

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Deise Morone Perígolo

**UMA NOVA ROTA PARA A PRODUÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS:
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE OLEATOS DE Li, Na E K**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICEx/DQ. 1249^a

T. 566^a

Deise Morone Perígolo

**UMA NOVA ROTA PARA A PRODUÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS:
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE OLEATOS DE Li, Na E K**

Tese apresentada ao
Departamento de Química
do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais
como requisito parcial
para obtenção do grau de
Doutor em Ciências –
Química

Belo Horizonte

2017

P426n Perígolo, Deise Morone
2017 Uma nova rota para a produção de combustíveis a partir
T de ácidos graxos [manuscrito] : Decomposição térmica de
oleatos de Li, Na e K / Deise Morone Perígolo. 2017.
[xvi], 117 f. : il.

Orientador: Maria Helena de Araujo.
Coo-orientador: Rochel Montero Lago

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Biocombustíveis
- Teses 3. Decomposição - Teses 4. Hidrocarbonetos -
Teses I. Araujo, Maria Helena de Araujo, Orientador II.
Lago, Rochel Montero.

CDU 043



**"Uma Nova Rota para a Produção de Combustíveis a partir de Ácidos Graxos:
Decomposição Térmica de Oleatos de Li, Na e K"**

Deise Morone Perígolo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

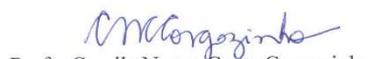

Profa. Maria Helena de Araújo - Orientadora
UFMG


Prof. Rachel Montero Lago - Coorientador
UFMG


Profa. Zuy Maria Magriotis
UFLA


Prof. João Paulo de Mesquita
UFVJM


Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG


Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho
UFMG

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 2017.

Aos meu pais, Geraldo e Joana,
com todo meu amor e gratidão,
dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar, iluminar e me dar força para seguir em frente e não desanimar com as dificuldades.

Ao meu pais e irmãos, por todo amor e compreensão. Obrigada por acreditar em mim, entender minha ausência e estar sempre ao meu lado, seja sofrendo nos momentos difíceis ou comemorando nos momentos alegres.

Ao PH por toda paciência e amor! Por ser esta pessoa admirável que me orgulho de ter escolhido para passar o resto da minha vida.

Aos amigos do coração, pessoas especiais, que nunca deixaram a falta de tempo abalar a nossa amizade. Obrigada, Pricila, Will, Tau, Bruxa, Kassi, Lili, Alana, Josi, Aline, Emiliano.

A professora Maria Helena pela oportunidade de ingressar em seu grupo de pesquisa e pelo incentivo durante todo o curso.

Ao professor Rochel pela disponibilidade, ensinamentos e pelas discussões que contribuíram muito para o meu aprendizado.

Ao GRUTAM por ter me acolhido. Em especial ao Marcelo por toda paciência e ensinamentos durante a realização deste trabalho. Amanda, Arthur, Bituca, Claudilene, Fabiane, Fernandinha, Isadora, Iza, Júlio, Mariana, Natália, Priscila, Samara, Sara e Vivian, muito obrigada!

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

AO IFMT pelo apoio nas etapas finais deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET produzidas.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro nos anos iniciais do doutorado.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho é proposta uma nova rota que combina ácidos graxos com hidróxidos de metais alcalinos para formar carboxilatos intermediários que são termicamente decompostos para formar hidrocarbonetos combustíveis.

Foram preparados materiais a partir da reação de hidróxido de metal alcalino (NaOH, LiOH e KOH) com ácido oleico (AO) em diferentes proporções molares seguido da decomposição térmica que produziu três frações: sólida, líquida e gasosa. Análises da fração líquida por IV, UV-Vis, CG-MS, RMN e CHN sugerem a presença uma mistura complexa contendo principalmente compostos aromáticos, cetonas e aldeídos. A fração gasosa indicou uma seletividade notável para o propano com um pouco de hidrocarbonetos leves contendo até quatro carbonos, hidrogênio e óxidos de carbono. A caracterização dos produtos sólidos por DRX, Espectroscopia Raman, TG, MET, MEV e CHN atestam a presença de carbonatos, óxidos e carbono. O tratamento a 900 °C leva à decomposição do carbonato para CO₂ que oxida o carbono formando CO e regenerando o hidróxido de metal alcalino, que pode, potencialmente, ser usado para um novo ciclo de reação.

