80 °C e moídos (adaptado da referência [76]).

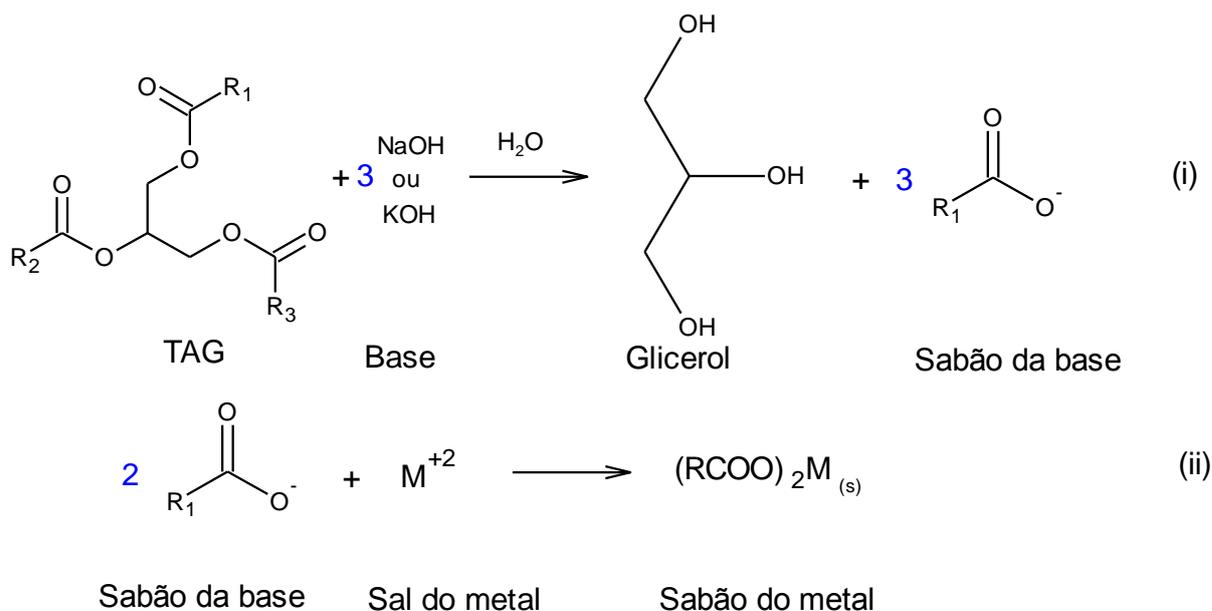


Figura 13: Reação de saponificação (i) e precipitação (ii) para a obtenção dos sabões.

As equações 3 e 4 foram obtidas conforme a estequiometria das reações acima, na qual,  $MM_{\text{média}}$  é a massa molar média do TAG obtida pela análise GC-FID,  $m_{\text{TAG}}$  é a massa do TAG utilizada para preparar os sabões,  $MM_{\text{base}}$ ,  $\%P_{\text{base}}$  e  $MM_{\text{sal}}$ ,  $\%P_{\text{sal}}$  são a massa molar e a %pureza da base e sal respectivamente, usadas no processo de preparação do sabão e mostradas na Tabela 5.

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

Equação 3: Cálculo da massa da base para a saponificação do óleo.

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

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

Foi preparado um total de 12 sabões (observar Figura 12).

Tabela 5: Massa molar e pureza dos reagentes utilizados na preparação dos sabões.

	Composto	MM (g/mol)	%P
Base	NaOH	40,00	97
	KOH	56,10	85
Sal	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261,34	99
	MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	246,47	98

#### 4.2.2.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

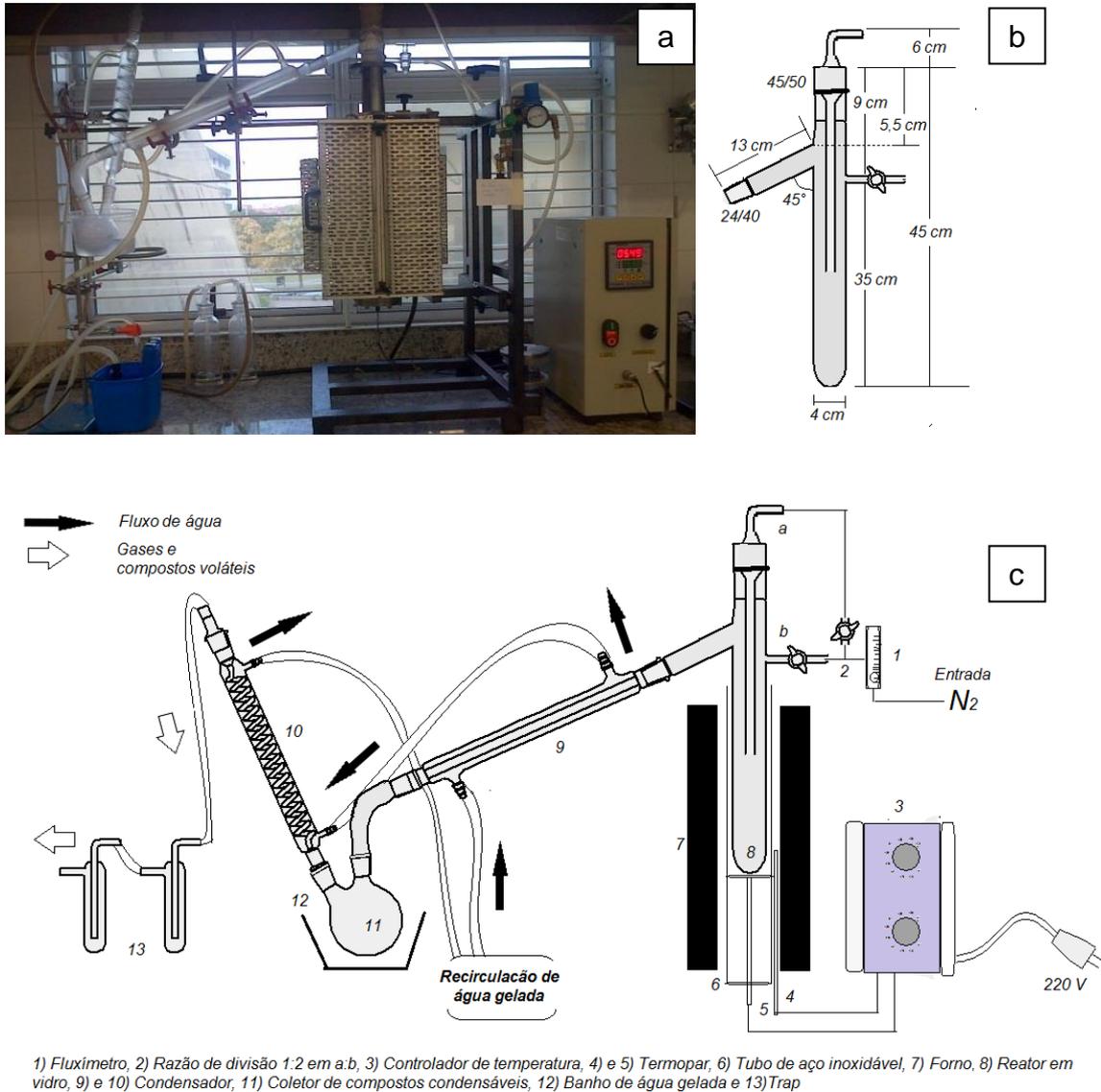
Através desta técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de oxido redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [75].

As análises de DSC dos sabões foram realizadas em um equipamento, DSC TA instruments modelo Q20, sendo programado para aquecer desde a temperatura ambiente até 300 °C, a uma razão de 10 °C/min e a um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A quantidade de amostra foi cerca de 4 mg em cadinho de alumínio hermético Tzero.

#### 4.2.3. Pirólise e Caracterização dos Produtos da pirólise

Para a realização da pirólise dos sabões preparados na etapa anterior, foi empregada a montagem observada na Figura 14 (a, c); constituído por um forno tubular Fortelab modelo FT 1200 H/V em escala de bancada e equipado com um tubo de aço inoxidável de comprimento de 45 cm, além de dois termopares, um dentro e outro fora do tubo de aço (observar Figura 14 (c)); sendo o último utilizado para o controle da temperatura pelo equipamento, porém, a temperatura de interesse é a registrada pelo termopar do interior, por este

motivo foi otimizado o programa de temperatura em relação a esse termopar (Apêndice 1).



**Figura 14:** Foto (a), dimensões do reator (b) e desenho das partes (c) da montagem da pirólise usado para a obtenção do bio-óleo.

Fonte: Autor.

No seu interior foi colocado um reator de vidro com as dimensões apresentadas na Figura 14 (b), o qual foi desenhado especificamente para o desenvolvimento deste projeto. Este foi conectado a um condensador tipo reto e a um balão de fundo redondo, para coletar os compostos condensáveis (água e bio-óleo). Este último, por sua vez, foi acoplado a um condensador tipo serpentina, a fim de reter a maior quantidade da fração líquida. Por fim, há dois *traps* conectados sequencialmente preenchidos com água gelada para recuperação dos não condensáveis, conforme pode ser visto (Figura 14).

Para realização da pirólise foram colocadas cerca de 30 g da amostra (sabão) no fundo do reator de vidro. O fluxo de nitrogênio total utilizado de 120 mL/min e a temperatura final da pirólise foi 550 °C; que corresponde à temperatura final do máximo de decomposição obtida da curva do TGA/DTG. Programas de temperatura diferentes foram utilizados para o aquecimento do forno para os diversos sabões estudados. Para os sabões de sódio e bário iniciou-se à temperatura ambiente até 500 °C (30 minutos), a uma taxa de 200 °C/min; em seguida o sistema foi aquecido à mesma taxa até atingir 550 °C, onde permaneceu por 30 minutos. O tempo total de pirólises foi de 60 minutos. Para os sabões de magnésio utilizou-se a mesma temperatura inicial e taxa de aquecimento. No entanto a temperatura final foi de 550 °C mantida por 2 horas. Após resfriamento do forno, o resíduo sólido obtido no fundo do reator foi retirado e pesado, assim como as frações do líquido (bio-óleo e aquosa) coletadas no balão, que foram separadas através de centrifugação a 7000 rpm por 5 minutos. A massa da fração não condensável (gases e compostos voláteis) foi obtida pela diferença de massa entre a massa total do sabão utilizada e aquelas obtidas para os produtos, líquido e sólido, fechando assim o balanço de massa do processo.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os valores apresentados como a média com seus respectivos desvios padrão. Os rendimentos dos produtos pirolisados foram calculados de acordo à Equação 5, que relaciona a massa do produto obtido com a massa do sabão inserida no reator para a realização da pirólise.

$$\%Rendimento = \frac{m_x}{m_a} \times 100$$

*Equação 5: Cálculo do rendimento da pirólise.*

Sendo,  $m_x$  a massa de cada fração dos produtos pirolisados (fração de gases e compostos voláteis, fração de bio-óleo, fração aquosa e o resíduo sólido), e  $m_a$  a massa da amostra.

#### **4.2.3.1. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)**

A identificação dos compostos constituintes do bio-óleo foi realizada utilizando-se um equipamento GC/MS da Shimadzu, modelo QP5050. As condições cromatográficas adotadas na análise foram uma coluna PETROCOL (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm); fluxo de hélio de 0,8 mL/min; volume de injeção de 1 µL no modo Split (1:10); temperatura do injetor e da interface de 290 °C e 260 °C respectivamente; programação da temperatura do forno de: 50 °C (10 min) até 185 °C a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, logo, aquecida a uma taxa de 5 °C/min até 260 °C, mantida por 121 minutos. No espectrômetro de massas a energia de ionização foi de 70 eV em sistema por ionização por impacto de elétrons, faixa de m/z 45 - 500 e o modo SCAN. A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos espectros de massas dos constituintes observados com os espectros da biblioteca WILEY e NIST, considerando similaridades acima de 90; utilizando o software GCMS solution da Shimadzu.

#### **4.2.3.2. Massa específica**

As medidas de massa específica dos bio-óleos foram realizadas em densímetro automático modelo DMA 4500, segundo ASTM D4052.

#### **4.2.3.3. Teor de enxofre**

O teor de enxofre nos bio-óleos foi realizado segundo a norma ASTM D5453, em equipamento de fluorescência de UV modelo Antek 9000NS.

#### **4.2.3.4. Difração de raios-X (XRD)**

A difração de raios-X é um dos métodos mais importantes para determinação da estrutura de um composto. Além disso, proporciona um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa dos compostos cristalinos. O método de difração de raios-X é o único método analítico que é capaz de fornecer

informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida [77].

Os estudos de XRD para o resíduo sólido produto da pirólise foram obtidos em um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD-7000, com arranjo geométrico  $\theta$ - $2\theta$  a velocidade angular de  $4^\circ/\text{min}$ , na faixa de  $3^\circ$  a  $70^\circ$  no modo contínuo, além de um ânodo de Cu, operado a voltagem de 30 kV e intensidade da corrente elétrica de 30 mA. O programa utilizado para identificação dos difratogramas foi o “Match! Phase Identification from Powder Diffraction”.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos óleos vegetais

#### 5.1.1. Caracterização Físico-química

Os resultados dos ensaios físico-químicos para os óleos (A, B e C, identificados assim no item 4.1) encontram-se na Tabela 6. O índice de acidez do óleo A foi mais elevado que os óleos B e C, pois este foi extraído a mais tempo, revelando que o óleo B apresenta melhor estado de conservação, seguido pelo óleo C. Este valor também se correlaciona com o parâmetro do teor de ácidos graxos livres, bem como o índice de peróxido, que são consideravelmente maiores no óleo A, quando comparado aos óleos B e C.

O índice de saponificação é um parâmetro que pode fornecer o valor da massa molar média dos TAGs que constituem os óleos o que é feito com base na estequiometria da reação (Figura 13). Assim a partir dos valores do índice de saponificação, estimou-se que a massa molar média para A e B é de 859,07 g/mol e 889,84 g/mol, respectivamente, e para C de 989,70 g/mol. Isto significa que, o óleo C é constituído por TAGs de cadeia carbônica mais longa do que os óleos A e B, o que justifica a sua maior viscosidade cinemática em relação aos outros. A diferença de viscosidade cinemática entre os óleos A e B pode ser explicada pela sua diferença tanto em relação às massa moleculares medias quanto pela acidez.

Os valores índice de iodo encontrados para os óleos A e B (80,89 e 78,58 g I/100g), são muito semelhantes entre si. Já para o óleo de crambe o valor encontrado foi de 89,80 g I/100g. Estes valores demonstram que o óleo de macaúba é menos insaturado do que o de crambe. Trabalhos da literatura reportam valores semelhantes, em torno de 85 e 88 g Iodo /100 g amostra para o óleo da polpa de macaúba e o óleo de crambe, respectivamente [24,74,78].

*Tabela 6: Caracterização físico-química dos óleos A, B e C.*

Parâmetro	Resultado ( $X_{\text{médio}} \pm S$ )		
	A	B	C
Índice de acidez (mg KOH/g)	92,77 ± 1,45	6,75 ± 0,05	15,34 ± 0,30
% Acidez (expresso como ácido oleico)	46,62 ± 0,73	3,39 ± 0,02	7,71 ± 0,15
Índice de saponificação (mg KOH/g)	195,91 ± 1,10	189,14 ± 0,81	170,05 ± 1,60
Índice de Peróxido (meq/1000 g)	21,21 ± 0,17	3,89 ± 0,07	6,81 ± 0,06
Índice de Iodo (Wijs) (g/100 g)	80,89 ± 0,71	78,58 ± 1,13	89,80 ± 1,21
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	32,78 ± 0,03	36,01 ± 0,03	52,37 ± 0,06
<b>Perfil geral por HPLC (% área)</b>			
Monoglicerídeos e Ácidos graxos livres	51,36 ± 1,13	2,27 ± 2,96	17,44 ± 1,67
Diglicerídeos	16,83 ± 0,92	7,72 ± 2,12	31,31 ± 0,47
Triglicerídeos	31,82 ± 0,20	90,02 ± 5,08	51,25 ± 1,20

O elevado índice de acidez e índice de peróxido demonstram que o óleo A apresenta um baixo estado de conservação não sendo uma matéria-prima adequada para o processo de conversão por transesterificação por catálises básicas, mas pode ser apropriada para se fazer uma conversão pelo processo termoquímico (pirólise).

### 5.1.2. Perfil em termos de ácidos graxos

A avaliação do perfil dos óleos (A, B e C) foi realizada por HPLC para determinar o grau de deterioração destes óleos e avaliar a sua composição em termos de ácidos graxos livres (FFA), MAG e DAG. O óleo B é constituído, principalmente, por TAGs e em menor quantidade, de DAGs e MAGs; o contrário acontece com os óleos A e C como pode ser observado na Tabela 6. No entanto, os valores de índice de saponificação para os óleos da polpa de macaúba A e B, indicam que o conteúdo em FA é relativamente similar.

Os perfis graxos para avaliar a composição química dos óleos com relação aos ácidos graxos presentes em cada um deles foram obtidos pela cromatografia gasosa com detector de ionização química (*Figura 15*). A Tabela 7 mostra os percentuais de área relativa, associados aos picos cromatográficos na determinação deste perfil. Estes resultados, indicam que apesar dos óleos de

macaúba A e B terem estado de conservação diferentes, o perfil é muito similar, predominando os ácidos oleico (C18:1n9c), palmítico (C16:0) e linoleico (C18:2n6c), enquanto que no óleo C, prevalecem os ácidos erúcico (C22:1n9) e oleico, estando de acordo com a faixa dos valores encontrados na literatura [37,78,79]. As pequenas diferenças da porcentagem nos perfis A e B, são possivelmente atribuídas à influência de diversos fatores, tais como, a região de plantio, condições de extração entre outras.

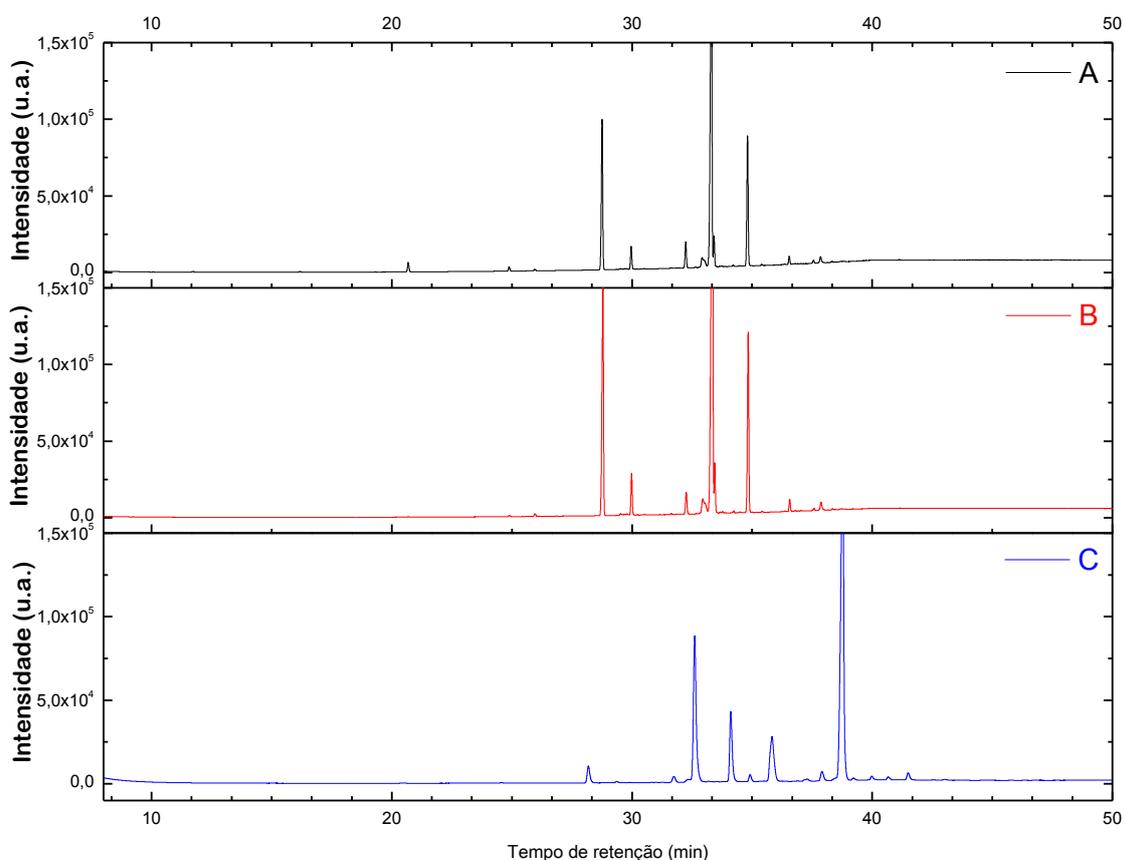


Figura 15: Cromatogramas obtidos por GC-FID para os óleos A, B e C.

Observa-se que o óleo C por ser formado de ácidos graxos que possuem cadeias carbônicas mais longas, em relação aos óleos A e B, possui um valor de massa molar maior. Este valor de  $MM_{\text{média}}$  foi calculado com base na Equação 1, indicando que ela pode ser determinada tanto pelo índice de saponificação como por esta análise, sendo estes são correlacionados.

Tabela 7: Perfil de ácidos graxos dos óleos A, B e C.