ABSTRACT

In this work is a new route that combines fatty acids with alkali metal hydroxides to form carboxylic intermediates that are thermally decomposed to form combustible hydrocarbons.

Materials were prepared from the reaction of alkali metal hydroxide (NaOH, LiOH and KOH) with oleic acids (AO) in different molar proportions followed by thermal decomposition that produced three fractions: solid, liquid and gas. Analysis of the net fraction by IV, UV-Vis, CG-MS, NMR and CHN, a sample of a complex compound mixture containing aromatic compounds, ketones and aldehydes. The gas fraction showed remarkable selectivity for propane with a little C1, C2, C4, H2 and COX. The characterization of the solid products by XRD, Raman spectroscopy, TG, MET, MEV and CHN showed a presence of carbonates, oxides and carbon. The treatment at 900 °C led to the decomposition of carbonate to CO₂ which oxidizes the carbon to CO and regenerating the alkali metal hydroxide, which can potentially be used for a new reaction cycle.

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE ABREVIACOES.....	XVI
Capítulo 1.....	1
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	2
Combustíveis derivados do petróleo.....	2
Produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais	2
Biodiesel	3
Produção de biodiesel a partir de óleos cidos	5
Acidez livre em óleos vegetais	6
Outras rotas para a produção de biocombustíveis	10
Pirólise	11
Hidrotratamento	12
Desoxigenação	12
Utilização de hidróxidos de metais alcalinos para desoxigenação de ácidos graxos	13
OBJETIVOS	15
Objetivos Gerais	15
Objetivos Específicos	15
Capítulo 2.....	16
2. METODOLOGIA.....	17
Síntese dos substratos	17
Decomposição térmica dos substratos	17

Cálculo do balanço de massas da decomposição térmica dos substratos ...	18
Lavagem dos produtos sólidos.....	18
Caracterização dos materiais	18
Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)	18
Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	19
Termogravimetria (TG)	19
Carbono orgânico total (TOC).....	20
Difração de raios X (DRX).....	20
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	20
Espectroscopia Raman.....	20
Análise elementar (CHN)	21
Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	21
Cromatografia gasosa (CG)	21
Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)	21
Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	22
Capítulo 3.....	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO - OLEATO DE Na	24
Preparo e caracterização dos substratos de sódio	24
Decomposição térmica e balanço de massa dos substratos de sódio.....	27
Caracterizações dos produtos sólidos: bruto e lavado	28
Caracterizações dos produtos líquidos.....	37
Caracterizações dos produtos gasosos	40
Considerações	43
Capítulo 4.....	47
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO – OLEATO DE K	48
Decomposição Térmica e Balanço de Massa dos Substratos	51

Caracterização Dos Produtos Sólidos	52
Caracterização dos produtos líquidos	59
Caracterização dos produtos gasosos.....	68
Considerações	72
Capítulo 5.....	74
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO – OLEATOS DE Li.....	75
Decomposição Térmica e Balanço de Massa dos Substratos	78
Caracterização dos produtos sólidos.....	79
Caracterização dos produtos líquidos	84
Caracterização dos produtos gasosos.....	94
Considerações	97
Capítulo 6.....	98
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Li, Na e K.....	99
Oleatos de metais alcalinos.....	99
Considerações	105
Capítulo 7.....	107
7. CONCLUSÕES	108
Capítulo 8.....	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exigências globais de combustíveis em 2012 e previsão para 2035 [5].	3
Figura 2. Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triglicerídeos, formando como subproduto glicerol (adaptado de Coniglio, 2014).	4
Figura 3. Matéria Prima utilizada na produção de biodiesel (2005 - 2012) [2]....	6
Figura 4. Estruturas dos (a) monoglicerídeos, (b) diglicerídeos, (c) triglicerídeos e (d) ácidos graxos livres.	7
Figura 5. Estrutura química do ácido oleico.	7
Figura 6. Elaeis guineenses (palma) e os frutos de palma. [67].	8
Figura 7. Frutos de <i>Jatropha curcas</i> (pinhão manso) [74].	9
Figura 8. Cachos e frutos de <i>Acrocomia aculeata</i> (macaúba) [80].	9
Figura 9. Comparação da produção de óleo de culturas oleaginosas cultivadas no Brasil. [84,85]	10
Figura 10. Esquema do processo pirolítico de biomassa.	12
Figura 11. Esquema do processo de hidrotreamento de biomassa.	12
Figura 12. Reações de desoxigenação catalítica possíveis de acontecer (adaptado de Gosselink <i>et al.</i> 2013)	13
Figura 13. Esquema da produção de combustíveis a partir da reação de ácidos graxos livres com hidróxidos ou óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos formando carboxilato como intermediário.	14
Figura 14. Esquema representativo da decomposição térmica dos materiais.	17
Figura 15. Espectro de infravermelho para o substrato Na ₂ O e o ácido oleico puro.	25
Figura 16. Curvas TG, em fluxo de argônio, dos substratos preparados e do ácido oleico puro.	26
Figura 17. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos.	26
Figura 18. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.	28
Figura 19. Esquema de produção e caracterização dos produtos sólidos (Bruto e Lavado).	29

Figura 20. Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos, antes da lavagem com água.....	29
Figura 21. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.....	30
Figura 22. Espectros Raman para os sólidos lavados obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.....	31
Figura 23. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos a 550 °C....	32
Figura 24. Imagens de MET para os materiais Sólidos Bruto obtidos a 550 °C.	32
Figura 25. Curvas TG dos materiais Sólidos Bruto obtidos da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.....	34
Figura 26. DTA dos sólidos obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.....	35
Figura 27. Curvas TG obtidas para os materiais Sólidos Lavados.....	36
Figura 28. Composição dos materiais sólidos da decomposição térmica, determinada a partir dos resultados de TOC e TG.	37
Figura 29. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir dos diferentes precursores.....	38
Figura 30. Espectroscopia na região do UV-visível para as amostras líquidas obtidas a 550 °C.....	39
Figura 31. Espectro de massas obtido para o ácido oleico contido na fração líquida após decomposição térmica a 550 °C.....	40
Figura 32. Curvas TG e respectivos perda de massa para os substratos 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na e 2.0Na.	41
Figura 33. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 0.7Na.	42
Figura 34. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 0.7Na.	42
Figura 35. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 550 °C.....	43
Figura 36. Distribuição dos produtos para o precursor 2.0Na.....	44
Figura 37. Distribuição de átomos de carbono (mol%) dos diferentes produtos originados na decomposição térmica do substrato 2.0Na.	45
Figura 38. Ciclo de formação e decomposição do oleato de sódio.	46
Figura 39. Espectro de infravermelho do ácido oleico puro e o substrato 2.0 K	48

Figura 40. Carboxilatos de potássio produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de potássio.....	49
Figura 41. Curvas TG dos substratos preparados com hidróxido de potássio e do ácido oleico puro, em atmosfera dinâmica de argônio.	49
Figura 42. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos de potássio.	50
Figura 43. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.	51
Figura 44. Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos produzidos com hidróxido de potássio.	52
Figura 45. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica a 550°C dos substratos produzidos com hidróxido de potássio.	53
Figura 46. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos pela decomposição dos oleatos de potássio a 550 °C.....	54
Figura 47. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C.	54
Figura 48. DTA dos sólidos obtidos na decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C, em atmosfera oxidante.	55
Figura 49. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de argônio, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C.	57
Figura 50. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C após lavagem.....	58
Figura 51. Composição dos materiais sólidos da decomposição térmica, determinada a partir dos resultados de TOC e TG.	59
Figura 52. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir da decomposição dos precursores produzidos com diferentes quantidades de potássio.	60
Figura 53. Espectros na região do UV-visível para as amostras líquidas obtidas a 550 °C.	61
Figura 54. Espectros de ^1H e ^{13}C RMN para o ácido oleico puro.	63
Figura 55. Espectros de ^1H e ^{13}C RMN para a amostra líquida 1.5 K.....	64
Figura 56. Cromatograma obtido para a amostra 1.5 K líquida.	66