	Ácido	Abreviação	% Área relativa do pico (% <sub>média</sub> ± S)		
			A	B	C
Saturados	Láurico	C12:0	1,34 ± 0,12	0,07 ± 0,03	-
	Mirístico	C14:0	0,53 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	Palmitico	C16:0	18,33 ± 0,38	21,00 ± 0,33	2,14 ± 0,22
	Esteárico	C18:0	2,77 ± 0,31	2,14 ± 0,22	0,89 ± 0,03
	Araquídico	C20:0	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,91 ± 0,03
	Behênico	C22:0	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,01	1,52 ± 0,20
	Lignocérico	C24:0	-	-	0,44 ± 0,06
Insaturados	Palmitoléico	C16:1	2,75 ± 0,21	3,06 ± 0,10	0,16 ± 0,02
	Elaídico	C18:1n9t	2,28 ± 0,65	2,39 ± 0,22	0,48 ± 0,07
	Oléico	C18:1n9c	50,31 ± 0,85	50,78 ± 0,72	19,13 ± 1,57
	Gondóico	C20:1n9	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,00	8,53 ± 0,67
	Erúcido	C22:1n9	-	-	55,08 ± 3,13
	Nervônico	C24:1n9	-	-	1,07 ± 0,11
	Linoléico	C18:2n6c	14,56 ± 0,44	13,68 ± 0,31	7,98 ± 0,85
	11,14-eicosadienóico	C20:2	1,02 ± 0,17	0,97 ± 0,07	0,28 ± 0,05
	13,16-docosadienóico	C22:2	-	-	0,47 ± 0,01
	Linolênico	C18:3n3	0,89 ± 0,04	0,86 ± 0,03	-
<b>Não identificados</b>			4,31 ± 0,12	4,49 ± 0,32	0,45 ± 0,01
<b>%Saturados:</b>			23,20	23,52	5,96
<b>%Insaturados:</b>			71,89	71,80	93,18
<b>MM<sub>média</sub>(g/mol)</b>			862,82	865,38	991,49

O perfil indica também, que os TAG dos óleos, são formados por 71,89%, 71,80% e 93,18% de ácidos graxos insaturados para os óleos A, B e C, respetivamente. Embora o óleo C tenha maior porcentagem de insaturados, os óleos A e B constituem de ácidos graxos com maior grau de insaturação, ou seja, possuem maior quantidade de ácidos graxos diinsaturados. Com base nas normas do Instituto Adolfo Lutz (2008), através da Equação 6 calculou-se o grau de insaturação ou índice de iodo para cada óleo e obteve-se os valores de 75,45 g I/100 g do óleo A, 74,70 g I/ 100 g do óleo B e 77,36 g I/ 100 g do óleo C, indicando que apesar de terem uma composição de constituintes insaturados diferentes, eles possuem um grau de insaturação aproximadamente igual, sendo o óleo C levemente maior. Estes valores são

inferiores aos determinados neste trabalho, o que possivelmente se deve ao conteúdo de outras substâncias insaturadas diferentes aos ácidos graxos, que fazem com que haja um aumento deste parâmetro.

$$II = (\%C16: 1 \times 0,950) + (\%C18: 1 \times 0,860) + (\%C18: 2 \times 1,732) + (\%C18: 3 \times 2,616) + (\%C20: 1 \times 0,785) + (\%C22: 1 \times 0,723)$$

*Equação 6: Cálculo do índice de iodo.*

### 5.1.3. Espectrometria no infravermelho médio (FT-IR)

A Figura 16 apresenta os espectros de FT-IR dos óleos vegetais utilizados neste trabalho, os quais são bastante semelhantes, apresentando bandas espectrais características de ésteres de cadeia longa, atribuídas aos TAGs, por serem seus principais constituintes [80]. Além dessas bandas, o espectro do óleo A, mostra bandas características de ácidos graxos, o que é compatível com o elevado teor de FFA e índice de acidez obtida na caracterização físico-química. Observa-se que a banda em  $3005 \text{ cm}^{-1}$  com intensidade semelhante nos três espectros, é devida ao estiramento ( $\nu$ ) de ligação C-H de carbono  $\text{sp}^2$  (cis olefina), indicando que os óleos possuem constituintes químicos que possuem ligações duplas, que coincide com o grau de insaturação dos óleos calculado anteriormente.

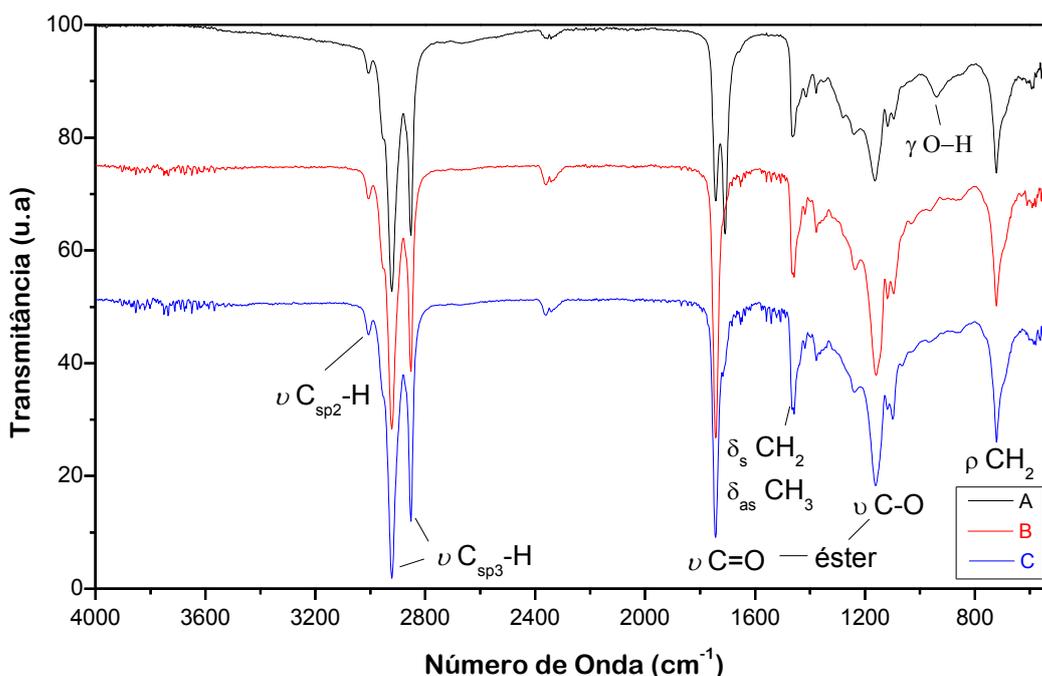


Figura 16: Espectros de infravermelho em célula ATR para os óleos A, B e C.

As bandas em 2954, 2922 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de ligação C-H de carbono  $\text{sp}^3$ , e sua intensidade é devida ao comprimento das cadeias saturadas dos ácidos graxos. Verifica-se a ligação éster pela presença da banda em 1743  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) de éster, bem como, ao estiramento da ligação éster C-O evidenciada pelas bandas em 1235, 1160 e 1096  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1463  $\text{cm}^{-1}$  resulta da vibração de deformação angular simétrica ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_{as}$ ) dos grupos alifáticos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente. A  $\delta_s$  de  $\text{CH}_3$  é conferida pela banda em 1377  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 722  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração de deformação angular fora do plano ( $\rho$ ) de olefinas  $[\text{CH}_2]_n$  ( $n \geq 4$ ). Além disso, como já foi dito, o espectro do óleo A tem bandas característico de FFA, devido à presença da banda em 1710  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à deformação do grupo carbonila (C=O) de ácido carboxílico e da banda em 939  $\text{cm}^{-1}$  devida à deformação angular fora do plano ( $\gamma$ ) de ligação O-H de ácido carboxílico [81,82].

#### **5.1.4. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)**

As curvas TGA e DTG dos óleos A, B e C são mostradas na Figura 17, na qual, podem-se observar dois estágios de perda de massa, compreendidas em uma faixa de temperatura de 160 a 290  $^{\circ}\text{C}$  e 350 a 490  $^{\circ}\text{C}$ . Estes estágios de perda de massa relativos aos óleos estão relacionados diretamente à degradação térmica de seus constituintes, ou seja, TAGs, DAGs, MAGs e FFA; segundo Garcia et al, a degradação de FFA ocorre na primeira faixa de temperatura e os TAGs entre 235 a 490  $^{\circ}\text{C}$  [83].

Conforme observado nas curvas TGA e DTG, o óleo A mostra-se menos termicamente estável. No primeiro estágio, a perda de massa do óleo A é maior quando comparado com os sinais da DTG dos óleos B e C (Tabela 8). Esta perda está diretamente associada a sua elevada acidez, ou seja, ao conteúdo de FFA; que pode ser verificado pela comparação da sua porcentagem de acidez 46,62% com a porcentagem da perda de massa 44,68%; assim como para os óleos B e C que apresentam 3,39% e 7,71% em acidez, respectivamente, ou seja, a perda de massa neste estágio é proporcional à acidez do óleo.

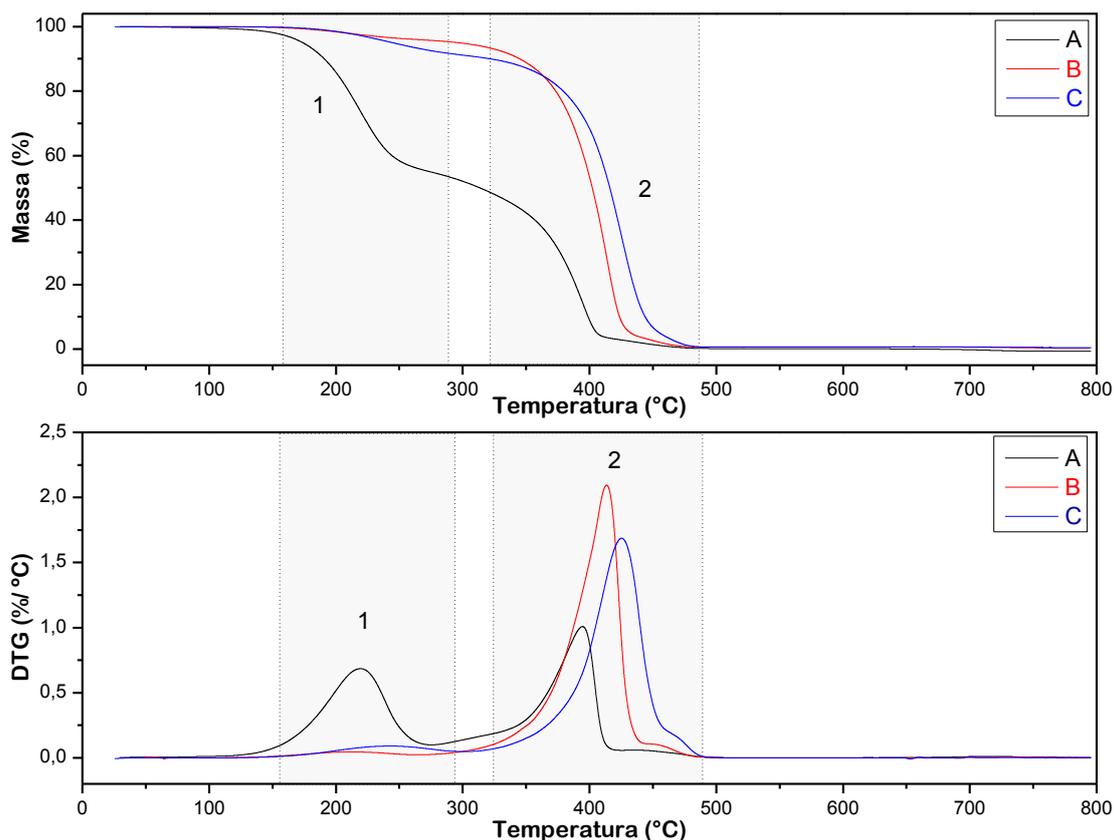


Figura 17: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em atmosfera de nitrogênio para os óleos A, B e C.

Tabela 8: Perdas de massa obtidas das curvas TGA dos óleos A, B e C.

Estágio	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)			Atribuição
		A	B	C	
1	160-290	44,68	3,85	8,53	FFA
2	350-490	52,96	95,47	91,37	TAG, DAG, MAG
Resíduo	-	2,36	0,68	0,91	Cinzas

No segundo estágio observa-se que o óleo A decompõe-se a uma temperatura menor que o óleo B, isso também é observado no primeiro estágio, possivelmente por ter maior quantidade de mono e di-glicerídeos. Pode-se também observar que o óleo C tem maior estabilidade que os outros óleos, provavelmente por ser formado de TAGs por ácidos graxos de cadeia longa, que lhe conferem uma maior estabilidade do que os óleos A e B. Ao final tem-se neste processo um resíduo maior para o óleo A, seguido por C e B.

Com base nas curvas TGA/DTG pode-se verificar que o óleo B, apresenta uma maior taxa de decomposição (2,08 %/°C) com perda de 95,47% da massa, obtendo-se um baixo teor residual ao final do processo, que pode ser atribuído ao seu melhor estado de conservação em relação às matérias-primas A e C.

## 5.2. Preparação e caracterização dos sabões para a pirólise

O rendimento em massa dos sabões preparados, segundo método do item 4.2.2, é apresentado na Tabela 9. Nota-se que os rendimentos após a secagem estão acima de 100%, possivelmente por estes conterem água e também sal utilizado no processo de separação. Observa-se que o maior rendimento foi obtido para o sabão de bário derivado do óleo A (ABa), seguido por os sabões de sódio.

*Tabela 9: Rendimento dos sabões de sódio, magnésio e bário derivados dos óleos A, B e C.*

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento (%)</b>
ANa	111,80
BNa	111,47
CNa	112,09
AMg	103,82
BMg	111,37
CMg	102,40
AKMg	110,57
BKMg	109,83
CKMg	104,27
ABa	117,07
BBa	104,26
CBa	102,61

### 5.2.1. Espectrometria no infravermelho médio (FT-IR)

Os espectros obtidos para os sabões de sódio, magnésio e bário derivados do óleo A são mostrados na Figura 18. Os espectros dos sabões derivados dos óleos B e C, encontram-se no apêndice 2 (Figura 36 e Figura 37 respectivamente), pelo fato de apresentarem um comportamento semelhante aos sabões derivados do óleo A.

Nota-se que os sabões de magnésio derivados do mesmo óleo, que foram saponificados com diferentes bases têm o mesmo perfil espectral, bem como os sabões obtidos a partir do óleo de alta e baixa acidez (óleos A e B), indicando que a base não exerce grande influência para a preparação do sabão, e nem a alta acidez do óleo.

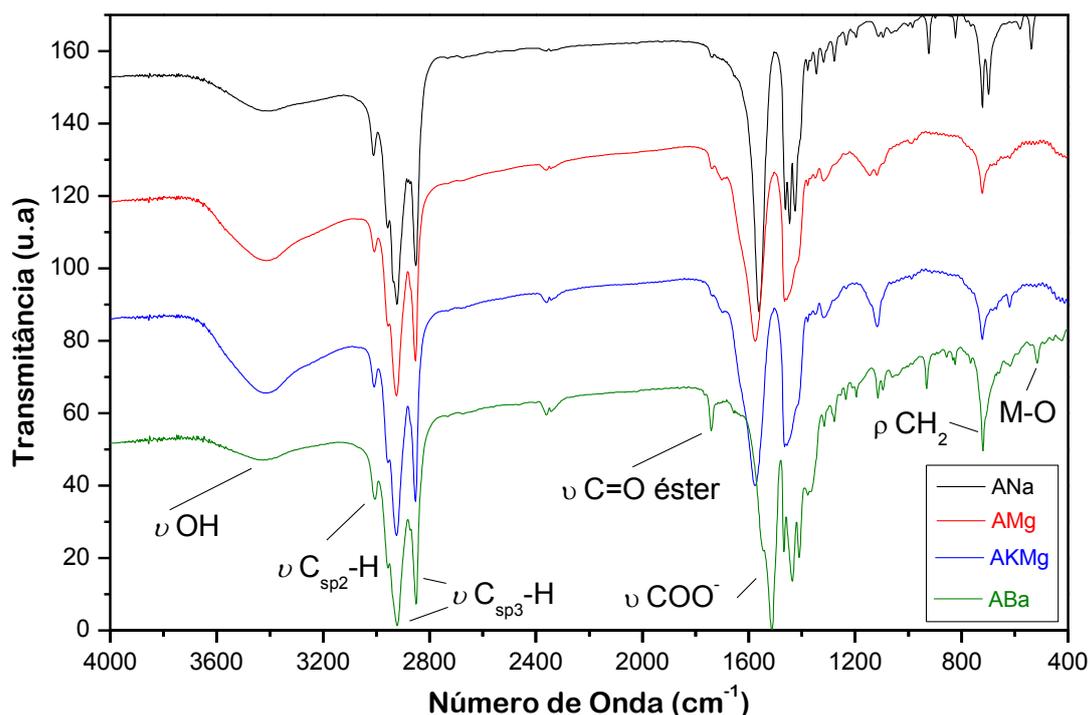


Figura 18: Espectros de infravermelho em célula de transmissão para os sabões ANa, AMg, AKMg e ABa em pastilha de KBr.

Conforme pode ser observado nos espectros, a ausência da banda em  $1743\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da carbonila do grupo éster, assim como as bandas em  $1235$ ,  $1160$  e  $1096\text{ cm}^{-1}$  do estiramento da ligação éster (C-O), indicam que não há a presença de TAGs. Porém, o aparecimento das bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ )  $1560$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e a vibração da interação metal-oxigênio indicam que houve a conversão dos TAGs nos sabões do correspondente metal.

Analisando os espectros em detalhe, a banda larga entre  $3700$  e  $3150\text{ cm}^{-1}$  é associada à vibração de estiramento da ligação O-H de água, o que corrobora

o fato de obter um maior rendimento nos sabões como foi discutido anteriormente. As bandas da região entre 3050 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  são as mesmas observadas nos espectros dos óleos, bem como, as bandas em 1377  $\text{cm}^{-1}$  e 722  $\text{cm}^{-1}$ , já que as cadeias alifáticas dos ácidos graxos não são modificadas na conversão para o sabão. A banda atribuída à ligação éster dos TAGs em 1743  $\text{cm}^{-1}$  só é observada no sabão de bário, apresentando uma fraca intensidade. A banda em torno de 1550  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e as referentes ao estiramento simétrico deste grupo, encontra-se na região de 1470-1370  $\text{cm}^{-1}$ , para o sódio e bário este estiramento apresenta-se em três bandas e para o magnésio em uma única banda. Entre 950 e 916  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas foram associadas com o estiramento de deformação angular do grupo  $\text{COO}^-$ . A intensidade da banda entre 670 e 400  $\text{cm}^{-1}$  é correspondente à interação do metal-oxigênio (M-O). Para os sabões de sódio ocorre em 539  $\text{cm}^{-1}$ , para os de bário em 517  $\text{cm}^{-1}$  e para os de magnésio em 617  $\text{cm}^{-1}$ , sendo mais intensa no sabão de magnésio obtido a partir de saponificação com KOH [84–86].

A diferença entre as frequências das bandas de estiramento assimétrico e simétrico ( $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$ ) do grupo  $\text{COO}^-$  têm sido amplamente utilizada na literatura para propor os modos de coordenação do metal com o este grupo [87,88]. Para os sabões de magnésio e bário esta diferença foi cerca de 100  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que para os sabões de sódio foi aproximadamente de 138  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo aos modos de coordenação (b) e (a) da Figura 19, respectivamente.

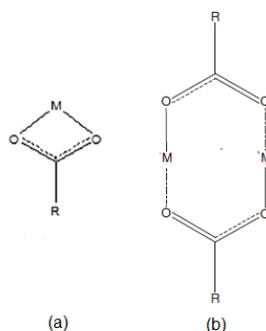


Figura 19: Modos de coordenação dos sabões de sódio (a), magnésio e bário (b).

Fonte: adaptado da referência [87]

### 5.2.2. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

A estabilidade térmica dos sabões pode se observar nas curvas de TGA e DTG (Figura 20 e apêndice 3), indicando que os sabões de sódio e bário são mais estáveis termicamente que os sabões de magnésio, porém todos os sabões possuem maior estabilidade do que o óleo de partida (Figura 17). Ao comparar as curvas dos sabões obtidos a partir dos óleos A e B, de baixa e alta acidez, percebe-se que o comportamento térmico de ambos é bastante semelhante.

Observando atentamente as curvas TGA/DTG, é possível identificar que os sabões apresentam uma perda de massa, entre 70 e 100 °C, associado à perda de água [89], seguido por uma perda de massa mais lenta até o estágio de maior decomposição da amostra. Os sabões de magnésio são menos estáveis termicamente, já que a maior decomposição começa a ocorrer à temperatura de 330 °C, enquanto que nos sabões de sódio e bário este evento começa a uma temperatura de 410 °C, fato esse que foi reportado por Foudan et. al [85] para sabões de magnésio. No entanto, nota-se que a temperatura final de decomposição é aproximadamente de 530 °C em todos sabões, obtendo-se um menor teor de resíduo nos sabões de magnésio.

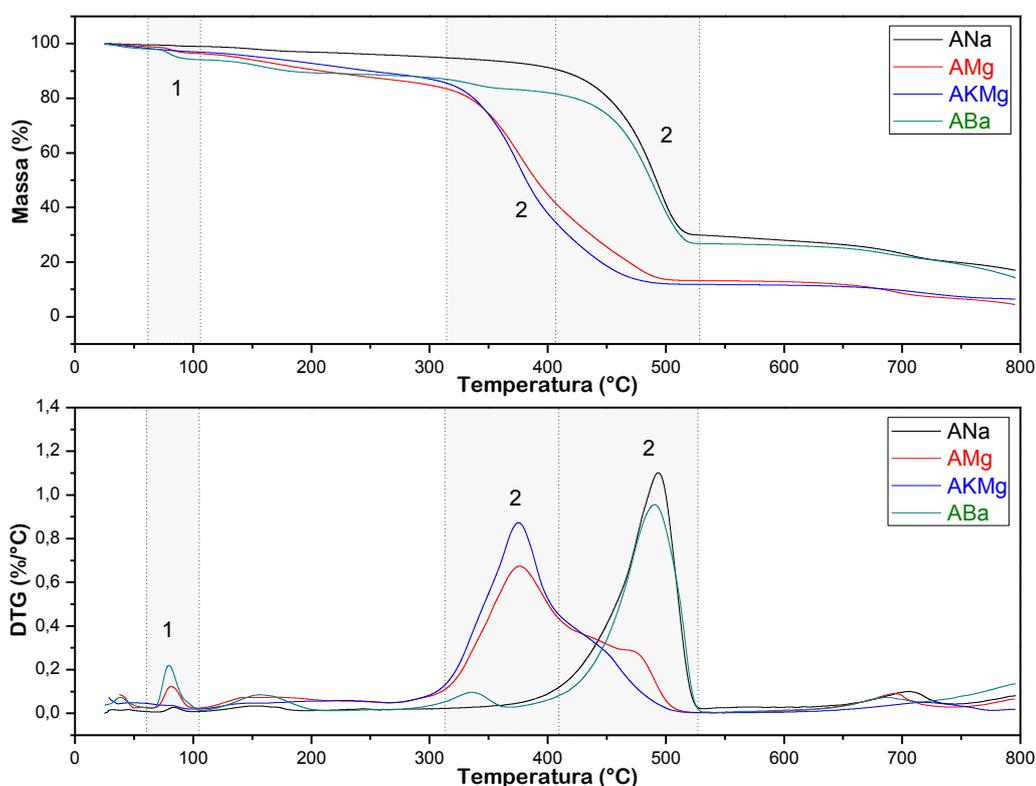


Figura 20: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em atmosfera de nitrogênio para os sabões ANa, AMg, AKMg e ABa.

Além disso, a maior perda de massa, relacionada ao maior sinal nas curvas DTG, está ligada à degradação dos sabões e é mostrada na Figura 20 e Tabela 10. Observa-se uma tendência ao aumento dessa perda para os sabões, em geral, exceto para os sabões de bário. De forma geral, podemos classificar as perdas na seguinte ordem crescente de perda, sabões de bário, sódio de magnésio. Nos sabões de magnésio, este sinal ocorre em uma taxa lenta de decomposição, em uma ampla faixa de temperatura, apresentando um ombro à direita, que foi mais pronunciada nos sabões de magnésio saponificados com hidróxido de sódio que nos de potássio. Já nos sabões de bário e de sódio esta degradação apresenta-se como um só sinal, sendo estes os sabões mais estáveis termicamente.

*Tabela 10: Perda de massa no estágio máximo de decomposição.*

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura do pico (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
ANa	493,55	63,92
BNa	496,72	70,94
CNa	498,52	71,45
AMg	376,01	73,53
BMg	375,18	77,54
CMg	371,71	85,47
AKMg	375,54	77,96
BKMg	375,17	79,40
CKMg	372,53	83,67
ABa	476,00	58,33
BBa	486,83	57,13
CBa	471,73	61,31

Esses resultados das curvas de TGA sugerem a temperatura que se obtêm a maior degradação das amostras. Esta é a temperatura em que se deve realizar a pirólise. Assim, com os resultados da TGA foram construídos os gráficos de conversão (X) em função da temperatura (°C) para determinar a melhor temperatura de degradação dos sabões (Figura 21 e apêndice 4). A Figura 21 apresenta este gráfico para os sabões derivados do óleo A.