Figura 57. Curvas TG e respectivas perdas de massa para os substratos 1.0K, 1.5K e 2.0K.	69
Figura 58. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 2.0K a 550°C.....	70
Figura 59. Cromatograma típico (FID) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 2.0K a 550°C.....	70
Figura 60. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 550 °C.....	71
Figura 61. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 900 °C.....	72
Figura 62. Esquema geral de decomposição de carboxilatos de potássio.	73
Figura 63. Espectro de infravermelho do ácido oleico puro e o substrato 2.0 Li.	75
Figura 64. Carboxilatos de lítio produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de lítio	76
Figura 65. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de argônio, dos substratos preparados com hidróxido de lítio e do ácido oleico puro.	77
Figura 66. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos preparados com hidróxido de lítio.....	77
Figura 67. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.	79
Figura 68. Difrátogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos produzidos com hidróxido de lítio.	80
Figura 69. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica a 550°C dos substratos produzidos com hidróxido de lítio.....	81
Figura 70. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos pela decomposição dos oleatos de lítio a 550 °C.	81
Figura 71. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais sólidos obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.....	82
Figura 72. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.....	84
Figura 73. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir da decomposição dos precursores produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de lítio.	85

Figura 74. Espectro na região do infravermelho do produto líquido obtido da decomposição térmica da amostra 1.5 Li a 550°C.	86
Figura 75. Espectros de infravermelho para os produtos líquidos.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 76. Espectros na região do UV-visível para os produtos líquidos obtidos a 550 °C.	87
Figura 77. Espectros ¹ C de RMN para o ácido oleico puro e a amostra 2.0 Li. .	89
Figura 78. Espectros ¹³ C de RMN do ácido oleico puro e a amostra 2.0 Li.....	91
Figura 79. Cromatograma obtido para a amostra 1.0 Li líquida.....	92
Figura 80. Curvas TG e respectivos perda de massa para os substratos 1.0Li, 1.5Li e 2.0Li.....	94
Figura 81. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 1.5 Li a 550°C.	95
Figura 82. Cromatograma típico (FID) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 1.5 Li.	96
Figura 83. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.	96
Figura 84. Espectros de infravermelho para os substratos 1.5Na, 1.5K e 1.5 Li.	100
Figura 85. Curvas TG, em fluxo de argônio, dos substratos preparados com KOH, NaOH, LiOH e do ácido oleico puro.....	101
Figura 86. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos 1.5Li, 1.5Na e 1.5 K a 550 °C.	102
Figura 87. Espectros na região do UV-visível para as amostras 1.5 K, 1.5 Na e 1.5 Li líquidas obtidas a 550 °C.....	103
Figura 88. Espectro na região do infravermelho dos produtos líquidos obtido da decomposição térmica das amostra 1.5 K, 1.5 Na e 1.5 Li a 550°C.	103
Figura 89. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores 1.5 Li, 1.5 Na e 1.5 K a 550 °C.....	104
Figura 90. Esquema dos produtos formados (% em massa) durante a decomposição térmica do precursor 2.0Na e a seletividade obtida (mol%).....	105
Figura 91. Esquema geral de decomposição térmica de oleatos de metais alcalinos	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de C, H e outros para os materiais Sólidos Bruto obtidos a 550°C	33
Tabela 2. Valores de C,H e outros obtidos para os produtos líquidos obtidos a 550 °C.....	38
Tabela 3. Valores de C, H e relação C/H para os produtos líquidos obtidos a 550°C.....	60
Tabela 4. Produtos sugeridos de acordo com a padrão de quebra no espectrômetro de massas.	67
Tabela 5. Valores de C, H e relação C/H para os produtos líquidos obtidos a 550°C.....	85
Tabela 6. Produtos sugeridos de acordo com a padrão de quebra no espectrômetro de massas.	93
Tabela 7. Comparação entre o uso de lítio, sódio e potássio na decomposição dos respectivos oleatos indicando os fatores positivos (+) e negativos (-) para cada metal.	106

LISTA DE ABREVIÇÕES

AO - Ácido Oleico

DO - Desoxigenação

DCX – Descarboxilação

DCN – Descarboxilação

CG – Cromatografia Gasosa

TG – Termogravimetria

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

CG-MS – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas

TG-MS – Termogravimetria Acoplada a Espectrômetro de Massa

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

TOC – Medida de Carbono Orgânico Total

DRX – Difração de Raios X

UV – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

TCD – Detector de Condutividade Térmica

FID – Detector de Ionização por Chama

Capítulo 1

Introdução, Justificativa e Objetivos

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

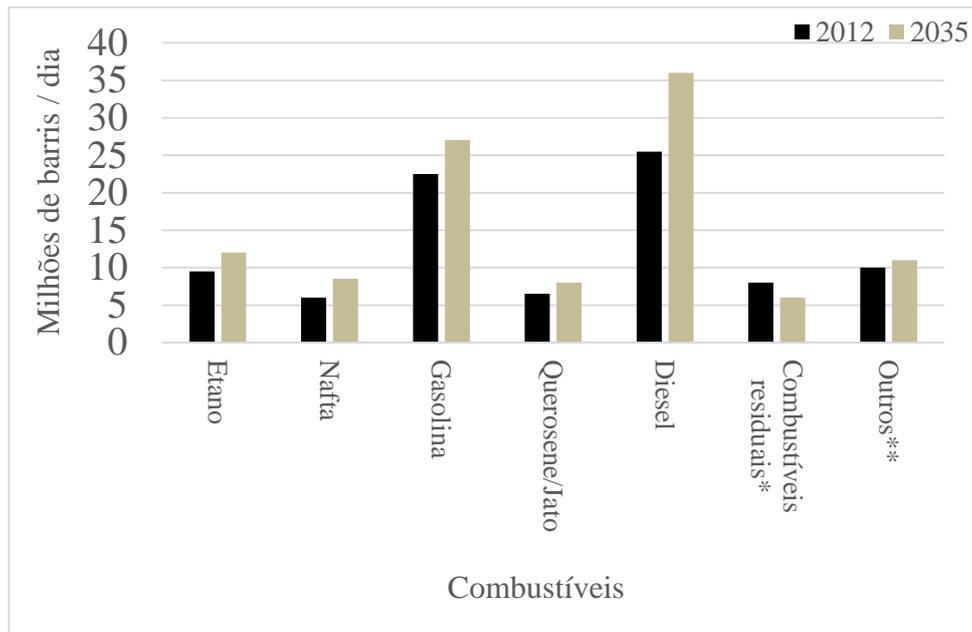
Combustíveis derivados do petróleo

O setor de transportes em todos o mundo é dependente dos combustíveis derivados de petróleo. O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que precisam ser separados por diversos processos para formar os derivados utilizados pelos consumidores e pela indústria em geral [1].

A partir do petróleo bruto se pode obter diferentes produtos: gás de petróleo (1 a 2 átomos de carbono), gás liquefeito de petróleo (3 a 4 átomos de carbono), nafta (5 a 10 átomos de carbono), gasolina (5 a 8 átomos de carbonos), querosene (11 a 12 átomos de carbonos), óleo diesel (13 a 18 átomos de carbonos), óleo lubrificante (26 a 38 átomos de carbonos), óleo combustível (até 39 átomos de carbonos) e resíduos (até 80 átomos de carbonos), servem como material inicial para a fabricação de outros produtos. Nesta faixa de compostos mais pesados estão: coque, asfalto, alcatrão, breu, ceras e outros [2].

Produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais

O crescimento no setor de transportes rodoviário vem aumentando consideravelmente o consumo de combustíveis [3]. Estima-se que a demanda mundial por combustível diesel cresça mais rapidamente do que qualquer outro produto de petróleo refinado em relação a 2035, conforme ilustrado na **Figura 1**[4]. Prevê-se que a necessidade de combustível diesel aumente de 26 milhões de barris por dia em 2012 para aproximadamente 36 milhões de barris por dia até 2035. Enquanto isso, a demanda por gasolina aumentará moderadamente de cerca de 23 milhões de barris por dia em 2012 para 27 milhões de barris por dia em 2035. No mesmo período, estima-se que ocorrerão leves aumentos na demanda de etano/GLP, nafta, lubrificantes, ceras, coque, uso direto de petróleo bruto, etc [5].



*inclui óleo de refinaria

** inclui betume, ceras, coque, petróleo bruto, etc

Figura 1. Exigências globais de combustíveis em 2012 e previsão para 2035 [5].