A partir da Figura 21, pode-se observar que a 550 °C as amostras têm degradações acima de 85% (0,85), e assim selecionou-se esta temperatura para realizar as pirólises dos sabões deste óleo.

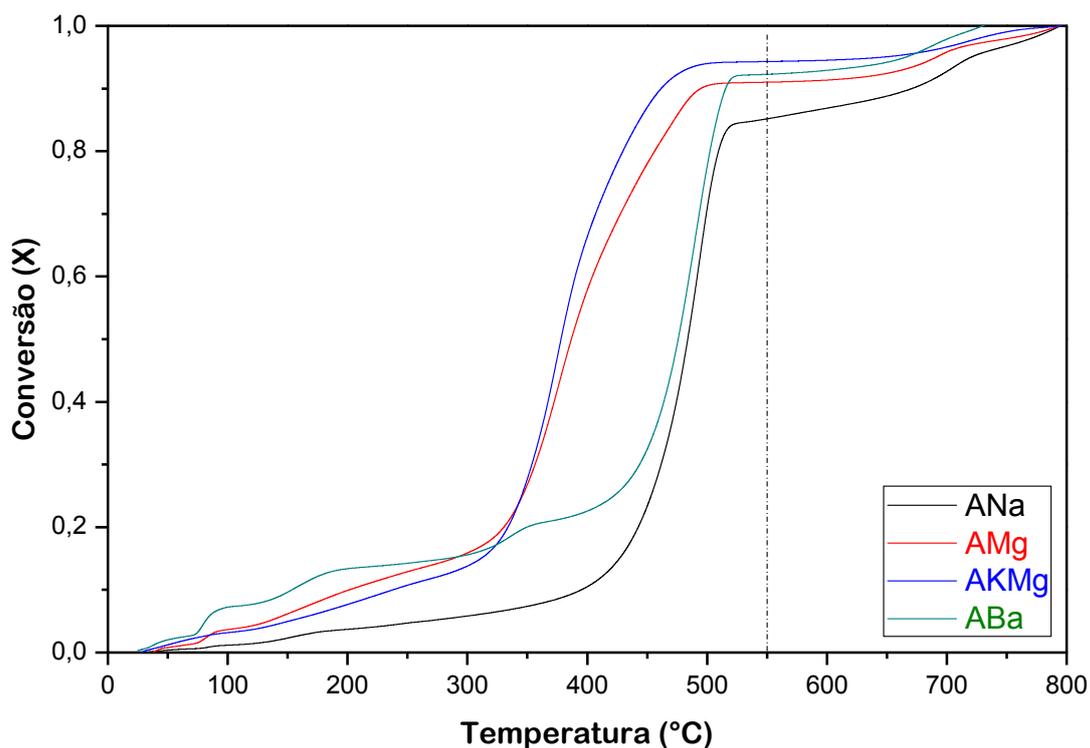


Figura 21: Grau de conversão dos sabões ANa, AMg, AKMg e ABa.

### 5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Embora os sabões sejam normalmente sólidos a temperatura ambiente, uma ou mais temperaturas de transição de fase podem ser observadas ao longo da estabilidade térmica até o início da decomposição [90], o que depende do metal e do comprimento da cadeia do carboxilato [87]. As curvas DSC obtidas para os 12 sabões são mostradas na *Figura 22* e suas temperaturas de transição podem ser vistas na Tabela 11, bem como o calor latente que é diretamente relacionado a área sob a curva.

Na faixa de temperatura de 48 a 78 °C o evento endotérmico dos sabões de magnésio e bário ( $M(\text{RCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) pode ser associado à saída de água, ou seja, à desidratação do sabão.

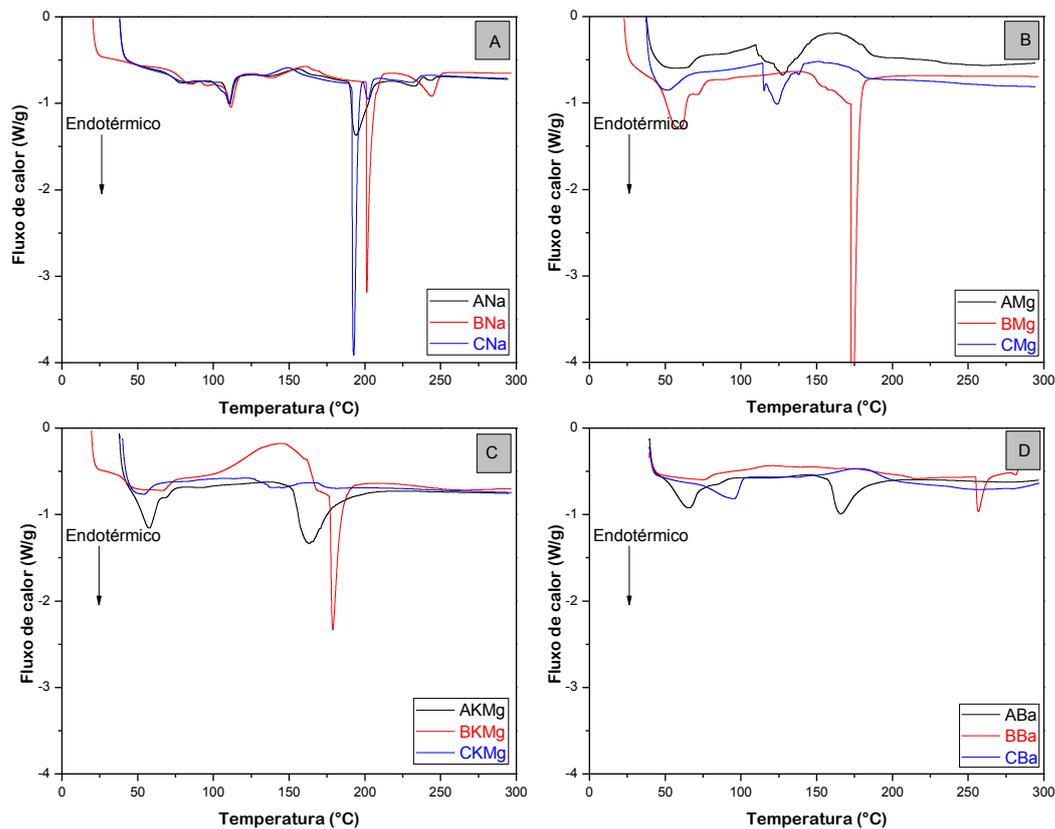


Figura 22: Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para ANa, BNa e CNa (A), AMg, BMg e CMg (B), AKMg, BKMg e CKMg (C) e ABa, BBa e CBa (D).

Tabela 11: Temperaturas e calor latente de transição de fase dos sabões de sódio, magnésio e bário.

Amostra	Temperatura do pico (°C)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Calor latente (J/g)	Perda de massa (%)
ANa	110,44	105,08	114,94	6,607	1,09
	194,13	188,99	207,11	34,18	2,12
BNa	111,60	104,28	118,66	10,10	2,02
	201,21	200,45	209,77	38,66	2,76
CNa	111,02	105,08	114,94	5,25	3,52
	192,63	190,06	198,05	55,02	3,29
AMg	127,41	110,14	143,71	39,01	5,49
	59,15	48,64	65,12	25,49	1,22
BMg	172,92	172,21	182,07	95,59	6,57
	123,79	114,40	136,78	29,79	1,59
CMg	123,79	114,40	136,78	29,79	1,59
	57,74	48,34	65,12	17,91	1,99
AKMg	163,22	151,70	193,52	67,56	4,82
	178,78	175,67	188,99	44,14	11,05
BKMg	178,78	175,67	188,99	44,14	11,05
	136,74	123,73	155,32	8,44	0,58
CKMg	136,74	123,73	155,32	8,44	0,58
	65,99	52,86	79,24	20,41	3,17
ABa	165,67	156,23	190,10	32,65	7,30
	256,73	254,80	265,98	10,83	7,79
BBa	256,73	254,80	265,98	10,83	7,79
	95,58	73,31	101,08	20,08	1,32
CBa	95,58	73,31	101,08	20,08	1,32

Ao se observar a *Figura 22*, pode-se perceber que as amostras apresentam vários eventos de transição de fase de caráter endotérmico, entretanto, os sabões CKMg e CBa não mostram sinais representativos. As amostras derivadas do óleo B, de melhor estado de conservação, são as que apresentaram sinais mais bem definidos ao se comparar com os sabões do óleo A. Aparece um sinal mais intenso em torno de 173 °C, para as amostras BKMg e BMg, porém o calor latente para o primeiro é aproximadamente o dobro do segundo. Com relação ao DSC dos sabões de sódio, observa-se que em torno de 200 °C ocorre uma transição de fase, que corresponde ao ponto de fusão destes sabões. Peter e Nelson reportaram valores semelhantes para alcanosatos de sódio [91]. Outra observação interessante é que a amostra CNa possui uma faixa de transição menor que as amostras de ANa e BNa que contém cadeias de menor comprimento.

### **5.3. Pirólise e Caracterização dos Produtos da pirólise**

A pirólise das amostras resultou em um produto constituído por três frações, uma sólida, uma líquida e outra gasosa. A fração líquida foi ainda separada em uma fração aquosa e uma orgânica (bio-óleo) por uma centrifugação. Os rendimentos em massa destes produtos estão representados na Tabela 19 (no apêndice 5) e podem ser visualizados na Figura 23. Como os experimentos foram realizados em triplicata, os resultados obtidos são apresentados pela média com seus respectivos desvios padrões. O rendimento em gases foi menor que o relatado por Silva [92] para sabões de sódio e potássio derivados do óleo de buriti, pirolisados a 480 °C. No entanto, o rendimento em líquido foi semelhante.

Conforme visto na análise de TGA, os sabões de bário foram os que apresentaram maior teor residual, seguido de sódio e de magnésio, o que pode ser confirmado pela Figura 20.

Em relação ao rendimento dos bio-óleos obtidos dos sabões derivados dos óleos A e B da mesma oleaginosa, de alta e baixa qualidade, respectivamente, o rendimento foi ligeiramente maior nas amostras derivadas do óleo de melhor

estado de conservação (óleo B), o que quer dizer que se podem utilizar matérias primas de menor custo com o fim de se obter rendimento semelhante.

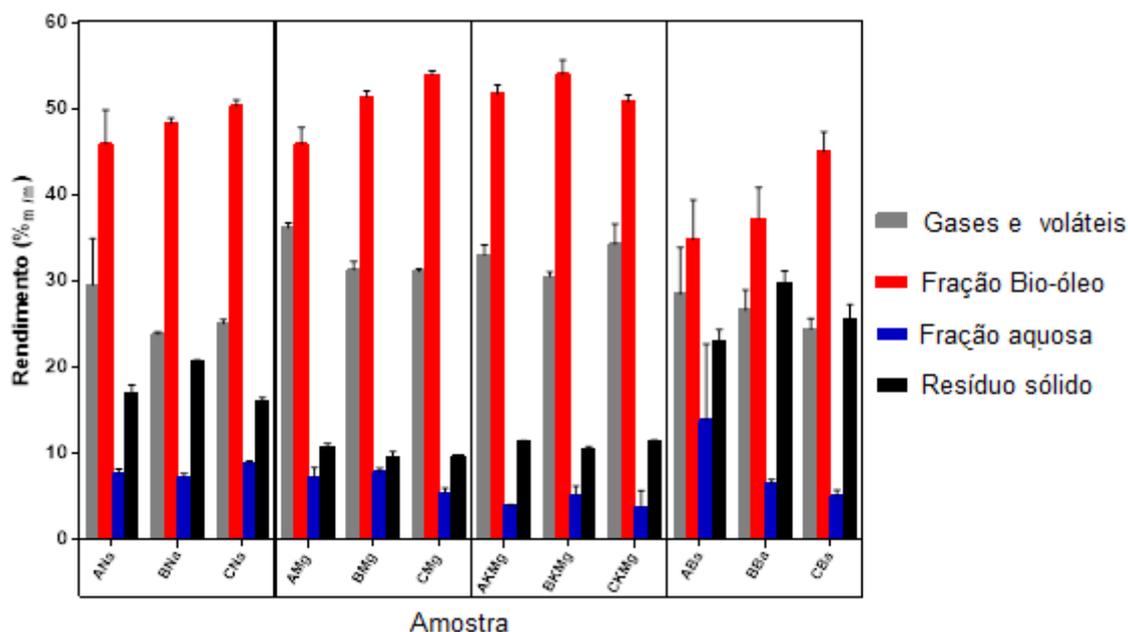


Figura 23: Rendimento dos produtos obtidos na pirólise dos sabões de sódio, magnésio e bário.

Avaliando o efeito da presença do metal nos sabões em termos de rendimento do bio-óleo, os sabões de magnésio são os que apresentam um maior rendimento, seguidos pelos de sódio, assim como menor teor residual. Nota-se ainda que o rendimento do bio-óleo obtido com sabão de bário é significativamente menor que os demais sabões, possivelmente por ter uma maior quantidade de água e teor residual.

O resíduo sólido foi analisado por XRD, cuja discussão está apresentada a seguir.

### 5.3.1. Difração de raios x (XRD)

Como se pode observar na Figura 24, nos resíduos dos sabões de sódio foram identificados os compostos carbonato de sódio e cloreto de sódio. O resíduo

sólido das pirólises dos sabões de bário foi principalmente constituído por carbonato de bário. O óxido de magnésio foi o composto majoritário identificado para os sabões de magnésio, além de outros compostos em menor proporção, com diferenças nos sabões obtidos por saponificação com hidróxido de sódio e de potássio, como pode ser visualizado na Tabela 12. Resultados parecidos foram obtidos por Foudan et al no seu estudo utilizando palmitato de bário e magnésio [85]. Torres et. al reportaram a decomposição térmica do valerato de bário na faixa de 375 a 440 °C, eles identificaram que o resíduo estava constituído por carbonato de bário [93].

*Tabela 12: Compostos identificados no resíduo sólido obtido das pirólises a 550 °C dos sabões de sódio, magnésio e bário.*

<b>Sabão de</b>	<b>Composto principal</b>	<b>Compostos minoritários</b>
Sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl
Bário	BaCO <sub>3</sub>	-
Magnésio (Saponificados com NaOH)	MgO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - MgSO <sub>4</sub> . MgCO <sub>3</sub> só para CMg
Magnésio (Saponificados com KOH)	MgO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . MgCO <sub>3</sub> só para CKMg

Com base nos resultados se pode dizer que os sabões pirolisados a 550 °C tem conversões para sólidos, segundo as equações químicas a seguir:



Nota-se que o carbonato de magnésio gerado, decompõe-se a oxido de magnésio a temperatura menor que os carbonatos de sódio e bário [94]. Por isso, o teor residual dos sabões de magnésio é menor quando comparado com os de sódio e bário. Portanto, a fração de gases dos produtos da pirólises dos sabões de magnésio aumenta como foi visto nos rendimentos dos produtos no item anterior.

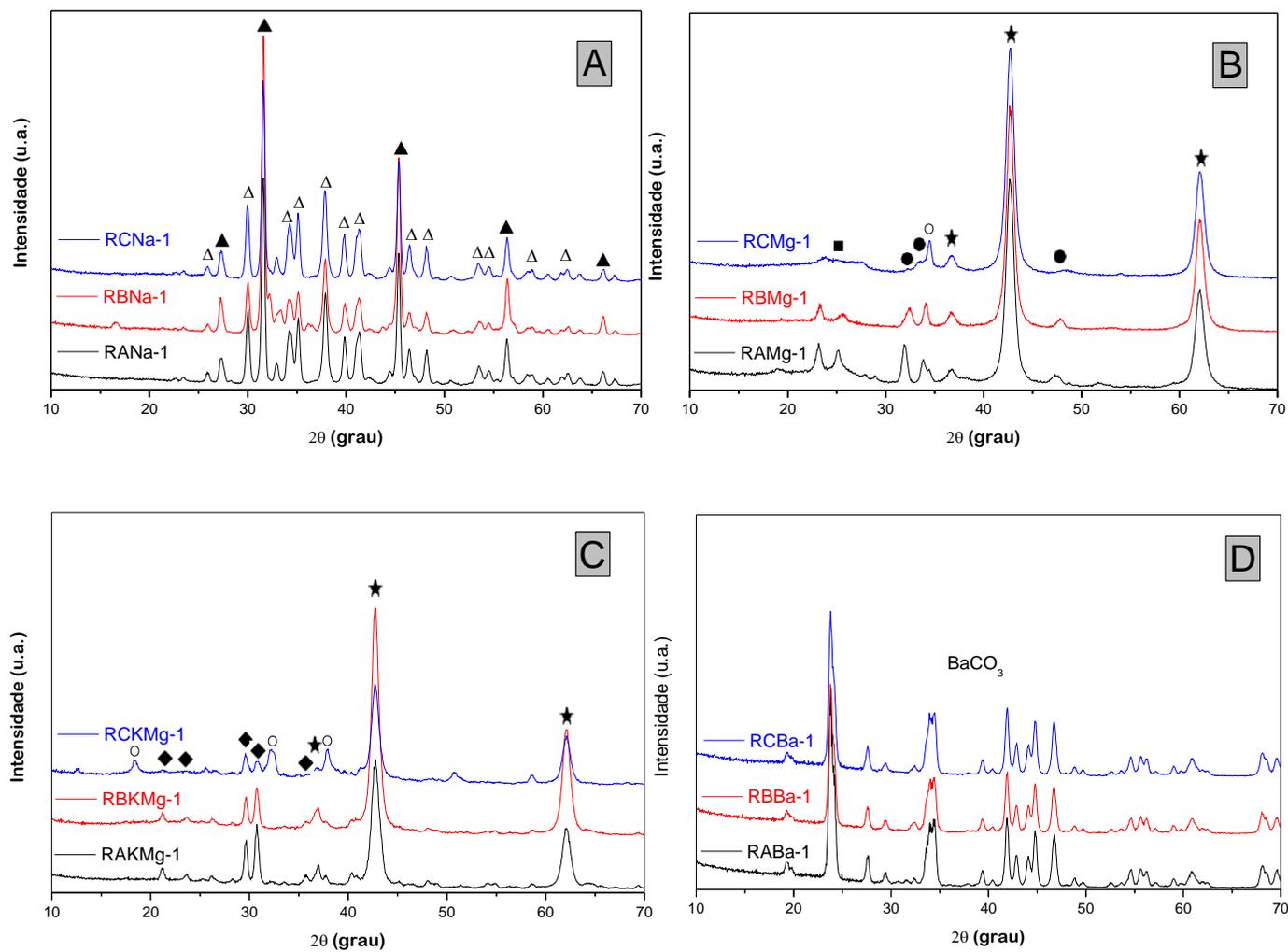


Figura 24: Difratogramas do resíduo sólido dos sabões de sódio (A), magnésio (B e C) e bário (D) pirolisados, onde: ( $\blacktriangle$ )  $\text{NaCl}$ , ( $\Delta$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{MgSO}_4$ , ( $\bullet$ )  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ( $\circ$ )  $\text{MgCO}_3$ , ( $\star$ )  $\text{MgO}$  e ( $\blacklozenge$ )  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Segundo estes resultados para os sabões de sódio além de carbonato de sódio, o resíduo sólido possui também cloreto de sódio, o que se pode associar aos resíduos do sal (NaCl), utilizado para separar o glicerol do sabão. O mesmo acontece na fração de sólido pirolisado dos sabões de magnésio, que contem sulfato de magnésio, de sódio ou potássio (Tabela 12), indicando que no momento de preparação dos sabões não foram totalmente removido os sais utilizados para a precipitação, bem como os formados no processo, já que estes sais não se decompõem à temperatura de 550 °C [94].

### 5.3.2. Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR)

Na Figura 25 e apêndice 6 estão apresentados os espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos da pirólise dos sabões de sódio, bário e magnésio. Verifica-se a ausência de bandas na região de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ , o que significa que os bio-óleos não contêm compostos com grupos OH, de álcool, fenol e ácido carboxílico. Já na região de 2800 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  aparecem quatro bandas, indicando a presença de hidrocarbonetos. As absorções correspondem ao estiramento assimétrico (2956  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_3$  e 2923  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_2$ ) e simétrico (2870  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_3$  e 2856  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_2$ ) de ligações C-H de hidrocarbonetos.

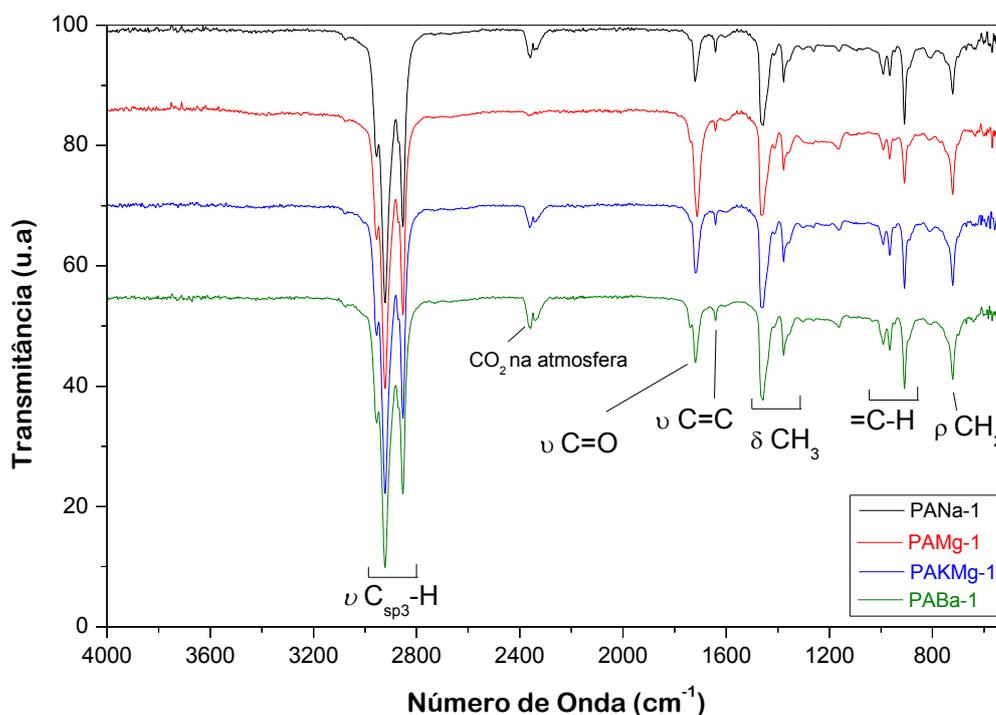


Figura 25: Espectros de infravermelho em célula ATR para os bio-óleos obtidos por pirólises das amostras ANa, AMg, AKMg e ABa.

A presença do grupo  $\text{CH}_3$  é conferida pelas bandas de deformação angular assimétrica em  $1458\text{ cm}^{-1}$  e simétrica em  $1377\text{ cm}^{-1}$ . A banda de deformação angular assimétrica de  $\text{CH}_3$  geralmente se sobrepõe à deformação angular simétrica de  $\text{CH}_2$ , por o que só se pode ver uma banda. A deformação angular assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  de cadeia longa é conferida pela banda em  $720\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , indica a presença de insaturações nas cadeias alifáticas, assim como as bandas em  $994$ ,  $965$ ,  $908$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  de deformação angular no plano e fora do plano da ligação  $=\text{C}-\text{H}$  [81,82].