A produção de biocombustíveis, a partir de óleos vegetais, tem crescido fortemente buscando substituir os combustíveis fósseis devido à limitação das reservas de petróleo e a questões ambientais [6–8]. O uso de óleos vegetais como combustíveis já é estudado há mais de um século. Na Feira Mundial de 1900 em Paris foram exibidos motores a diesel que funcionavam utilizando como combustível o óleo de amendoim [9–12].

No entanto, muitas das propriedades dos óleos vegetais, tais como elevada reatividade, densidade e viscosidade, baixa volatilidade e elevado teor de ácidos graxos livres são grandes inconvenientes para que estes possam ser utilizados como combustíveis de motores a diesel [12–14]. Óleos com alto teor de ácidos inviabilizam a produção de biodiesel pelo método convencional [13,15].

Biodiesel

Biodiesel é uma alternativa aos combustíveis derivado do petróleo. Pode ser usado em carros e qualquer outro veículo com motor diesel. É fabricado a partir de fontes

renováveis (óleo de soja, gordura animal, óleo de algodão, etc, por um processo de transesterificação (**Figura 2**) [16–19].

Na transesterificação dos óleos e/ou gorduras, os triacilglicerídeos são convertidos a ésteres por meio da reação com um álcool de cadeia curta (são mais frequentemente usados metanol ou etanol) na presença de catalisadores, gerando como subproduto glicerol [20–22].

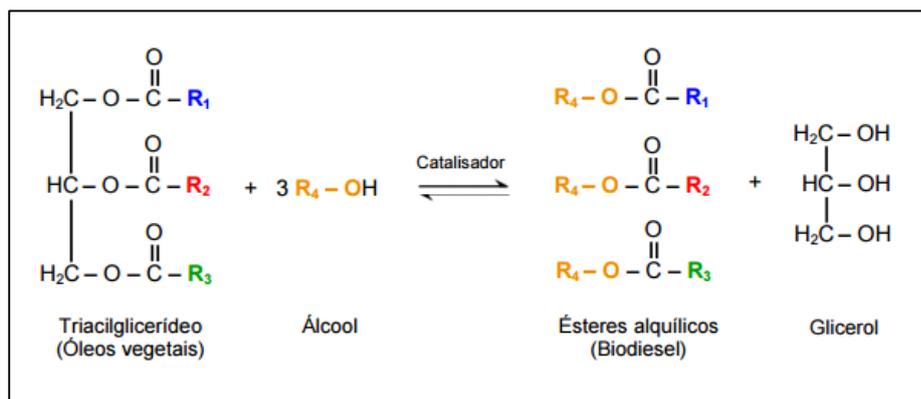


Figura 2. Reação de transesterificação para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir de triglicerídeos, formando como subproduto glicerol (adaptado de Coniglio, 2014).

Nos anos 2000, a União Europeia fixou objetivos para o desenvolvimento de energias renováveis e de biocombustíveis com um plano de ação europeu para a promoção dos biocombustíveis e da liberação de uma diretiva europeia específica em 2003. Essa Diretiva 2003/30/EC relativa à promoção da utilização de biocombustíveis nos transportes determinou que os Estados Membros da União Europeia deveriam assegurar que uma proporção mínima de biocombustíveis e outras energias renováveis fossem colocadas à venda no seu território. Em 2009, a Diretiva 2009/28/EC definiu uma meta mínima de 10% de energias renováveis para os Estados-Membros da UE no consumo final de energia no setor dos transportes até 2020. Também acrescentou critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis. A Diretiva Europeia de Energias Renováveis exige o cumprimento de uma redução mínima de 35% das emissões de gases do efeito estufa (em 2017 essa redução deve ser de no mínimo 50% e de 60% a partir de 2018) [23].

No Brasil, os primeiros estudos concretos para a criação de uma política do biodiesel aconteceram em 2003. Em 2004, o governo lançou o Programa Nacional de

Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O objetivo, na etapa inicial, foi introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional [24,25].

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil, no Brasil, teve início em dezembro de 2004. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% de biodiesel no diesel (B2), em todo o território nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. A partir de março de 2017 a mistura de 8% de biodiesel ao diesel (B8) foi obrigatória no Brasil. De acordo com a Lei nº 13.263 / 16, a mistura passará de B8 a B9 em 2018, de de B9 a B10 em 2019 [26–28].