Observe-se também que as bandas de baixa intensidade em  $1263$  e  $1166\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao estiramento de grupo éster, bem como a banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  do estiramento da carbonila, indicam que os bio-óleos possuem pequenas quantidades destes compostos. No entanto, a banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  também é atribuída ao estiramento da carbonila de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. A amostra AMg tem maior intensidade da banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que contém maior quantidade de cetonas.

Esta análise mostrou ser rápida para a identificação dos principais compostos dos bio-óleos, contituídos por hidrocarbonetos, cetonas e ésteres alifáticos.

### **5.3.3. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)**

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os cromatogramas dos bio-óleos dos sabões de sódio, magnésio e bário derivados dos óleos A, B e C, respectivamente. As replicatas têm perfis similares pelo que só foi mostrada a primeira replicata. A identificação e semi-quantificação dos principais picos de hidrocarbonetos está apresentada nas Tabelas 13 à 15 e dos compostos oxigenados nas Tabelas 16 e 17. Os compostos identificados foram em torno de 100 picos para todos os bio-óleos. Estes constituem uma mistura de compostos, tais como, alcanos, alcenos, alcinos, alcadienos, cicloalcanos, cicloalcenos e em menor quantidade, compostos oxigenados.

Ao comparar os cromatogramas dos sabões derivados do mesmo óleo, observa-se que estes não diferiram muito em relação ao seu perfil cromatográfico havendo diferenças somente com relação às intensidade dos picos ao longo do cromatogramas. Os bio-óleos derivados dos sabões A e B apresentam picos representativos, correspondentes a hidrocarbonetos até C17, enquanto o perfil dos bio-óleos C, possuem hidrocarbonetos com até C21. Isto, deve-se à degradação dos sabões derivados dos principais ácidos graxos dos óleos A-B e C, ácido oleico e erúxico, respectivamente, o que já foi evidenciado por outros autores em sabões de sódio [10,12,22]. Nas Tabelas 13, 14 e 15 verifica-se que os bio-óleos são constituídos em sua maioria por hidrocarbonetos, em geral, cerca de 78%, sendo os 1-alcenos e alcanos os principais compostos. Para os compostos oxigenados, as cetonas foram as mais representativas, como pode ser observado nas Tabelas 16 e 17. Os compostos oxigenados estão mais presentes nas amostras PABa e PAMg. A decomposição de sal de metal do ácido graxo para a formação de cetonas alifáticas já foram reportadas [90]. Observa-se na Tabela 16 que para os sabões derivados dos óleos da macaúba, a cetona majoritária é a 2-heptadecanona (metil hexadecanona) com percentagens acima de 3%. Nos sabões de cálcio da polpa da macaúba foram obtidos resultados semelhantes [21]. Enquanto para os derivados do óleo de crambe (Tabela 17) as cetonas identificadas não excedem mais do que 1%, sendo os ésteres e álcoois os compostos mais representativos no total de compostos oxigenados identificados.

A principal diferença entre os bio-óleos (Figura 26 e Tabela 16) está na presença do pico em 104,44 min (9-octadecenoato de etila ou éster de ácido oleico), em especial, no bio-óleo PABa (5,28%). Isto é uma evidência de que o processo pirolítico não conseguiu ser completo nesta amostra, demonstrando que não houve craqueamento deste composto, que é um derivado do ácido oleico, um dos compostos majoritários dos TAGs do óleo da polpa da macaúba. Por outro lado, pode-se também evidenciar que este sabão apresentou menor conversão e maior percentagem de umidade, como foi discutido nos itens anteriores. Para os bio-óleos derivados do óleo B, este composto apresenta valores abaixo de 2% (Tabela 16). Já para os bio-óleos

derivados dos sabões do óleo C, 13-docosenoato de etila, derivado do ácido erúxico (principal ácido graxo do óleo C), os valores são bem menores (abaixo de 1%). Este composto não foi identificado na amostra CKMg como pode ser confirmado na Tabela 17.

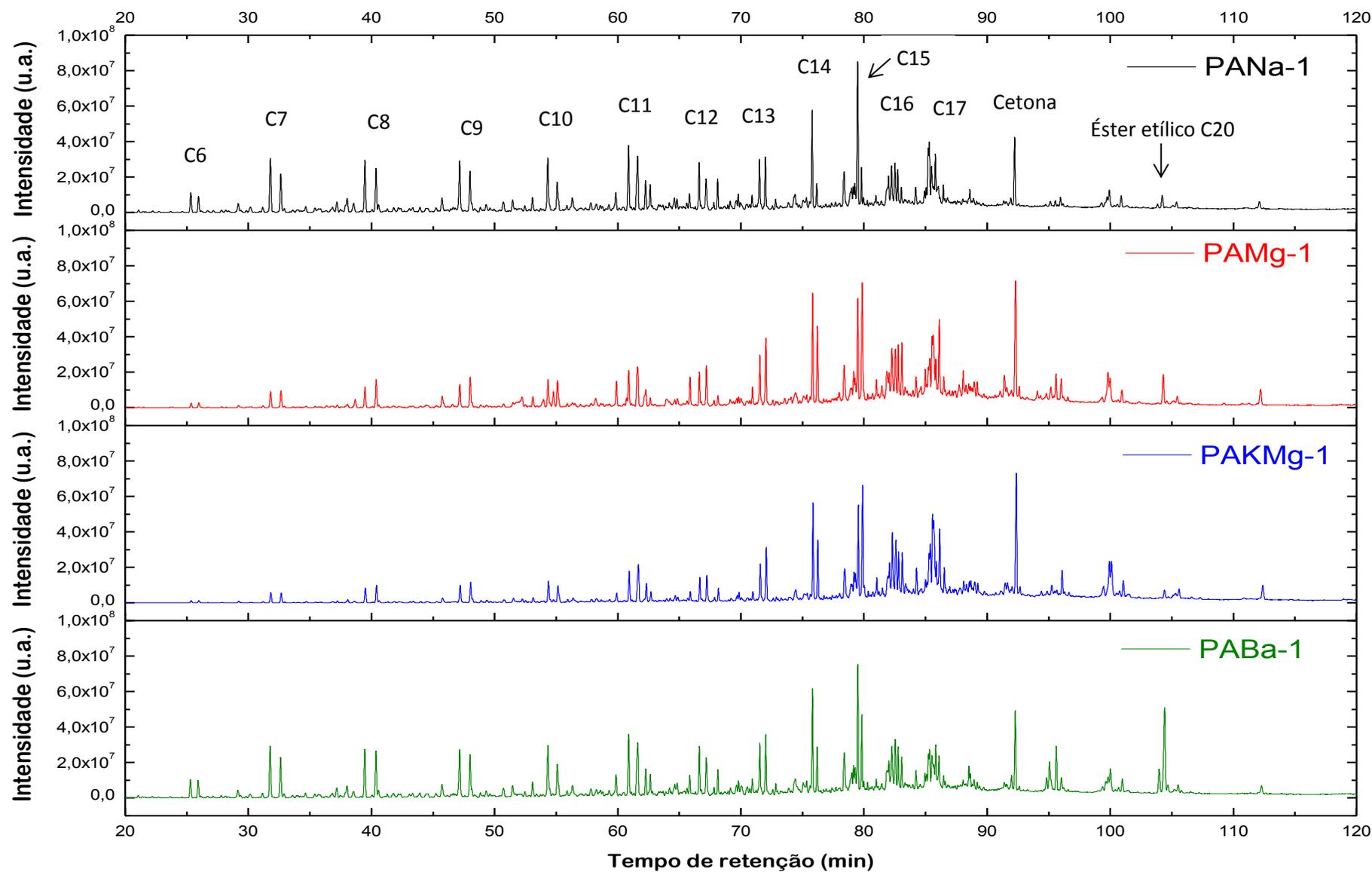


Figura 26: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PANA, PAMg, PAKMg e PABa.

Tabela 13: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras ANa, AMg, AKMg e ABa.

#	Nome do composto	Formula	Tempo de retenção	Classe	% Área relativa do pico (%média ± S)			
					ANa	AMg	AKMg	ABa
1	1-Hexeno	C6H12	25.329	Alceno	0,99 ± 0,13	0,17 ± 0,04	0,13 ± 0,01	0,58 ± 0,30
2	<i>n</i> -Hexano	C6H14	25.952	Alcano	0,75 ± 0,10	0,21 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,53 ± 0,24
3	1-Hepteno	C7H14	31.797	Alceno	2,61 ± 0,39	0,76 ± 0,08	0,58 ± 0,04	1,86 ± 0,83
4	<i>n</i> -Heptano	C7H16	32.642	Alcano	1,83 ± 0,33	0,80 ± 0,06	0,57 ± 0,03	1,46 ± 0,59
5	1-Octeno	C8H16	39.489	Alceno	2,45 ± 0,45	1,01 ± 0,09	0,84 ± 0,05	1,88 ± 0,76
6	<i>n</i> -Octano	C8H18	40.389	Alcano	2,05 ± 0,36	1,31 ± 0,08	1,04 ± 0,08	1,81 ± 0,53
7	1-Noneno	C9H18	47.182	Alceno	2,40 ± 0,44	1,09 ± 0,12	1,01 ± 0,11	2,04 ± 0,61
8	<i>n</i> -Nonano	C9H20	48.026	Alcano	1,86 ± 0,32	1,43 ± 0,04	1,26 ± 0,10	1,73 ± 0,32
9	1-Deceno	C10H20	54.350	Alceno	2,64 ± 0,40	1,28 ± 0,13	1,23 ± 0,10	2,21 ± 0,47
10	<i>n</i> -Decano	C10H22	55.111	Alcano	1,58 ± 0,24	1,41 ± 0,05	1,23 ± 0,13	1,52 ± 0,17
11	1-Undeceno	C11H22	60.907	Alceno	3,23 ± 0,26	1,59 ± 0,13	1,67 ± 0,12	2,62 ± 0,41
12	2-Undeceno	C11H22	61.647	Alceno	3,29 ± 0,22	2,57 ± 0,08	2,90 ± 0,17	3,09 ± 0,16
13	3-Undeceno	C11H22	62.296	Alceno	1,23 ± 0,10	0,72 ± 0,07	0,82 ± 0,05	1,02 ± 0,22
14	1,3-Nonadieno	C9H16	62.673	Alcadieno	0,99 ± 0,13	0,29 ± 0,04	0,40 ± 0,05	0,83 ± 0,40
15	1-Dodeceno	C12H24	66.639	Alceno	2,11 ± 0,08	1,34 ± 0,10	1,20 ± 0,07	1,75 ± 0,18
16	<i>n</i> -Dodecano	C12H26	67.205	Alcano	1,76 ± 0,11	1,74 ± 0,09	1,66 ± 0,17	1,70 ± 0,20
17	1,8-Dodecadieno	C12H22	68.149	Alcadieno	1,13 ± 0,12	0,43 ± 0,05	0,54 ± 0,03	0,85 ± 0,40
18	1-Trideceno	C13H26	71.544	Alceno	2,48 ± 0,08	1,94 ± 0,16	1,86 ± 0,18	1,94 ± 0,21
19	<i>n</i> -Tridecano	C13H28	72.022	Alcano	2,33 ± 0,22	2,65 ± 0,17	2,55 ± 0,28	2,14 ± 0,23
20	1-Tetradeceno	C14H28	75.825	Alceno	4,45 ± 0,32	4,21 ± 0,10	4,42 ± 0,13	4,16 ± 0,59
21	<i>n</i> -Tetradecano	C14H30	76.194	Alcano	1,08 ± 0,14	2,75 ± 0,13	2,80 ± 0,37	1,44 ± 0,53
22	3-Undecilciclopenteno	C16H30	78.415	Cicloalceno	2,48 ± 0,22	2,07 ± 0,05	2,38 ± 0,28	2,09 ± 0,13
23	Não identificado	C14	78.933	Alcadieno	0,82 ± 0,08	0,80 ± 0,03	1,11 ± 0,16	0,52 ± 0,21
24	1-Pentadeceno	C15H30	79.289	Alceno	1,18 ± 0,10	0,92 ± 0,02	1,37 ± 0,13	0,92 ± 0,06
25	3-Hexadeceno	C16H32	79.508	Alceno	7,25 ± 0,68	3,87 ± 0,11	4,27 ± 0,15	5,35 ± 0,78
26	<i>n</i> -Pentadecano	C15H30	79.822	Alcano	1,91 ± 0,32	5,51 ± 0,41	6,12 ± 0,54	3,10 ± 1,56
27	Nonilciclohexano	C15H30	82.030	Cicloalceno	1,39 ± 0,16	1,13 ± 0,03	1,79 ± 0,10	1,16 ± 0,13
28	Cíclododeceno	C14H26	82.265	Cicloalceno	2,38 ± 0,23	2,80 ± 0,07	4,01 ± 0,04	2,57 ± 0,09
29	1-Octadeceno	C18H34	82.537	Alceno	2,52 ± 0,36	2,79 ± 0,03	3,72 ± 0,26	2,78 ± 0,46
30	1-Hexadeceno	C16H32	82.775	Alceno	1,80 ± 0,28	2,24 ± 0,01	2,24 ± 0,18	1,88 ± 0,54
31	<i>n</i> -Hexadecano	C16H34	83.068	Alcano	0,94 ± 0,24	2,13 ± 0,14	2,54 ± 0,43	1,29 ± 0,71
32	1-decylciclohexene	C16H30	84.226	Cicloalceno	0,95 ± 0,14	1,07 ± 0,04	1,68 ± 0,21	0,83 ± 0,16
33	1,13-Tetradecadieno	C14H26	85.246	Alcadieno	2,40 ± 0,29	1,28 ± 0,07	2,13 ± 0,06	1,45 ± 0,23
34	8-Heptadeceno	C17H34	85.517	Alceno	2,31 ± 0,25	2,30 ± 0,07	3,58 ± 0,05	1,57 ± 0,31
35	3-Heptadeceno	C17H34	85.625	Alceno	0,81 ± 0,15	3,67 ± 0,15	4,76 ± 0,50	0,78 ± 0,27
36	1-Heptadeceno	C17H34	85.832	Alceno	2,42 ± 0,31	1,50 ± 0,04	1,61 ± 0,09	1,96 ± 0,64
37	<i>n</i> -Heptadecano	C17H36	86.096	Alcano	1,29 ± 0,24	3,70 ± 0,06	3,84 ± 0,49	1,78 ± 0,63
38	Undecilciclohexano	C17H34	88.535	Cicloalceno	0,46 ± 0,22	0,63 ± 0,05	0,72 ± 0,18	1,01 ± 0,27
39	9-Nonadeceno	C19H38	91.982	Alceno	0,36 ± 0,05	0,42 ± 0,02	0,47 ± 0,05	0,62 ± 0,15
40	<i>n</i> -Nonadecano	C19H40	92.612	Alcano	0,12 ± 0,07	0,52 ± 0,05	0,49 ± 0,07	-
Total					77,02	69,07	77,69	68,80

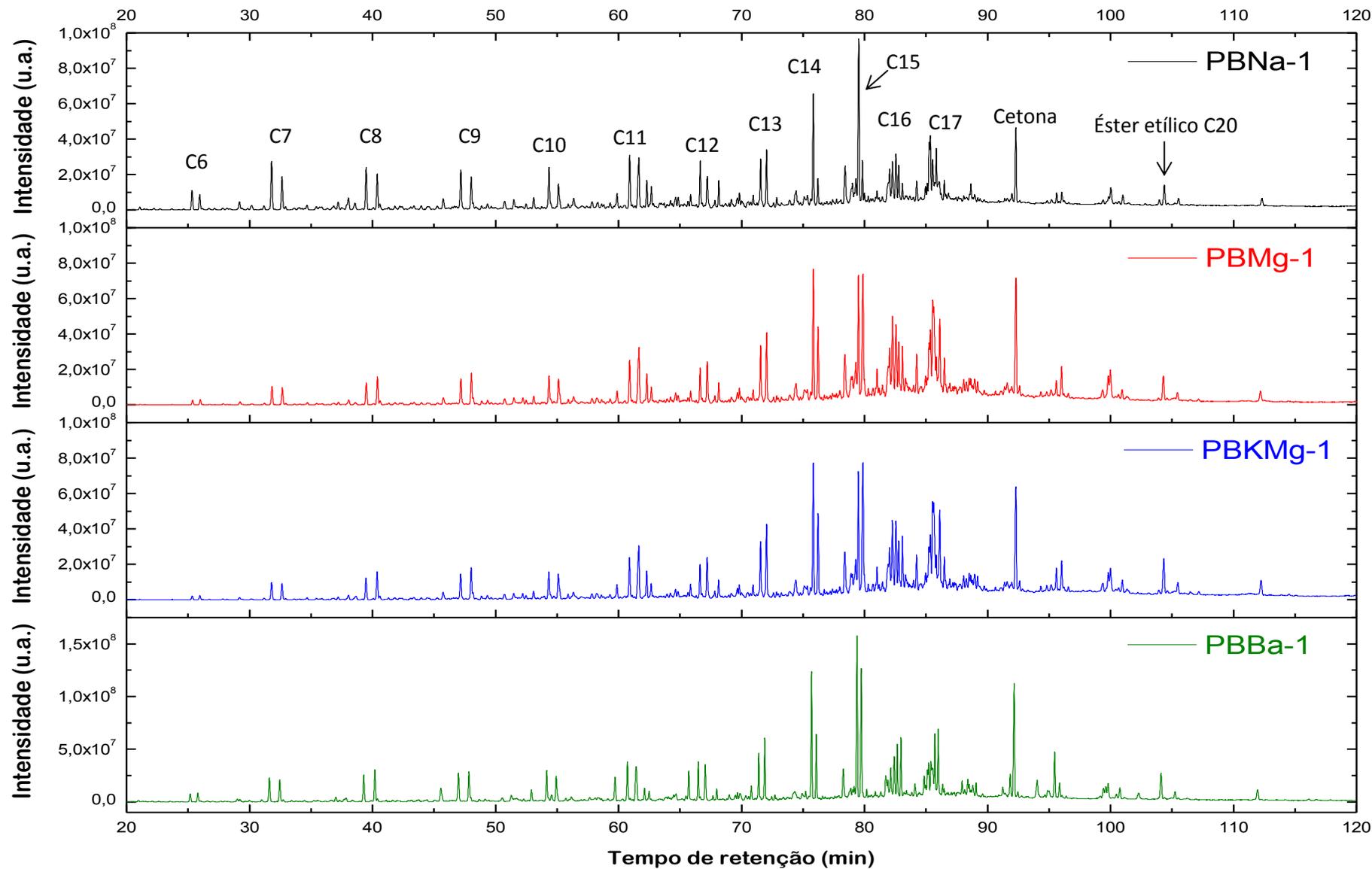


Figura 27: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PBNa, PBMg, PBKMg e PBBa.

Tabela 14: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras BNa, BMg, BKMg e BBa.

#	Nome do composto	Formula	Tempo de retenção	Classe	% Área relativa do pico (%média ± S)			
					BNa	BMg	BKMg	BBa
1	1-Hexeno	C6H12	25.329	Alceno	1,13 ± 0,06	0,17 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,51 ± 0,10
2	<i>n</i> -Hexano	C6H14	25.952	Alcano	0,84 ± 0,05	0,19 ± 0,02	0,12 ± 0,04	0,50 ± 0,09
3	1-Hepteno	C7H14	31.797	Alceno	2,74 ± 0,08	0,79 ± 0,05	0,56 ± 0,15	1,46 ± 0,26
4	<i>n</i> -Heptano	C7H16	32.642	Alcano	1,93 ± 0,07	0,71 ± 0,03	0,54 ± 0,13	1,32 ± 0,21
5	1-Octeno	C8H16	39.489	Alceno	2,41 ± 0,09	0,94 ± 0,03	0,82 ± 0,10	1,64 ± 0,29
6	<i>n</i> -Octano	C8H18	40.389	Alcano	2,01 ± 0,10	1,11 ± 0,05	1,02 ± 0,15	1,86 ± 0,27
7	1-Noneno	C9H18	47.182	Alceno	2,26 ± 0,09	1,09 ± 0,02	1,01 ± 0,09	1,82 ± 0,34
8	<i>n</i> -Nonano	C9H20	48.026	Alcano	1,77 ± 0,08	1,21 ± 0,07	1,24 ± 0,12	1,75 ± 0,23
9	1-Deceno	C10H20	54.350	Alceno	2,42 ± 0,05	1,14 ± 0,00	1,07 ± 0,06	1,95 ± 0,35
10	<i>n</i> -Decano	C10H22	55.111	Alcano	1,52 ± 0,05	1,12 ± 0,09	1,18 ± 0,11	1,70 ± 0,23
11	1-Undeceno	C11H22	60.907	Alceno	2,81 ± 0,05	1,69 ± 0,02	1,54 ± 0,11	2,13 ± 0,36
12	2-Undeceno	C11H22	61.647	Alceno	3,31 ± 0,07	2,75 ± 0,09	2,62 ± 0,19	2,70 ± 0,33
13	3-Undeceno	C11H22	62.296	Alceno	1,28 ± 0,04	1,02 ± 0,06	0,85 ± 0,07	0,60 ± 0,07
14	1,3-Nonadieno	C9H16	62.673	Alcadieno	0,96 ± 0,03	0,51 ± 0,08	0,37 ± 0,04	0,46 ± 0,17
15	1-Dodeceno	C12H24	66.639	Alceno	2,11 ± 0,04	1,18 ± 0,03	1,16 ± 0,08	1,88 ± 0,30
16	<i>n</i> -Dodecano	C12H26	67.205	Alcano	1,78 ± 0,03	1,59 ± 0,12	1,67 ± 0,16	2,06 ± 0,26
17	1,8-Dodecadieno	C12H22	68.149	Alcadieno	1,05 ± 0,04	0,60 ± 0,04	0,52 ± 0,02	0,47 ± 0,07
18	1-Trideceno	C13H26	71.544	Alceno	2,39 ± 0,04	2,06 ± 0,10	2,04 ± 0,19	2,20 ± 0,44
19	<i>n</i> -Tridecano	C13H28	72.022	Alcano	2,40 ± 0,02	2,30 ± 0,13	2,60 ± 0,21	2,86 ± 0,39
20	1-Tetradeceno	C14H28	75.825	Alceno	4,90 ± 0,07	4,69 ± 0,10	4,64 ± 0,20	5,66 ± 0,41
21	<i>n</i> -Tetradecano	C14H30	76.194	Alcano	1,00 ± 0,03	2,27 ± 0,23	2,89 ± 0,28	2,71 ± 0,31
22	3-Undecilciclopenteno	C16H30	78.415	Cicloalceno	2,43 ± 0,02	2,41 ± 0,16	2,33 ± 0,13	1,83 ± 0,09
23	Não identificado	C14	78.933	Alcadieno	0,87 ± 0,01	1,08 ± 0,06	1,14 ± 0,04	0,38 ± 0,03
24	1-Pentadeceno	C15H30	79.289	Alceno	1,25 ± 0,03	2,03 ± 0,10	2,00 ± 0,08	0,56 ± 0,03
25	3-Hexadeceno	C16H32	79.508	Alceno	8,05 ± 0,18	4,39 ± 0,05	4,37 ± 0,04	7,31 ± 0,15
26	<i>n</i> -Pentadecano	C15H30	79.822	Alcano	1,76 ± 0,09	5,41 ± 0,20	6,20 ± 0,47	5,98 ± 0,16
27	Nonilciclohexano	C15H30	82.030	Cicloalcano	1,43 ± 0,02	1,81 ± 0,04	1,69 ± 0,09	0,75 ± 0,04
28	Ciclododeceno	C14H26	82.265	Cicloalceno	2,30 ± 0,04	3,78 ± 0,07	3,47 ± 0,21	1,64 ± 0,07
29	1-Octadeceno	C18H34	82.537	Alceno	2,55 ± 0,04	3,25 ± 0,06	3,35 ± 0,05	2,25 ± 0,18
30	1-Hexadeceno	C16H32	82.775	Alceno	1,71 ± 0,03	2,12 ± 0,11	2,09 ± 0,21	1,96 ± 0,35
31	<i>n</i> -Hexadecano	C16H34	83.068	Alcano	0,87 ± 0,03	1,85 ± 0,14	2,29 ± 0,14	2,11 ± 0,42
32	1-decylcyclohexene	C16H30	84.226	Cicloalceno	0,98 ± 0,02	1,63 ± 0,05	1,56 ± 0,09	0,61 ± 0,14
33	1,13-Tetradecadieno	C14H26	85.246	Alcadieno	2,45 ± 0,04	2,07 ± 0,09	1,90 ± 0,26	1,06 ± 0,18
34	8-Heptadeceno	C17H34	85.517	Alceno	2,30 ± 0,06	3,48 ± 0,20	3,24 ± 0,16	1,31 ± 0,20
35	3-Heptadeceno	C17H34	85.625	Alceno	0,67 ± 0,02	3,89 ± 0,13	4,04 ± 0,17	1,11 ± 0,15
36	1-Heptadeceno	C17H34	85.832	Alceno	2,28 ± 0,06	1,32 ± 0,06	1,35 ± 0,07	2,19 ± 0,80
37	<i>n</i> -Heptadecano	C17H36	86.096	Alcano	1,15 ± 0,06	3,27 ± 0,32	3,41 ± 0,05	2,47 ± 0,94
38	Undecilciclohexano	C17H34	88.535	Cicloalcano	0,48 ± 0,23	0,54 ± 0,02	0,68 ± 0,06	0,67 ± 0,14
39	9-Nonadeceno	C19H38	91.982	Alceno	0,37 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,44 ± 0,02	1,00 ± 0,20
40	<i>n</i> -Nonadecano	C19H40	92.612	Alcano	0,10 ± 0,05	0,41 ± 0,04	0,45 ± 0,04	-
Total					77,04	74,31	74,59	73,42

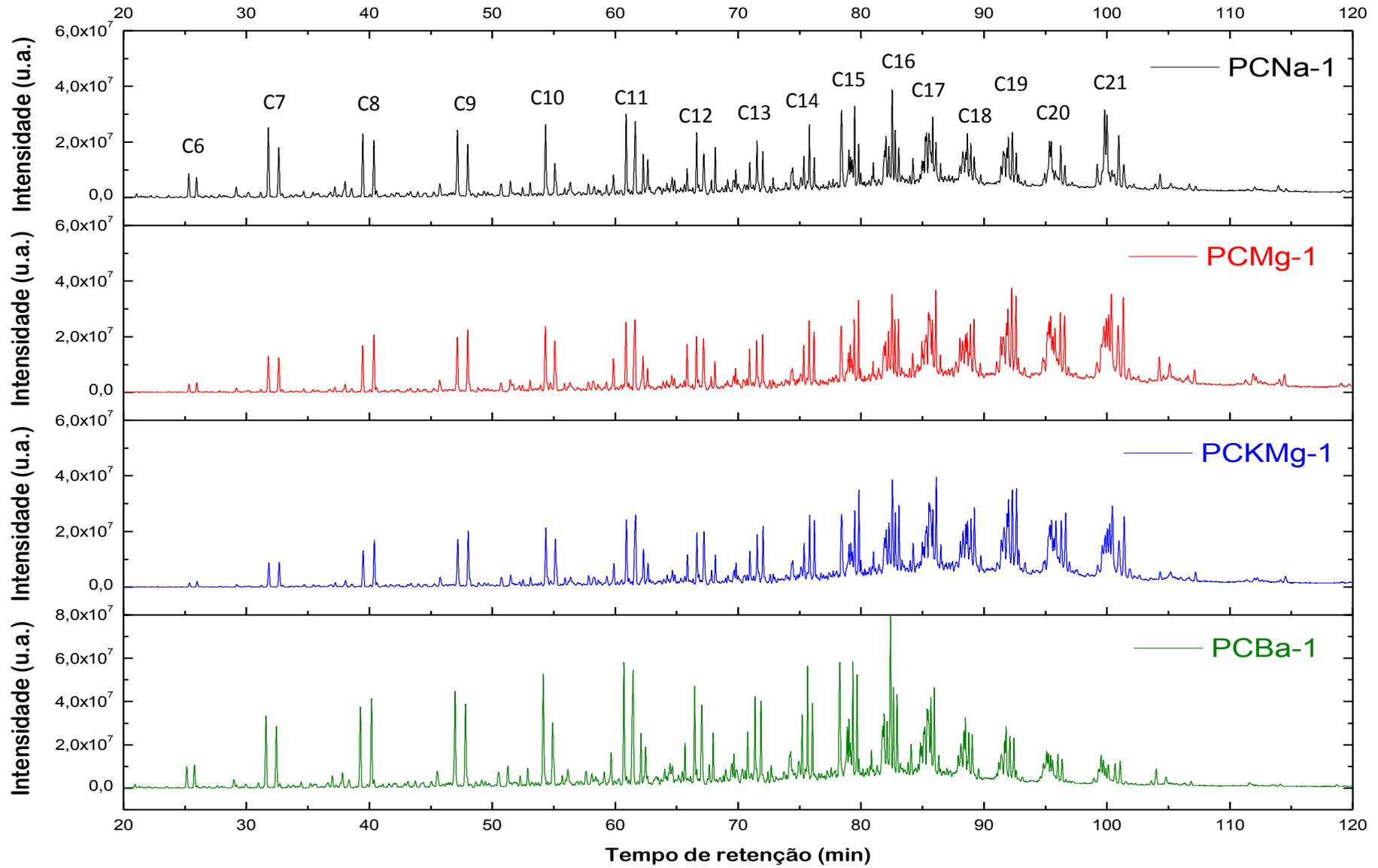


Figura 28: Cromatograma Total de Íons dos bio-óleos PBNa, PBMg, PBKMg e PBBa.

Tabela 15: Principais hidrocarbonetos identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa.

#	Nome do composto	Formula	Tempo de retenção	Classe	% Área relativa do pico (%média ± S)			
					CNa	CMg	CKMg	CBa
1	1-Hexeno	C6H12	25.332	Alceno	0,96 ± 0,17	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,08	0,51 ± 0,13
2	n-Hexano	C6H14	25.953	Alcano	0,76 ± 0,13	0,20 ± 0,02	0,19 ± 0,07	0,47 ± 0,12
3	1-Hepteno	C7H14	31.783	Alceno	2,76 ± 0,45	0,86 ± 0,06	0,84 ± 0,19	1,60 ± 0,23
4	n-Heptano	C7H16	32.629	Alcano	1,99 ± 0,35	0,84 ± 0,06	0,82 ± 0,16	1,31 ± 0,21
5	1-Octeno	C8H16	39.460	Alceno	2,49 ± 0,40	1,12 ± 0,07	1,13 ± 0,14	1,81 ± 0,13
6	n-Octano	C8H18	40.368	Alcano	2,17 ± 0,33	1,38 ± 0,11	1,39 ± 0,17	1,97 ± 0,15
7	1-Noneno	C9H18	47.150	Alceno	2,56 ± 0,34	1,34 ± 0,08	1,39 ± 0,10	2,29 ± 0,28
8	n-Nonano	C9H20	48.005	Alcano	1,85 ± 0,22	1,51 ± 0,08	1,58 ± 0,08	1,95 ± 0,13
9	1-Deceno	C10H20	54.319	Alceno	2,66 ± 0,27	1,63 ± 0,08	1,72 ± 0,07	2,57 ± 0,35
10	n-Decano	C10H22	55.090	Alcano	1,34 ± 0,13	1,42 ± 0,08	1,49 ± 0,06	1,65 ± 0,21
11	1-Undeceno	C11H22	60.870	Alceno	2,62 ± 0,14	1,54 ± 0,06	1,63 ± 0,02	2,59 ± 0,36
12	2-Undeceno	C11H22	61.610	Alceno	2,77 ± 0,13	2,20 ± 0,08	2,40 ± 0,04	3,17 ± 0,32
13	3-Undeceno	C11H22	62.261	Alceno	1,17 ± 0,07	0,68 ± 0,03	0,74 ± 0,06	1,01 ± 0,05
14	1,3-Nonadieno	C9H16	62.631	Alcadieno	1,00 ± 0,06	0,36 ± 0,07	0,54 ± 0,04	0,75 ± 0,05
15	1-Dodeceno	C12H24	66.606	Alceno	1,63 ± 0,03	1,09 ± 0,02	1,12 ± 0,03	1,82 ± 0,39
16	n-Dodecano	C12H26	67.180	Alcano	1,48 ± 0,01	1,35 ± 0,03	1,45 ± 0,06	1,96 ± 0,40
17	1,8-Dodecadieno	C12H22	68.112	Alcadieno	1,10 ± 0,05	0,54 ± 0,02	0,64 ± 0,04	0,84 ± 0,09
18	1-Trideceno	C13H26	71.510	Alceno	1,47 ± 0,05	1,03 ± 0,01	1,07 ± 0,05	1,61 ± 0,40
19	n-Tridecano	C13H28	71.989	Alcano	1,03 ± 0,04	1,14 ± 0,06	1,17 ± 0,14	1,40 ± 0,42
20	1-Tetradeceno	C14H28	75.772	Alceno	1,53 ± 0,10	1,26 ± 0,02	1,27 ± 0,07	1,87 ± 0,44
21	n-Tetradecano	C14H30	76.171	Alcano	0,59 ± 0,04	0,99 ± 0,04	1,07 ± 0,08	1,16 ± 0,36
22	3-undecilciclopenteno	C16H30	78.382	Cicloalceno	2,82 ± 0,19	1,84 ± 0,09	2,06 ± 0,21	3,21 ± 0,68
23	3-Octilciclohexeno	C14H26	78.984	Cicloalceno	1,37 ± 0,10	0,86 ± 0,04	0,99 ± 0,05	1,17 ± 0,25
24	1-Pentadeceno	C15H30	79.451	Alceno	1,78 ± 0,11	1,22 ± 0,03	1,32 ± 0,06	0,68 ± 0,10
25	3-Hexadeceno	C16H32	79.508	Alceno	-	-	-	1,92 ± 0,43
26	n-Pentadecano	C15H32	79.792	Alcano	0,98 ± 0,09	1,59 ± 0,05	1,65 ± 0,12	1,76 ± 0,55
27	Nonilciclohexano	C15H30	82.002	Cicloalcano	1,15 ± 0,09	0,81 ± 0,04	1,00 ± 0,06	1,26 ± 0,24
28	1-Tetradecino	C14H26	82.516	Alcino	2,62 ± 0,25	2,18 ± 0,03	2,45 ± 0,12	3,90 ± 0,53
29	1-Hexadeceno	C16H32	82.750	Alceno	1,26 ± 0,17	1,18 ± 0,03	1,21 ± 0,09	1,80 ± 0,43
30	n-Hexadecano	C16H34	83.045	Alcano	0,83 ± 0,16	1,23 ± 0,04	1,35 ± 0,24	1,59 ± 0,51
31	1-Hexadecino	C16H30	84.243	Alcino	-	-	-	1,26 ± 0,05
32	Não identificado	C16	85.301	Alcino	1,22 ± 0,10	1,05 ± 0,02	1,26 ± 0,06	-
33	8-Heptadeceno	C17H34	85.494	Alceno	1,14 ± 0,11	1,21 ± 0,06	1,36 ± 0,08	1,23 ± 0,06
34	3-Heptadeceno	C17H34	85.574	Alceno	0,79 ± 0,02	2,04 ± 0,02	2,14 ± 0,08	1,90 ± 0,49
35	1-Heptadeceno	C17H34	85.802	Alceno	1,51 ± 0,11	1,26 ± 0,07	1,29 ± 0,10	1,83 ± 0,20
36	n-Heptadecano	C17H36	86.082	Alcano	1,41 ± 0,11	2,05 ± 0,11	2,28 ± 0,22	2,11 ± 0,35
37	Octilcilocodcano	C18H36	88.490	Cicloalcano	0,76 ± 0,09	1,11 ± 0,02	1,22 ± 0,07	1,32 ± 0,15
38	E-7-Octadeceno	C18H36	88.621	Alceno	1,03 ± 0,06	0,99 ± 0,01	1,08 ± 0,06	1,36 ± 0,20
39	n-Octadecano	C18H38	89.179	Alcano	0,58 ± 0,07	1,73 ± 0,11	1,74 ± 0,15	1,35 ± 0,20
40	Não identificado	C18	91.566	Alcadieno	0,92 ± 0,04	1,59 ± 0,03	1,81 ± 0,01	-
41	Z-5-Nonadeceno	C19H38	91.831	Alceno	0,85 ± 0,07	1,14 ± 0,03	1,28 ± 0,02	0,87 ± 0,23
42	9-Nonadeceno	C19H38	91.947	Alceno	1,30 ± 0,08	1,69 ± 0,06	1,84 ± 0,09	1,41 ± 0,47
43	n-Nonadecano	C19H40	92.600	Alcano	0,85 ± 0,17	1,97 ± 0,08	1,99 ± 0,19	1,11 ± 0,22
44	1,15-Hexadecadieno	C16H30	95.346	Alcadieno	1,34 ± 0,23	1,21 ± 0,20	1,37 ± 0,19	0,81 ± 0,51
45	1,19-Eicosadieno	C20H38	95.426	Alcadieno	1,27 ± 0,05	1,53 ± 0,09	1,57 ± 0,08	0,83 ± 0,65
46	9-Eicoseno	C20H40	95.764	Alceno	0,18 ± 0,02	1,45 ± 0,03	1,56 ± 0,09	0,60 ± 0,35
47	1-Eicoseno	C20H40	96.204	Alceno	0,96 ± 0,04	1,60 ± 0,07	1,45 ± 0,02	0,95 ± 0,72
48	n-Eicosano	C20H42	96.554	Alcano	0,57 ± 0,05	1,65 ± 0,10	1,53 ± 0,09	0,67 ± 0,30
49	10-Heneicoseno	C21H42	100.140	Alceno	-	1,78 ± 0,09	1,72 ± 0,18	0,48 ± 0,34
50	3-Eicoseno	C20H40	100.359	Alceno	0,62 ± 0,01	2,85 ± 0,17	2,67 ± 0,14	0,78 ± 0,60
51	10-Heneicoseno	C21H42	100.906	Alceno	1,77 ± 0,06	1,85 ± 0,12	1,56 ± 0,17	1,10 ± 1,15
52	n-Heneicosano	C21H44	101.332	Alcano	0,87 ± 0,07	2,23 ± 0,06	1,76 ± 0,07	0,86 ± 0,57
				Total	68,64	67,55	70,30	74,43

Tabela 16: Principais compostos oxigenados identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras ANa, BNa, AMg, BMg, AKMg, BKMg, ABa e BBa.

#	Nome do composto	Formula	Tempo de retenção (min)	Classe	% Área relativa do pico (%média ± S)							
					ANa	BNa	AMg	BMg	AKMg	BKMg	ABa	BBa
1	2-Heptanona	C7H14O	45.747	Cetona	0,70 ± 0,13	0,69 ± 0,03	0,67 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,32 ± 0,04	0,35 ± 0,04	0,65 ± 0,13	1,14 ± 0,20
2	2-Nonanona	C9H18O	59.879	Cetona	0,94 ± 0,15	0,87 ± 0,07	1,02 ± 0,07	0,36 ± 0,03	0,46 ± 0,05	0,48 ± 0,09	0,89 ± 0,18	1,40 ± 0,22
3	2-Tridecanona	C13H26O	79.157	Cetona	0,92 ± 0,07	-	1,17 ± 0,03	-	1,39 ± 0,13	-	0,94 ± 0,14	0,38 ± 0,02
4	7-Pentadecanona	C15H30O	81.851	Cetona	0,93 ± 0,27	1,37 ± 0,04	1,72 ± 0,06	1,59 ± 0,13	-	1,69 ± 0,05	-	-
5	9-Heptadecanona	C17H34O	84.973	Cetona	0,66 ± 0,11	0,59 ± 0,01	1,50 ± 0,03	0,97 ± 0,17	-	0,90 ± 0,06	-	-
6	E-7-Tetradecen-1-ol	C14H28O	85.332	Álcool	2,59 ± 0,26	2,65 ± 0,12	1,70 ± 0,41	2,69 ± 0,02	2,44 ± 0,62	2,48 ± 0,10	1,77 ± 0,24	1,49 ± 0,26
7	2-Heptadecanona	C17H34O	92.295	Cetona	3,02 ± 0,27	3,32 ± 0,21	6,17 ± 0,19	5,62 ± 0,28	5,58 ± 1,56	5,29 ± 0,89	4,42 ± 1,52	5,01 ± 1,49
8	Ácido Heptadecanóico	C17H34O2	94.033	Ácido Carboxílico	-	-	-	-	-	-	-	1,28 ± 0,16
9	7-Octadenona	C18H36O	95.081	Cetona	0,27 ± 0,05	0,20 ± 0,03	0,66 ± 0,08	0,26 ± 0,01	0,49 ± 0,14	0,29 ± 0,02	1,97 ± 0,27	0,41 ± 0,07
10	Etil hexadecanoato	C18H36O2	95.627	Éster	0,24 ± 0,04	0,45 ± 0,03	0,93 ± 0,06	0,48 ± 0,10	0,20 ± 0,03	0,87 ± 0,22	1,90 ± 0,15	2,11 ± 0,11
11	3-Octadecanona	C18H36O	96.033	Cetona	0,45 ± 0,06	0,54 ± 0,06	1,08 ± 0,13	1,24 ± 0,09	0,99 ± 0,32	1,21 ± 0,15	0,70 ± 0,12	0,58 ± 0,27
12	13-Tetradecenal	C14H26O	99.848	Aldeído	0,46 ± 0,12	0,27 ± 0,07	2,11 ± 0,30	1,59 ± 0,45	1,81 ± 1,14	1,28 ± 0,61	0,94 ± 0,26	0,74 ± 0,07
13	Não identificado	C19	100.024	Cetona	0,81 ± 0,23	0,91 ± 0,08	1,64 ± 0,31	1,81 ± 0,38	1,61 ± 0,94	1,38 ± 0,54	1,45 ± 0,23	0,79 ± 0,11
14	Etil 9-octadecenoato	C20H38O2	104.441	Éster	0,71 ± 0,10	1,14 ± 0,11	1,43 ± 0,12	1,22 ± 0,27	0,42 ± 0,09	1,93 ± 0,38	5,28 ± 0,85	1,51 ± 0,11
Total					15,72	15,79	26,24	20,47	17,55	20,71	25,01	21,72

Tabela 17: Principais compostos oxigenados identificados no bio-óleo obtido da pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa.

#	Nome do composto	Formula	Tempo de retenção (min)	Classe	% Área relativa do pico (%média ± S)			
					CNa	CMg	CKMg	CBa
1	2-Dodecanona	C12H24O	75.333	Cetona	0,82 ± 0,06	0,80 ± 0,01	0,77 ± 0,01	1,12 ± 0,24
2	2-Tridecanona	C13H26O	79.131	Cetona	0,70 ± 0,07	0,74 ± 0,02	0,71 ± 0,03	1,06 ± 0,23
3	Não identificado	C15	81.910	Cetona	1,20 ± 0,16	1,16 ± 0,07	1,13 ± 0,08	1,41 ± 0,44
4	E-7-Tetradecen-1-ol	C14H28O	82.232	Álcool	1,19 ± 0,12	1,29 ± 0,05	1,44 ± 0,02	1,30 ± 0,20
5	Acetato de 9-Tetradecen-1-ol	C16H30O2	85.212	Éster	1,06 ± 0,05	0,63 ± 0,20	0,57 ± 0,24	-
6	7-Heptadecanona	C17H34O	88.044	Cetona	0,44 ± 0,05	1,10 ± 0,04	0,92 ± 0,07	0,82 ± 0,14
7	9-Octadecen-1-ol	C18H36O	88.254	Álcool	1,27 ± 0,11	1,40 ± 0,02	1,52 ± 0,04	1,51 ± 0,20
8	E-15-Heptadecenal	C17H32O	88.899	Aldeído	0,86 ± 0,07	1,34 ± 0,04	1,31 ± 0,08	1,29 ± 0,23
9	8-Octadecanona	C18H36O	91.365	Cetona	0,50 ± 0,07	1,06 ± 0,04	0,91 ± 0,04	-
10	2-Nonadecanol	C19H40O	92.253	Álcool	1,56 ± 0,09	2,22 ± 0,09	2,14 ± 0,03	1,55 ± 0,77
11	1-Eicosanol	C20H42O	95.591	Álcool	-	0,96 ± 0,07	0,94 ± 0,05	-
12	Não identificado	C19	99.211	Álcool	0,76 ± 0,03	-	-	-
13	Acetato de Z,Z-2,15-Octadecadien-1-ol	C20H36O2	99.767	Éster	2,79 ± 0,08	2,12 ± 0,04	1,73 ± 0,30	0,87 ± 0,61
14	cis-9-Eicosen-1-ol	C20H40O	99.950	Álcool	2,66 ± 0,07	1,63 ± 0,09	1,65 ± 0,28	0,95 ± 0,91
15	Etil 13-docosenoato	C24H46O2	142.958	Éster	0,70 ± 0,14	0,91 ± 0,09	-	0,51 ± 0,13
Total					17,36	21,78	18,80	14,41

Ao comparar os bio-óleos deste trabalho com os da pirólise sem e com catalisador de TAGs ou FA da literatura (entre 8 a 11% para FA e 3 a 38% para aromáticos), foram obtidos um menor teor de ácidos graxos (abaixo de 1,28%), bem como a quantidade de compostos aromáticos (menor a 0,47%) [10,16,95–97]. O menor conteúdo em ácidos graxos foi para os bio-óleos dos sabões de magnésio e o maior para os de bário. A distribuição das classes de compostos nos bio-óleos se pode observar na Figura 29. Nos bio-óleos dos sabões de sódio, a quantidade de alcenos foi maior que os de magnésio e bário. No entanto, para os sabões monovalentes foram obtidos menor quantidade de alcanos quando comparados com os sabões divalentes. Observa-se nesta figura, que os bio-óleos derivados dos óleos A e B, de baixa e alta qualidade, têm grandes semelhanças, demonstrando que a qualidade do óleo não tem influência no processo. O menor conteúdo de compostos carbonílicos foi encontrada nos sabões derivados do óleo C, para cada conjunto de metais. Além disso, os sabões de magnésio saponificados com hidróxido de potássio apresentaram menor conteúdo de compostos carbonílicos do que aqueles saponificados com hidróxido de sódio. No entanto, a composição em hidrocarbonetos não foi significativamente diferente, como foi evidenciado pela análise de variância, que apresentou um valor de  $P > 0,05$ .

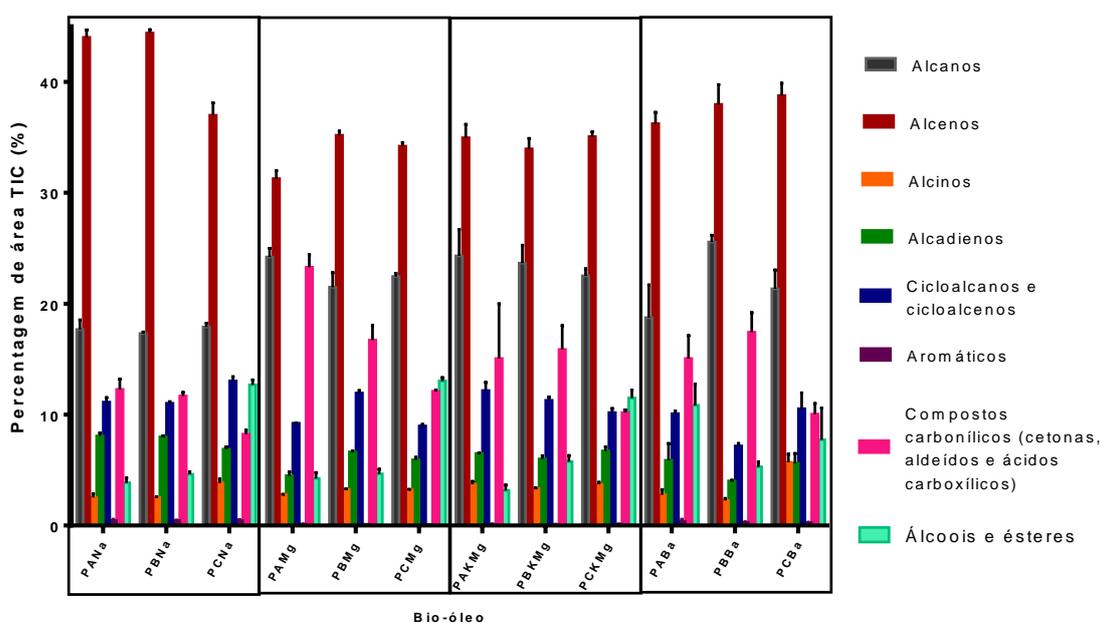


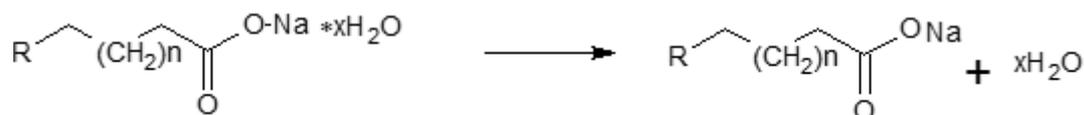
Figura 29: Quantidade relativa das classes de compostos encontrados na fração de bio-óleo.

Os bio-óleos com a maior quantidade de hidrocarbonetos e menor conteúdo de compostos oxigenados indesejáveis, para seu uso como combustíveis foram os obtidos a partir dos sabões de magnésio, saponificados com KOH e derivados do óleo de crambe.

A formação destes compostos carbonílicos e hidrocarbonetos pode ser explicada pelas reações a seguir, tomando como exemplo os sabões de sódio (adaptadas das referências [16,98–101]):

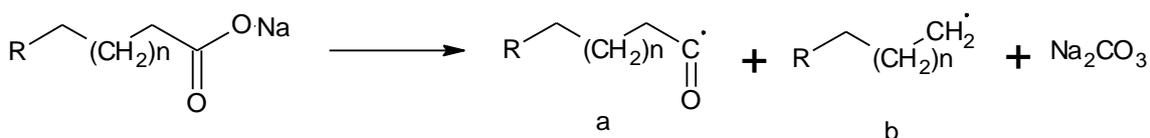
### 1. Desidratação

A primeira reação que acontece é a desidratação dos sabões, a cerca de 100 °C, que foi evidenciada pelas análises térmicas.



### 2. Decomposição (continuação da reação 1)

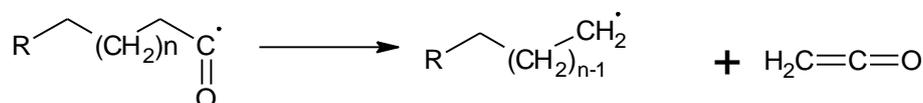
A reação de pirólise continua com a decomposição dos sabões desidratados, formando carbonato do respectivo metal, ou seja, o metal ajuda a descarboxilação da cadeia de ácido graxo. Este composto formado foi conferido pela análise XRD do sólido obtido. Neste passo, têm as reações radiculares.



### 3. Descarboxilação (continuação da reação 2a)

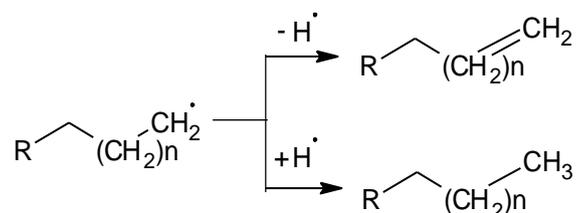


### 4. Perda de cetena (continuação da reação 2a)

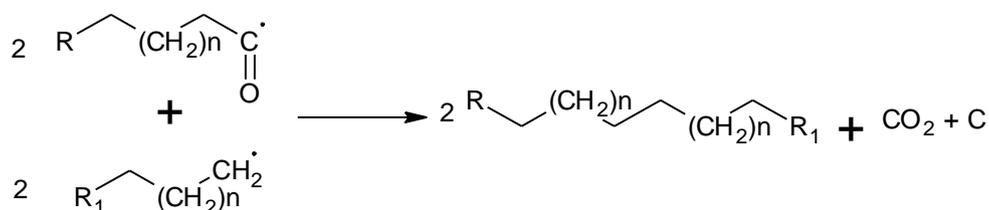


## 5. Estabilização dos radicais

Os radicais formados nos passos anteriores são estabilizados por um radical hidrogênio. Nota-se que os alcenos formados possuem a insaturação no primeiro carbono, ou seja, são 1-alcenos. Estes foram os compostos mais representativos.

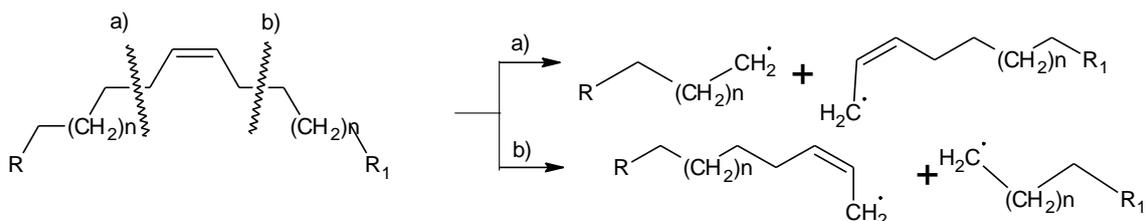


## 6. Formação de Hidrocarbonetos



## 7. Craqueamento de hidrocarbonetos insaturados

Pode-se craquear hidrocarbonetos já formados ou cadeias de ácidos graxos insaturados.

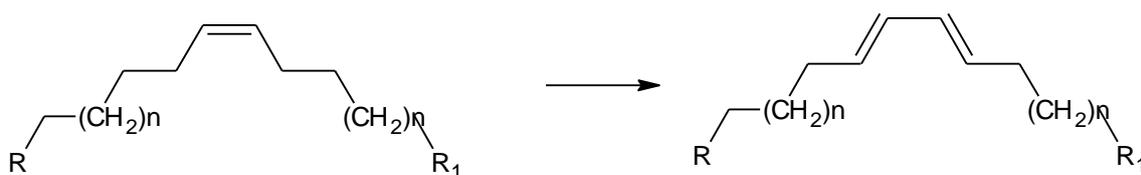


## 8. Isomerização

### 8.1. Formação do radical mais estável

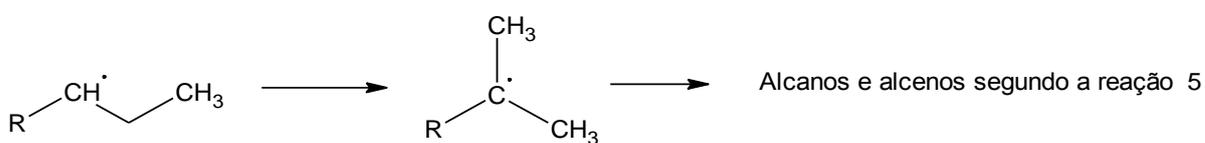


## 8.2. Movimento de duplas ligações

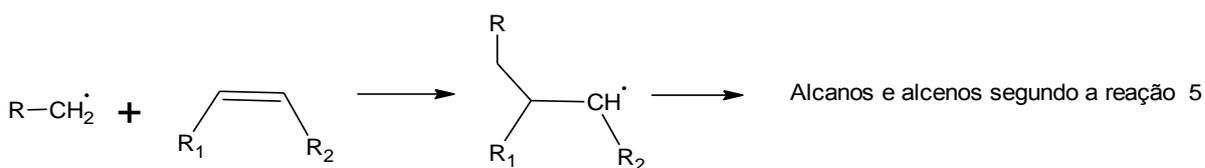


## 9. Formação de radicais ramificados

### 9.1. Isomerização direta para formar radicais mais estáveis

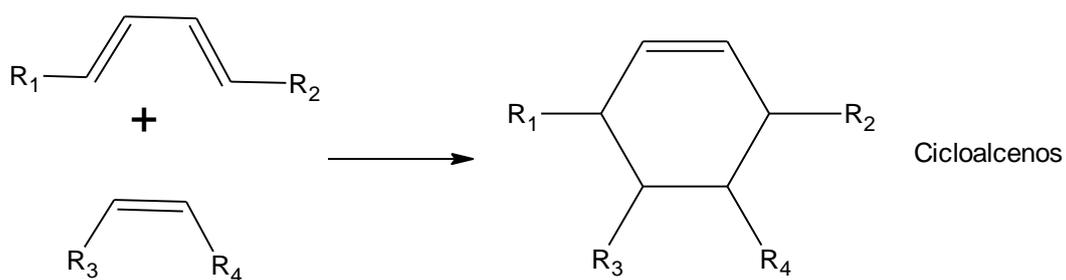


### 9.2. Reações de radicais com duplas ligações



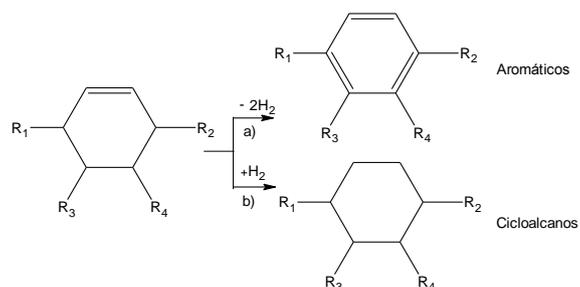
## 10. Reação de Diels-Alders

A formação de cicloalenos dá-se por via Diels-Alders.



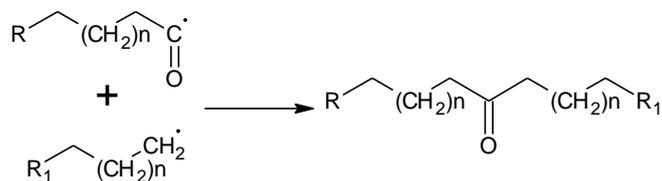
## 11. Abstração de hidrogênio e dehidrogenação

O único composto aromático identificado nos bio-óleos foi o tolueno com percentagem máxima de 0,47%. O que indica que os compostos cíclicos formados não foram dehidrogenados.



## 12. Formação de cetonas

A maioria das cetonas formadas foram assimétricas. As cetonas de baixa massa molar pode ser formadas pelo craqueamento da cadeia R antes ou após esta reação.



A série de cetonas nos bio-óleos pode ser vista nas Figuras 30, 31 e 32. Estes gráficos correspondem ao cromatograma de massas do íon característico para cetonas alifáticas ( $m/z=58$ ) [21]. Observa-se que os bio-óleos dos sabões C possuem menor quantidade destes compostos, em especial, o sabão de sódio.

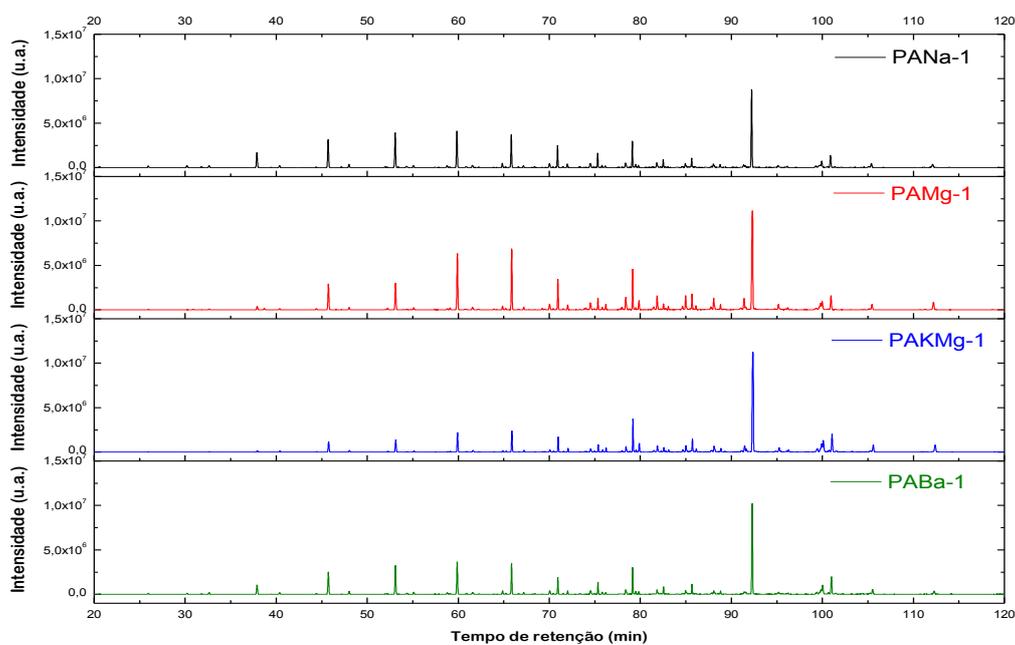


Figura 30: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo A para o íon  $m/z = 58$ .

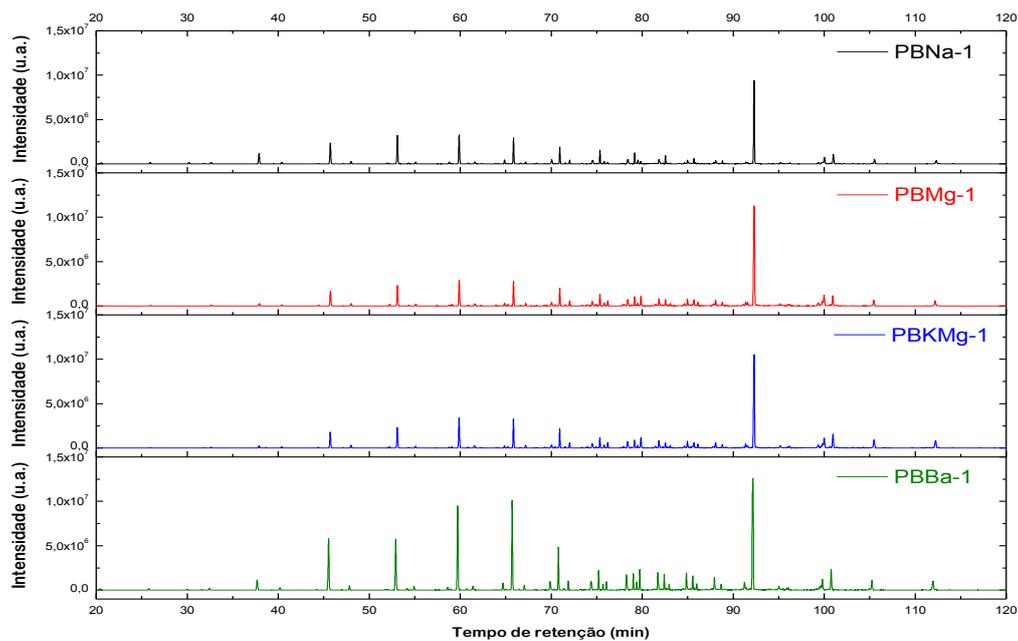


Figura 31: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo B para o íon  $m/z = 58$ .

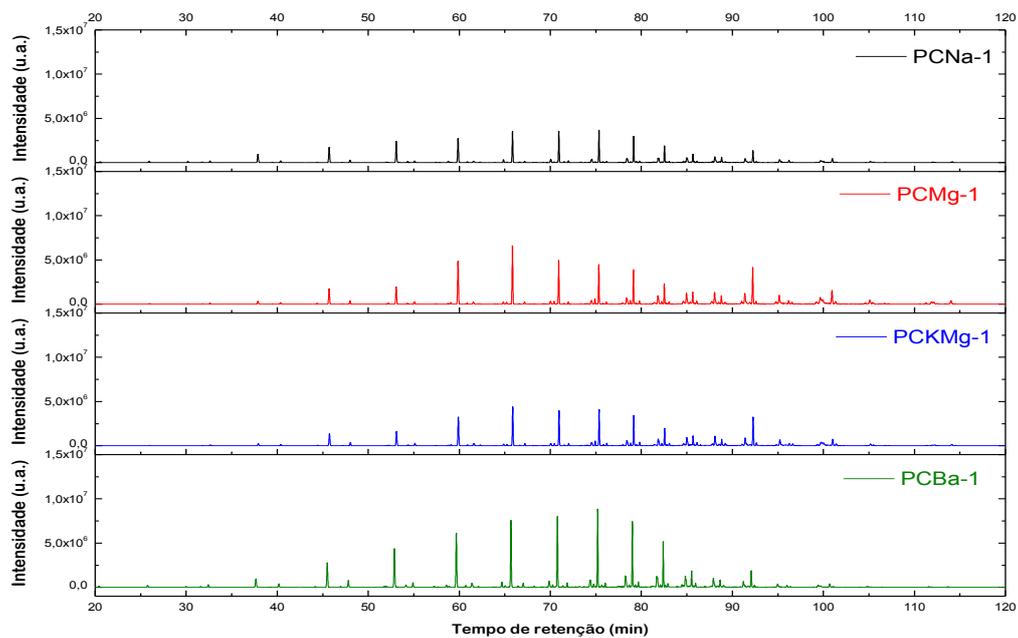
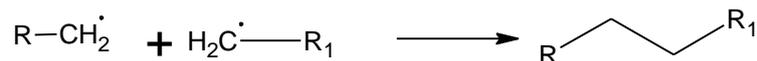


Figura 32: Cromatogramas de massas dos bio-óleos dos sabões derivados do óleo C para o íon  $m/z = 58$ .

### 13. Terminação

A reação dá-se por terminada quando dois radicais reagem. Como exemplo, dois radicais alifáticos formam um hidrocarboneto linear.



### 5.3.3.1. Composição em hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos nos bio-óleos foram representados em termos de sua composição relativa, em gasolina, querosene e diesel, para avaliar o conteúdo destas frações nos diferentes pirolisados e são apresentados na Figura 33. Em geral, entre 75 a 92% da composição em hidrocarbonetos corresponde à fração de diesel. A maior fração de diesel foi observada nos bio-óleos derivados dos sabões de magnésio, seguida pelos de bário e sódio. Observa-se que a composição em hidrocarbonetos de cadeia longa (>C15) foi maior nos derivados do óleo C, devido à sua composição em ácidos graxos (composto majoritário C22:1n9). Além disso, o menor percentual de gasolina foi obtido nos sabões de magnésio, indicando que as cadeias de hidrocarbonetos foram craqueadas em menor proporção que a dos bio-óleos dos sabões de sódio e bário.

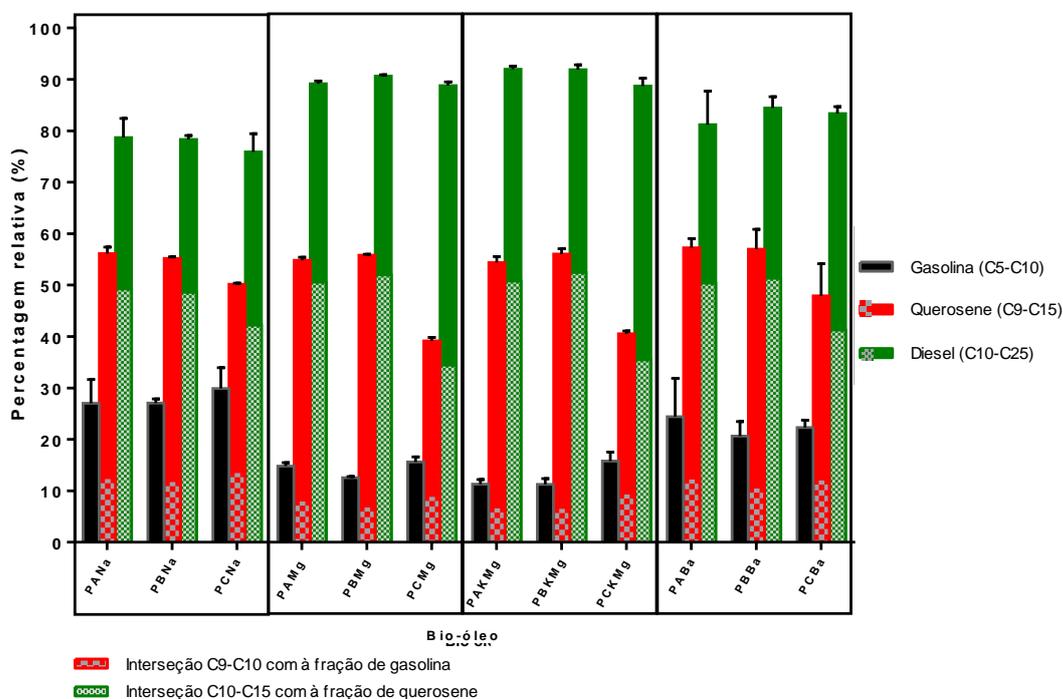


Figura 33: Quantidade relativa de hidrocarbonetos no bio-óleo classificados como gasolina, querosene e diesel.

Ao comparar-se a fração de querosene dos pirolisados derivados do óleo da polpa macaúba observa-se que não há diferenças significativas, independente do metal utilizado. Enquanto, aos derivados do óleo C, os de magnésio apresentam menor percentual que os de sódio e bário.

A composição obtida para os bio-óleos está mais próxima do diesel. A seguir apresentamos algumas propriedades físico-químicas obtidas para os bio-óleos que foram comparadas com as especificações do óleo diesel segundo a ANP (Tabela 18).

Tabela 18: Propriedades dos bio-óleos.

Amostra	Aspecto	Cor	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Teor de enxofre (mg/kg)	
PANa	Límpido e isento de impurezas	Marrom	812,4	1,84	4,5	
PBNa			813,7	1,91	4,6	
PCNa			817,1	2,04	41	
PAMg			842,7	3,09	7,8	
PBMg			826,4	2,78	4,6	
PCMg			831,6	2,92	32	
PAKMg			822,1	2,46	7,6	
PBKMg			825,3	2,65	3,6	
PCKMg			822,8	2,56	34	
PABa			818,0	2,10	22	
PBBa			823,4	2,12	23	
PCBa			809,4	1,89	52	
<b>Especificação do óleo diesel (a)</b>			S10	Límpido e isento de impurezas	Incolor a amarelada (b)	815,0 a 850,0
	S50		-	820,0 a 850,0	2,0 a 5,0	50 (c)

(a) Fonte: ANP

(b) Pode-se apresentar ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.

(c) Enxofre total máximo.

Os bio-óleos possuem aspecto e cor aceitável. Entretanto, a massa específica e a viscosidade das amostras de sódio e PCBa, se encontram no limite inferior, possivelmente por se compor de uma maior fração de gasolina. Observando atentamente os teores de enxofre, os bio-óleos derivados dos sabões de sódio e magnésio dos óleos A e B, apresentaram um valor menor do que 10 mg de enxofre/kg. Já para os do óleo C o valor foi maior que 10, provavelmente por conter enxofre em sua composição. No entanto, para todos os bio-óleos obtidos a partir dos sabões de bário, o teor de enxofre apresentou os valores mais altos, talvez devido às impurezas do sal utilizado no processo de preparo

dos sabões. Por isso é importante utilizar sais que não possuam enxofre na sua composição. Contudo, os bio-óleos se encontram no limite do diesel S50.

Ao comparar a massa específica e viscosidade dos bio-óleos obtidos com outros reportados na literatura foram relativamente semelhantes [57]. Observa-se também que a pirólise dos sabões do óleo vegetal permitiu a diminuição da viscosidade, por exemplo, o óleo A passou de 32 para 2 mm<sup>2</sup>/s.

## 6. CONCLUSÕES

A pirólise rápida utilizando o forno vertical com reator de vidro, especialmente confeccionado, para escala de bancada, e com a montagem de execução permitiu pirolisar os sabões, obtendo-se uma fração de sólido, uma condensável (bio-óleo + aquosa) e uma não condensável, com desvio padrão abaixo de 5%. Este processo se mostrou bastante reprodutível tanto com relação ao balanço de massas quanto em relação ao perfil do produto obtido, bio-óleo.

Os sabões de magnésio foram os que apresentaram maior rendimento (entre 51 a 54%) em termos de bio-óleo, seguidos pelos de sódio (entre 46 a 50%) e por último os de bário (entre 35 a 45%).

Os bio-óleos obtidos são constituídos de uma mistura de compostos como, alcanos, alcenos, alcinos, alcadienos, cicloalcanos, cicloalcenos em torno de 78% e em menor quantidade, compostos oxigenados (cetonas, ácidos carboxílicos, éster e álcoois), os quais foram identificados por GC/MS. Devido a composição em termos de ácidos graxos dos óleos utilizados, os bio-óleos de C apresentaram em sua constituição hidrocarbonetos de cadeia mais longas (C21) do que os bio-óleos A e B (C17). Entre 75 a 92% da composição em hidrocarbonetos correspondeu a fração de diesel, sendo que para os bio-óleos derivados dos sabões de magnésio apresentaram a maior fração de diesel.

A análise por infravermelho dos bio-óleos mostrou ser uma técnica rápida para a identificação dos principais grupos funcionais dos constituintes deste produto, o que pôde-se correlacionar com os compostos identificados por GC/MS.

Para os sabões derivados de metais monovalentes foram obtidos uma quantidade menor de alcanos quando comparados com os sabões de metais divalentes, bem como menor quantidade de compostos carbonílicos, pelo que inferiu-se que houve uma maior descarboxilação e um menor craqueamento das cadeias insaturadas, devido à interação do metal com o íon carboxilato.

Não há diferença significativas entre os rendimentos dos bio-óleos obtidos a partir dos sabões de magnésio saponificados com diferentes bases, o que indicou que a base não tem influência no teor de bio-óleo. No entanto, observou-se diferenças significativas no conteúdo de compostos carbonílicos pela análise de variância, sendo algo em torno de 4% maior, em média, nos pirolisados dos sabões de magnésio saponificados com NaOH em comparação com os saponificados com KOH.

A diferença em acidez dos óleos da polpa da macaúba não foi um fator importante na produção do bio-óleo, pois não afetou a composição dos produtos formados, pois a análise de variância não foi significativa quanto a composição em hidrocarbonetos.

O teor de ácidos graxos e aldeídos nos bio-óleos derivados dos sabões de sódio, magnésio e bário mostrou-se ser bem menor (abaixo de 1,28%) comparado com os trabalhos de Fortes e Baugh (2004), Asomaning et. Al (2014), Gerçel et. Al (2011) entre outros, da pirólise direta de TAG ou ácidos graxos com ou sem catalisadores, que reportaram entre 8 a 11%.

Os bio-óleos obtidos a partir da pirólise dos sabões do óleo de crambe foram os que apresentaram menor teor de cetonas (entre 8 a 10%), em particular, apresentaram a seguinte ordem crescente, pirolisados dos sabões de sódio, magnésio e por último bário. Portanto, estes possuem menor conteúdo de compostos oxigenados indesejáveis para uso como combustíveis. Além disso, sua composição foi maior para a fração correspondente ao diesel e suas propriedades tais como, aspecto, cor, massa específica, viscosidade cinemática e teor de enxofre se encontram na faixa das especificações da ANP para o óleo diesel S50.

A identificação do resíduo da pirólise por XRD, permitiu identificar os compostos que se formaram durante a decomposição dos sabões. Inferindo-se que o metal ajuda na descarboxilação dos resíduos dos ácidos graxos por se formar carbonato do respectivo metal.

A melhor combinação de resultados para se obter uma maior fração de diesel foi aquela apresentada pelos bio-óleos derivados dos sabões de

magnésio, saponificados com KOH. Neste caso, houve um maior rendimento em bio-óleo, maior quantidade de alcanos e menor conteúdo em compostos carbonílicos em relação àqueles obtidos por saponificação com NaOH. Além disso, estes bio-óleos possuem propriedades físico-químicas (aspecto, cor, massa específica, viscosidade cinemática e teor de enxofre) na faixa do diesel conforme as especificações da ANP. Em particular, aqueles obtidos a partir do óleo de crambe por possuírem hidrocarbonetos de maior comprimento quando comparados com os óleos da polpa da macaúba. No entanto, um rendimento semelhante em fração de diesel pode ser também obtido a partir do óleo da palpa da macaúba de baixa qualidade, tornando o processo economicamente mais viável, devido ao uso de óleos vegetais residuais de baixo custo. Assim, podemos dizer que conseguimos obter um diesel verde a partir de uma matéria prima de baixa qualidade o que significa que este processo é bastante promissor. Neste processo também conseguimos obter uma fração significativa de bioquereosene( bioquereosene verde), que é também importante quando se trata de combustíveis alternativos.

### **6.1. Sugestões para trabalhos futuros**

Visando complementar o estudo realizado neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar a pirólise dos sabões de outros metais e utilizar sais livres de enxofre na preparação dos sabões.
- Separação das cetonas dos bio-óleos por cromatografia preparativa para a potencial utilização como combustíveis alternativos.
- Estudar a composição dos produtos não condensáveis da pirólise.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Goldemberg, Biomassa e energia, *Quim. Nova.* 32 (2009) 582–587.
- [2] H. Kopetz, H. Kopez, Renewable resources: Build a biomass energy market, *Nature.* 494 (2013) 29–31.
- [3] A. Pandey, *Biofuels Plant-Based*, CRC Press, 2009.
- [4] B. Kamm, P.. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
- [5] A. Demirbas, Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2106–2116. doi:10.1016/j.enconman.2008.02.020.
- [6] K.D. Maher, D.C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals., *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2351–68.
- [7] P. Wang, S. Zhan, H. Yu, X. Xue, N. Hong, The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue)., *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3236–41.
- [8] N. Taufiqurrahmi, S. Bhatia, Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1087.
- [9] T.N. Kalnes, M.M. McCall, D.R. Shonnard, Renewable Diesel and Jet-Fuel Production from Fats and Oils, *Thermochem. Convers. Biomass to Liq. Fuels Chem.* (2010) 468–495.
- [10] K.D. Maher, K.M. Kirkwood, M.R. Gray, D.C. Bressler, Pyrolytic Decarboxylation and Cracking of Stearic Acid, *Am. Chem. Soc.* 47 (2008) 5328–5336.
- [11] F.D. Gunstone, Book review *The Chemistry of Oils and Fats – Sources , Properties*, New York, USA, 2004.
- [12] H. Lappi, R. Alén, Production of vegetable oil-based biofuels—Thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis, *J.*

Anal. Appl. Pyrolysis. 86 (2009) 274–280.

- [13] J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 391 (2011) 427–435.
- [14] M. Kılıç, A.E. Pütün, B.B. Uzun, E. Pütün, Converting of oil shale and biomass into liquid hydrocarbons via pyrolysis, *Energy Convers. Manag.* 78 (2014) 461–467.
- [15] R. Catalun, P.M. Kuamoto, C.L. Petzhold, E.B. Carama, M.E. Machado, R. Silva, Using Bio-oil Produced by Biomass Pyrolysis as Diesel Fuel, (2013).
- [16] A. Kubátová, Y. Luo, J. Šťávoř, S.M. Sadrameli, T. Aulich, E. Kozliak, et al., New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil), *Fuel*. 90 (2011) 2598–2608.
- [17] Y.K. Ong, S. Bhatia, The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils, *Energy*. 35 (2010) 111–119.
- [18] E. Santillan Jimenez, M. Crocker, Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation / decarbonylation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 1041–1050.
- [19] T.J. Benson, R. Hernandez, W.T. French, E.G. Alley, W.E. Holmes, Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 303 (2009) 117–123.
- [20] T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A.E. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb, M. Crocker, Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts, *Chem. Eng. J.* 189-190 (2012) 346–355.
- [21] I. C.P. Fortes, P.J. Baugh, Study of calcium soap pyrolysates derived from Macauba fruit ( *Acrocomia sclerocarpa* M .). Derivatization and analysis by GC / MS and CI-MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 29 (1994) 153–167.
- [22] H. Lappi, R. Alén, Pyrolysis of vegetable oil soaps—Palm, olive, rapeseed and castor oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 91 (2011) 154–158.

- [23] H.M. Saturnino, D.D. Pacheco, J. Kakida, N.G. Tominaga, Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel, 229. (2005) 44–78.  
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:informe+agropecuario#0>.
- [24] J. De Castro Silva, MACAÚBA Fonte de matéria-prima para os setores alimentício , energético e industrial, Viçosa- Minas Gerais, 2007.
- [25] J.S. Abrantes, Bio (sócio) diversidade e empreendedorismo ambiental na Amazônia, Garamond, Rio de Janeiro, 2002.
- [26] A. da S. César, F. de A. Almeida, R.P. de Souza, G.C. Silva, A.E. Atabani, The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49 (2015) 1213–1220.
- [27] T.V. Colodetti, L.D. Martins, W.N. Rodrigues, S.V.B. Brinate, M.A. Tomaz, Crambe: aspectos gerais da produção agrícola, *Enciclopédia Biosf.* 8 (2012) 258–269.
- [28] Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Anuário Estatístico da Agroenergia 2014, 2014.
- [29] T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, *Organic Chemical*, 10th ed., 2012.
- [30] L.R. Rudnick, *Synthetics, mineral oils, and Bio-based lubricants*, 2nd ed., CRC press Taylor & Francis group, New York, 2013.
- [31] H.F. Ramalho, P.A.Z. Suarez, *The Chemistry of Oils and Fats and their Extraction and Refining Processes*, *Rev. Virtual Química.* 5 (2013) 2–15.
- [32] P. Vollhardt, N. Schore, *Organic Chemistry*, 6th ed., New York, 2011.
- [33] R.D. O'Brien, *Fats and oils: Formulating and processing for applications*, 3rd ed., CRC press Taylor & Francis group, New York, 2009.
- [34] Y. Viera de Abreu, M.A. Gonçalves de oliveira, S. Mallet-Guy Guerra, *Energia, economia, rotas tecnológicas. Textos seleccionados*, Eumed.net, Málaga, Espanha, 2010.
- [35] C. Arruda, F. Carvalho, *Inovações ambientais: Políticas públicas*,

tecnologias e oportunidades de negócios, 1st ed., Elsevier, Rio de Janeiro, 2014.

- [36] P.R. Gomes, Fruticultura Brasileira, 1st ed., Livraria Nobel S.A, São Paulo, 2007.
- [37] I.C.P. Fortes, P.J. Baugh, Study of analytical on-line pyrolysis of oils from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa*) via GC/MS, *J. Brazil Chem. Soc.* 10 (1999) 469–477.
- [38] S.L. Falasca, N. Flores, M.C. Lamas, S.M. Carballo, a. Anschau, *Crambe abyssinica*: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5808–5812.
- [39] S.M.D.T.P.G. Carneiro, E. Romano, T. Marianowski, J.P. De Oliveira, T.H.D.S. Garbim, P.M. De Araújo, Ocorrência de *Alternaria brassicicola* em crambe (*Crambe abyssinica*) no estado do Paraná, *Summa Phytopathol.* 35 (2009) 86001.
- [40] a. E. Atabani, a. S. Silitonga, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, I.A. Badruddin, et al., Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 211–245.
- [41] F. MS, Fundação MS Para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias, Crambe. (2015). <http://www.fundacaoms.org.br/produtos/crambe>.
- [42] M.T. Maekawa Junior, R. Santos Faraum, A.J. Freitas Leal, PRODUTIVIDADE DE GRAMBE ( *Crambe abyssinica* Hochst) EM FUNÇÃO DE ADUBAÇÃO, ESPAÇAMENTO E DENSIDADE DE PLANTAS., in: XXXIII Congr. Bras. Ciências Do Solo, Uberlândia, 2006: pp. 1–4.
- [43] S.L. Falasca, N. Flores, M.C. Lamas, S.M. Carballo, a. Anschau, *Crambe abyssinica*: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5808–5812.
- [44] S.P. Jasper, M. Antônio, M. Biaggioni, P. Roberto, A. Silva, Comparação do custo de produção do Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto, *Rev. Energ. Na Agric.* 25 (2010) 141–153.

- [45] L. Lazzeri, O. Leoni, L.S. Conte, S. Palmieri, Some technological characteristics and potential uses of *Crambe abyssinica* products, *Ind. Crops Prod.* 3 (1994) 103–112.
- [46] B. Onorevoli, M.E. Machado, C. Dariva, E. Franceschi, L.C. Krause, R. a. Jacques, et al., A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica*, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 8–16.
- [47] A. Pandey, *Handbook of plant-based biofuels*, CRC press Taylor & Francis group, 2008.
- [48] S.N. Naik, V. V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 578–597.
- [49] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review, *Energies.* 5 (2012) 4952–5001.
- [50] A. Pandey, R. Hofer, C. Larroche, M. Taherzadeh, M. Nanpoothiri, *Industrial biorefineries and white biotechnology*, Elsevier, 2015.
- [51] L.P. Ramos, F.R. Da Silva, A.S. Mangrich, C.S. Cordeiro, Biodiesel Production Technologies, *Rev. Virtual Química.* 3 (2011) 385–405.
- [52] J. Cheng, *Biomass to renewable energy process*, CRC press Taylor & Francis group, 2010.
- [53] K.M. Doll, B.K. Sharma, P. a. Z. Suarez, S.Z. Erhan, Comparing biofuels obtained from pyrolysis, of soybean oil or soapstock, with traditional soybean biodiesel : Density , kinematic viscosity, and surface tensions, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 2061–2066.
- [54] G.B.C. Martins, V.M. Mello, P. a. Z. Suarez, Thermal Processes in Fats and Oils, *Rev. Virtual Química.* 5 (2013) 16–25.
- [55] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review, *Energies.* 5 (2012) 4952–5001.
- [56] A. Demirbas, The influence of temperature on the yields of compounds

existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 591–597.

- [57] T. Stedile, L. Ender, H.F. Meier, E.L. Simionatto, V.R. Wiggers, Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 92–108.
- [58] T. Stedile, L. Ender, H.F. Meier, E.L. Simionatto, V.R. Wiggers, Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 92–108.
- [59] C.M.R. Prado, N.R. Antoniosi Filho, Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86 (2009) 338–347.
- [60] D.G. Lima, V.C.D. Soares, E.B. Ribeiro, D. a. Carvalho, É.C.V. Cardoso, F.C. Rassi, et al., Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71 (2004) 987–996.
- [61] E.G. Shay, Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities, *Biomass and Bioenergy.* 4 (1993) 227–242.
- [62] T.L. Chew, S. Bhatia, Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7911–22.
- [63] A. Galadima, O. Muraza, Catalytic Upgrading of Vegetable Oils into Jet Fuels Range Hydrocarbons Using Heterogeneous Catalysts: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 12–23.
- [64] T.K. Phung, A.A. Casazza, P. Perego, P. Capranica, G. Busca, Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths, *Fuel Process. Technol.* 140 (2015) 119–124.
- [65] C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Applied Catalysis B: Environmental Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review*, Elsevier B.V., 2016.
- [66] J. Xu, J. Jiang, Y. Sun, J. Chen, Production of hydrocarbon fuels from

pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst., *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9803–6.

- [67] H. Lappi, R. Alén, Pyrolysis of crude tall oil-derived products, *Bioresources.* 6 (2011) 5121–5138.
- [68] C.. Mullen, A.. Boateng, D.. Mihalcik, N.. Goldberg, Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed., *Energy & Fuels.* 25 (2011) 5444–5451.
- [69] Instituto Adolfo Lutz, Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análises de alimentos., 3 edição V, São Paulo, 1985.
- [70] P.A. Netz, G. González Ortega, Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas, BOOKMAN, Porto Alegre, 2002.
- [71] M. Holčapek, P. Jandera, J. Fischer, B. Prokeš, Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods, *J. Chromatogr. A.* 858 (1999) 13–31.
- [72] K. Eder, Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 671 (1995) 113–131.
- [73] W.W. Christie, *Gas chromatography and lipids: A practical guide*, 1989.
- [74] L.N. Silva, Sínteses e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação, Universidade de Minas Gerais, 2013.
- [75] M.I. Giolito, Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratoria diferencial, Giz Editorial, São Paulo, 2004.
- [76] T.O. Egbuchunam, D. Balköse, F.E. Okieimen, Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1572–1582.
- [77] D. a Skoog, F.J. Holler, T. a Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 1998.

- [78] S. Lalas, O. Gortzi, V. Athanasiadis, E. Dourtoglou, V. Dourtoglou, Full Characterisation of *Crambe abyssinica* Hochst. Seed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89 (2012) 2253–2258.
- [79] B. Onorevoli, M.E. Machado, C. Dariva, E. Franceschi, L.C. Krause, R. a. Jacques, et al., A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica*, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 8–16.
- [80] Z. Ullah, M.A. Bustam, Z. Man, Characterization of Waste Palm Cooking Oil for Biodiesel Production, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5 (2014) 134–137.
- [81] L.C. de A. Barbosa, *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, 1st ed., UFV (Universidade Federal de Viçosa), Viçosa, 2007.
- [82] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, R. Tradução Bicca de Alencastro, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5th ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.
- [83] J.U. Garcia, H.I. Dos Santos, a. P. Fialho, F.L.T. Garro, N.R. Antoniosi Filho, M.I.G. Leles, Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio, *Eclet. Quim.* 29 (2004) 41–46.
- [84] G. Poulenat, S. Sentenac, Z. Mouloungui, Fourier-transform infrared spectra of fatty acid salts—Kinetics of high-oleic sunflower oil saponification, *J. Surfactants Deterg.* 6 (2003) 305–310.
- [85] M.F.. Fouda, E.A.. Yousef, S.. Mohamed, Thermal stability of some metal-palmitate soaps which find various industrial applications, *Grasas Y Aceites.* 52 (2001) 317–322.
- [86] P. Tandon, R. Neubert, S. Wartewig, Thermotropic phase behaviour of sodium oleate as studied by FT-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *J. Mol. Struct.* 526 (2000) 49–57.
- [87] P.N. Nelson, H.A. Ellis, N.A.S. White, Solid state <sup>13</sup>C-NMR , infrared , X-ray powder diffraction and differential thermal studies of the homologous series of some mono-valent metal ( Li , Na , K , Ag ) n -alkanoates : A comparative study, *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* 145 (2015) 440–453.
- [88] P.N. Nelson, R.A. Taylor, Theories and experimental investigations of the

structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates, *Appl. Petrochem. Res.* (2014) Ahead of Print.

- [89] D. Chen, D. Liu, H. Zhang, Y. Chen, Q. Li, Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields, *Fuel*. 148 (2015) 79–86.
- [90] M.S. Akanni, E.K. Okoh, H.D. Burrows, H.A. Ellis, The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review, *Thermochim. Acta*. 208 (1992) 1–41.
- [91] P.N. Nelson, H. a Ellis, Odd-even chain packing, molecular and thermal models for some long chain sodium(I) n-alkanoates, *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 299–310.
- [92] M. Silva da Silva, CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI ( *Mauritia flexuosa* L .), ÓLEO DE PALMA ( *Elaeis guineensis*) E SABÕES DO ÓLEO DE BURITI ( *Mauritia flexuosa* L ), Universidade Federal de Pará, 2011.
- [93] P. Torres, P. Norby, J.-C. Grivel, Thermal decomposition of barium valerate in argon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2015).
- [94] G. Wulfsberg, *Inorganic chemistry*, University science books, California, 2000.
- [95] I.C.P. Fortes, P.J. Baugh, Pyrolysis–GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72 (2004) 103–111.
- [96] J. Asomaning, P. Mussone, D.C. Bressler, Pyrolysis of polyunsaturated fatty acids, *Fuel Process. Technol.* 120 (2014) 89–95.
- [97] H.F. Gerçel, Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 92 (2011) 233–238.
- [98] R. a Hites, K. Biemann, On the Mechanism of Ketonic Decarboxylation. Pyrolysis of Calcium Decanoate, *J. Am. Chem. Soc.* 1217 (1972) 5772–5777.
- [99] W. Seames, Y. Luo, I. Ahmed, T. Aulich, A. Kubátová, J. Št’Ávová, et al., The thermal cracking of canola and soybean methyl esters: Improvement of cold flow properties, *Biomass and Bioenergy.* 34 (2010) 939–946.

- [100] P. Torres, P. Norby, J.-C. Grivel, Thermal decomposition of barium valerate in argon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. (2015).
- [101] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1223–1233.

## APÊNDICES

### APÊNDICE 1: Programas de temperatura da pirólise.

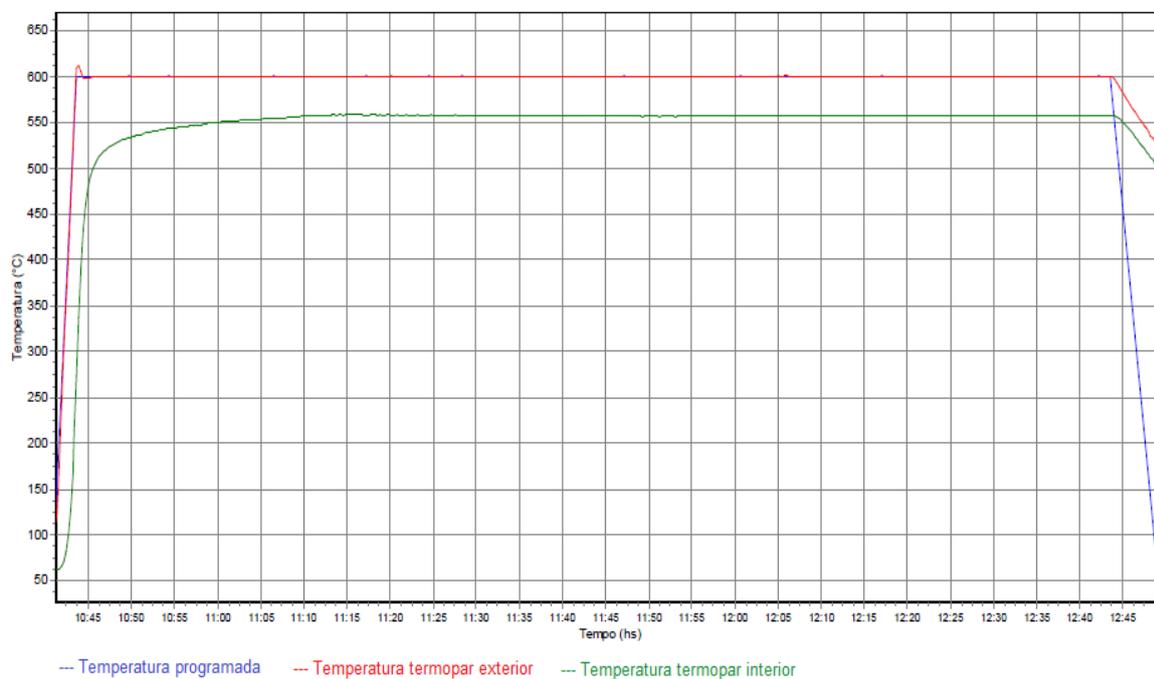


Figura 34: Programa de temperatura para os sabões de magnésio.

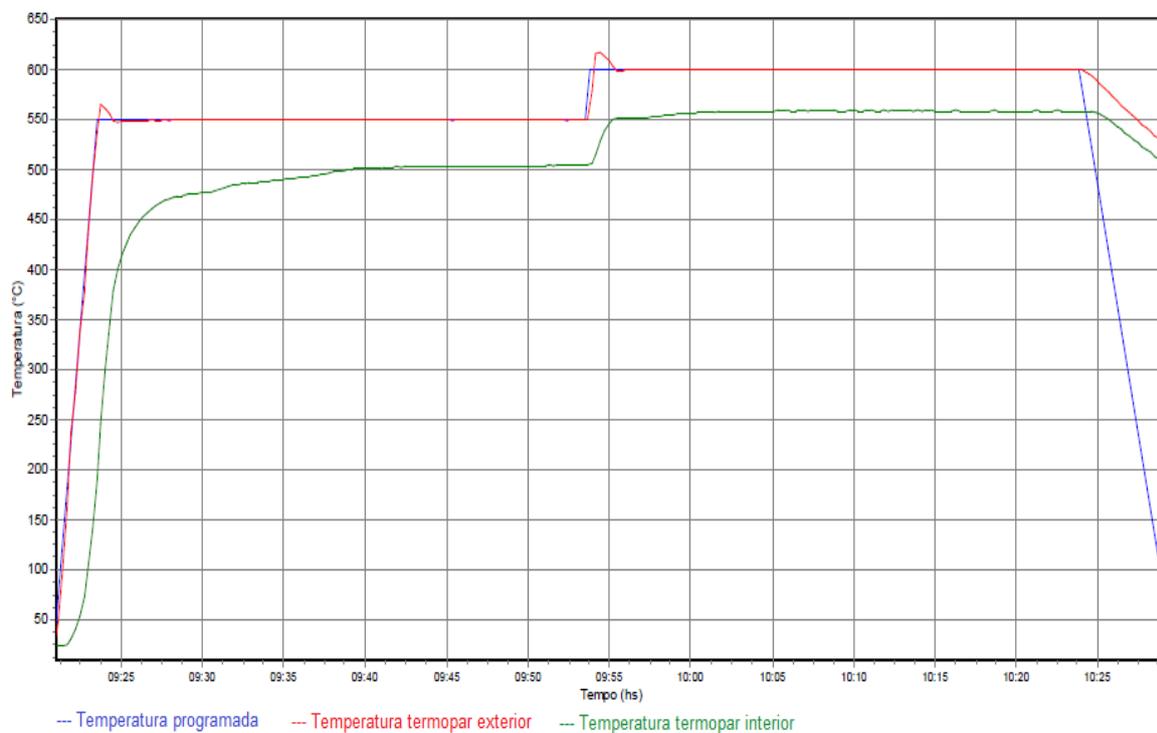


Figura 35: Programa de temperatura para os sabões de sódio e bário.

## APÊNDICE 2: Espectros de infravermelho dos sabões B e C.

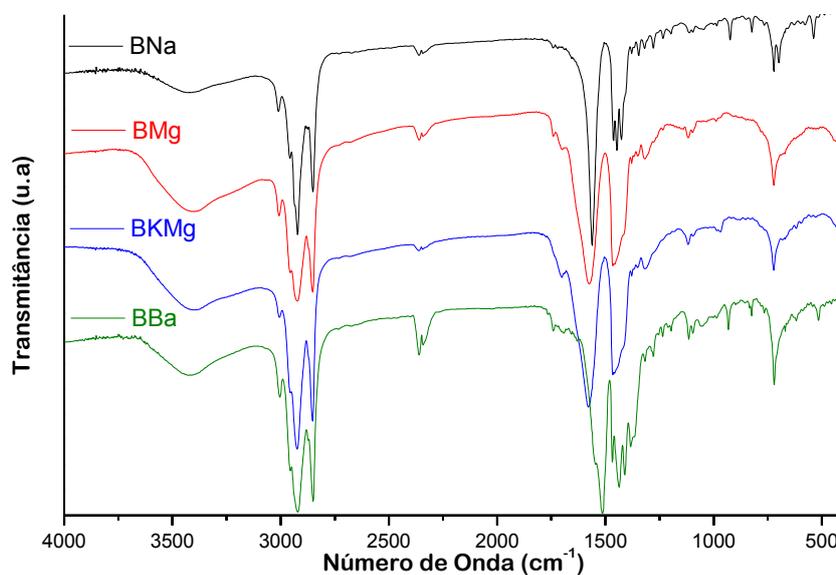


Figura 36: Espectros de infravermelho para os sabões BNa, BMg, BKMg e BBa derivados do óleo B.

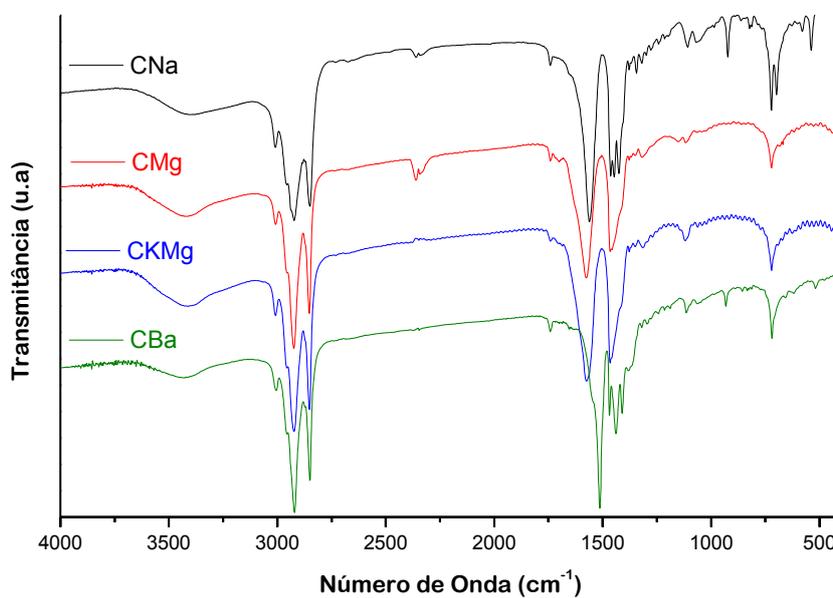


Figura 37: Espectros de infravermelho para os sabões CNa, CMg, CKMg e CBa derivados do óleo C.

### APÊNDICE 3: Análises térmica dos sabões B e C.

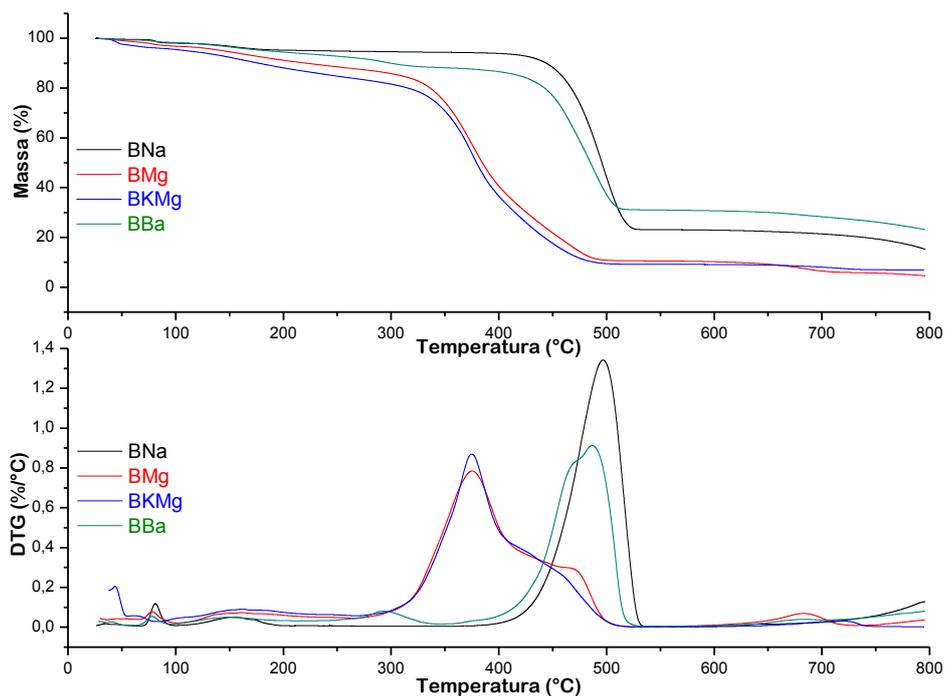


Figura 38: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) dos sabões BNa, BMg, BKMg e BBa.

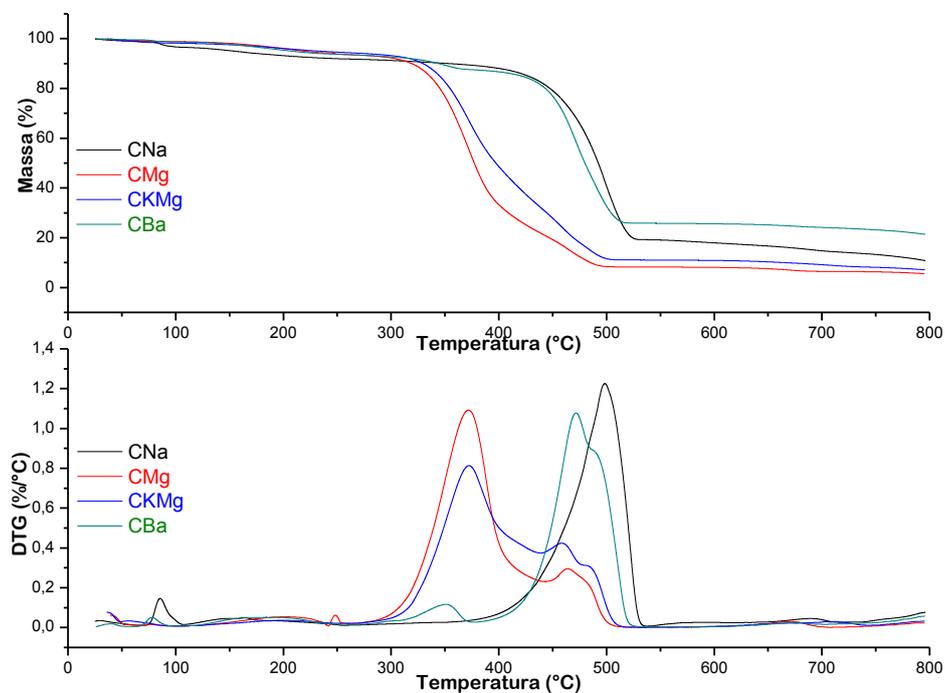


Figura 39: Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) dos sabões CNa, CMg, CKMg e CBa.

#### APÊNDICE 4: Conversão térmica dos sabões B e C.

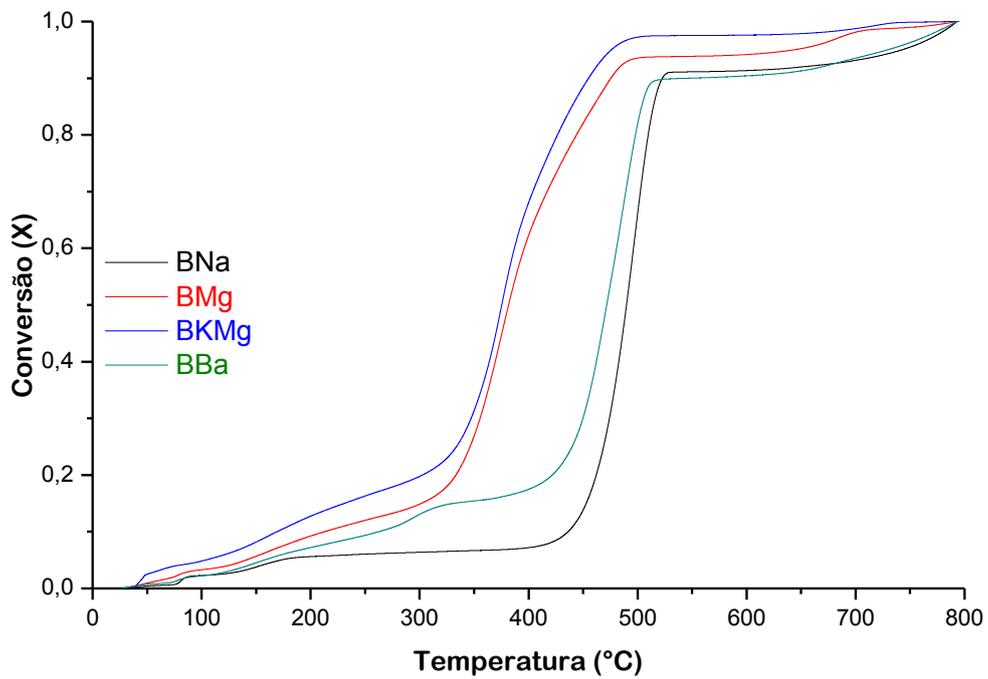


Figura 40: Grau de conversão dos sabões BNa, BMg, BKMg e BBa.

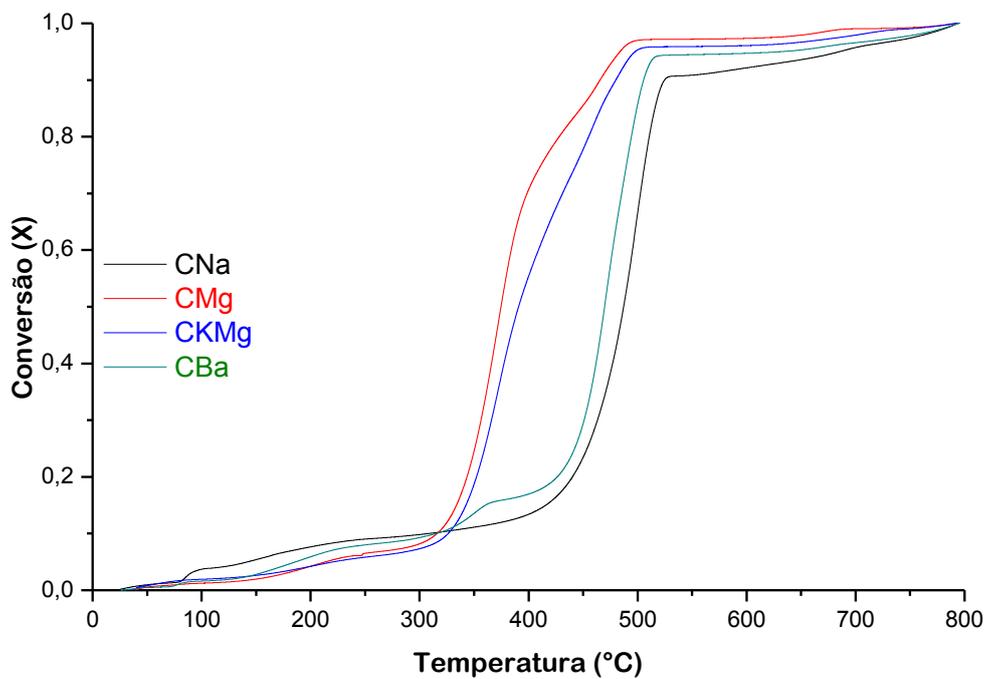


Figura 41: Grau de conversão dos sabões CNa, CMg, CKMg e CBa.

## APÊNDICE 5: Rendimento da pirólise.

*Tabela 19: Rendimentos obtidos na pirólise dos sabões de sódio, bário e magnésio.*

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo sólido</b>	<b>Fração aquosa</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Gases e compostos voláteis</b>
ANa	17,05 ± 0,86	7,59 ± 0,55	45,86 ± 3,99	29,50 ± 5,37
BNa	20,68 ± 0,11	7,24 ± 0,40	48,24 ± 0,64	23,84 ± 0,22
CNa	15,96 ± 0,47	8,71 ± 0,38	50,30 ± 0,69	25,03 ± 0,45
AMg	10,77 ± 0,35	7,21 ± 1,13	45,89 ± 1,88	36,13 ± 0,59
BMg	9,58 ± 0,56	7,78 ± 0,50	51,36 ± 0,68	31,27 ± 0,99
CMg	9,64 ± 0,11	5,39 ± 0,53	53,92 ± 0,45	31,05 ± 0,30
AKMg	11,40 ± 0,07	3,91 ± 0,14	51,69 ± 1,06	32,99 ± 1,17
BKMg	10,42 ± 0,34	5,05 ± 1,13	54,01 ± 1,60	30,51 ± 0,52
CKMg	11,29 ± 0,21	3,70 ± 1,99	50,77 ± 0,80	34,24 ± 2,35
ABa	22,91 ± 1,44	13,84 ± 8,81	34,80 ± 4,58	28,45 ± 5,39
BBa	29,72 ± 1,42	6,44 ± 0,50	37,24 ± 3,56	26,60 ± 2,33
CBa	25,63 ± 1,62	4,98 ± 0,70	44,99 ± 2,32	24,4 ± 1,23

## APÊNDICE 6: Espectros de infravermelho dos bio-óleos B e C.

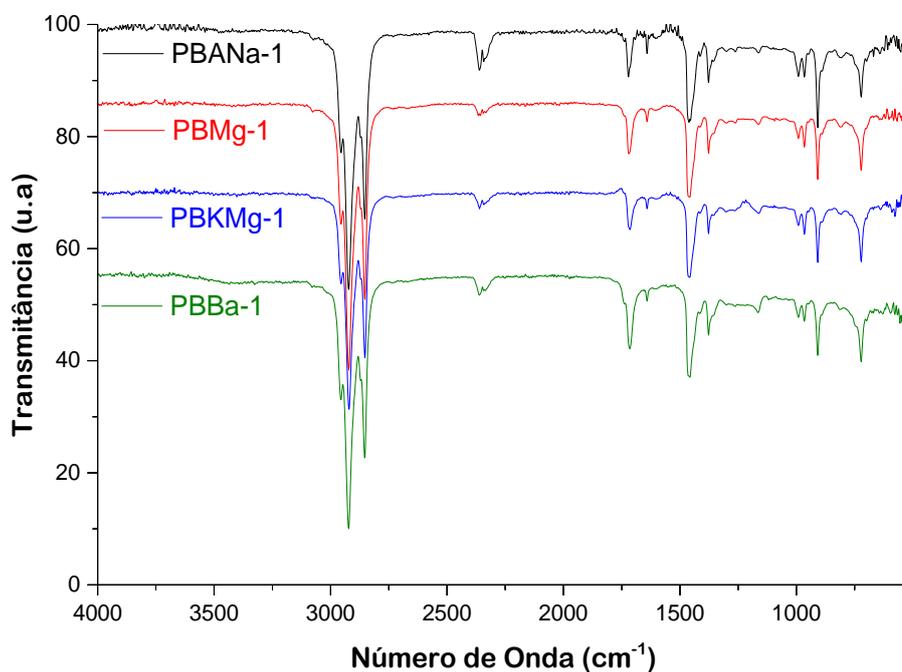


Figura 42: Espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos por pirólises das amostras BNa, BMg, BKMg e BBa.

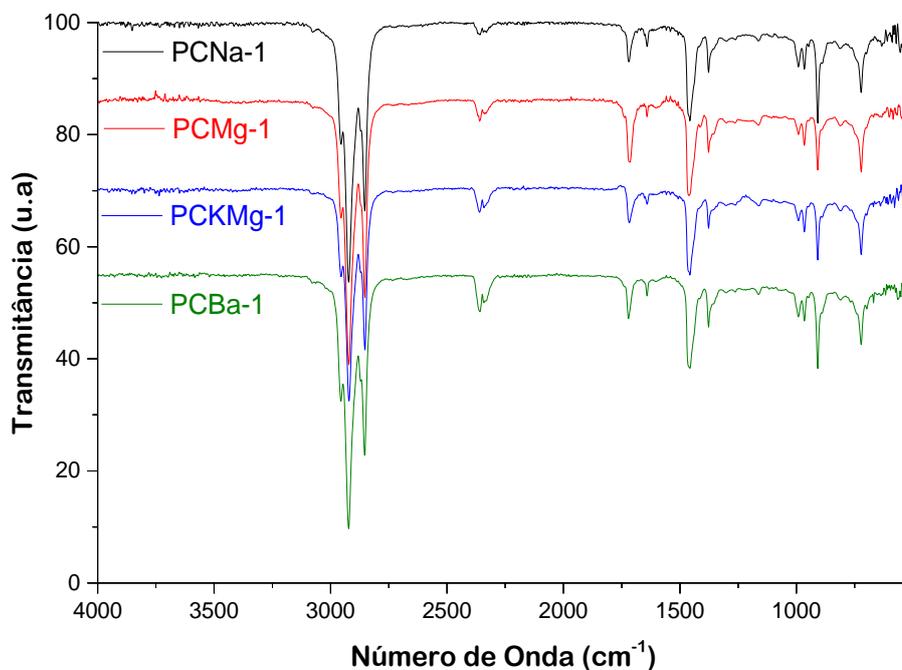


Figura 43: Espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos por pirólises das amostras CNa, CMg, CKMg e CBa.