Produção de biodiesel a partir de óleos ácidos

A conversão de óleos vegetais em biodiesel (ésteres de ácidos graxos) é uma tecnologia já bem estabelecida, contudo, existem ainda diversos desafios relacionados à otimização do processo, ao uso de novas matérias primas e destinação dos subprodutos [29,30].

Um desses importantes desafios é a presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais. O teor de ácidos graxos livres deve ser menor que 2% para que o óleo vegetal possa ser utilizado no processo convencional de produção de biodiesel, usando catalisador básico homogêneo. A presença de ácidos graxos livres afeta a reação de transesterificação, por reagirem com o catalisador básico formando sabão (sais de ácidos graxos) durante a reação, o que dificulta as etapas subsequentes [31–33].

O Brasil, embora se destaque na produção de biodiesel, ainda dispõe de pouca tecnologia para a produção de biocombustíveis a partir de óleos com elevado teor de acidez. A principal matéria prima utilizada atualmente é o óleo de soja (**Figura 3**) [34].

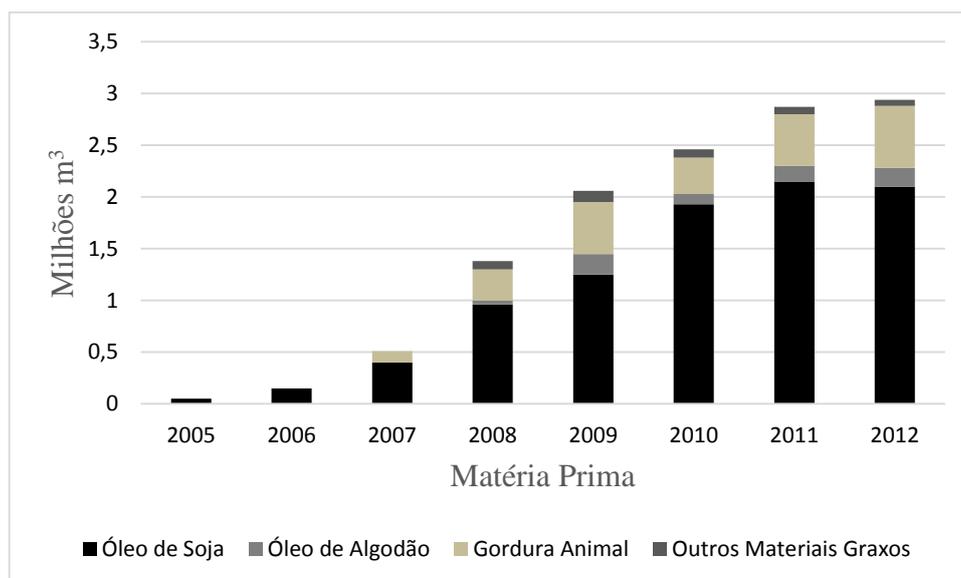


Figura 3. Matéria Prima utilizada na produção de biodiesel (2005 - 2012) [2].

Uma via alternativa para lidar com óleos ácidos consiste em realizar a reação de esterificação utilizando-se de catalisadores homogêneos [35–37] e catalisadores ácidos heterogêneos [38–43].

Alguns exemplos de catalisadores ácidos heterogêneos, como heteropoliácidos, óxidos de metal, resinas e membranas conseguem atingir conversões maiores que 90% de óleos ácidos a biodiesel [44,45]. Entretanto, o alto custo ou a baixa taxa de reuso desses catalisadores ainda representam um problema para sua utilização em grande escala.

Em alguns casos, o óleo vegetal é hidrolisado para produzir mais ácido graxo livre e, em seguida, é esterificado usando catálise ácida [46–48]. Catalisadores como o ácido sulfúrico são utilizados neste tipo de reação. Mas, problemas relativos à oxidação por ácido são um dos inconvenientes desse método ao ser aplicado em indústrias [49,50].

Para contornar este problema, outras reações como hidrólise enzimática, tratamentos hidrotérmicos e fermentação são utilizadas visando transformar os ácidos graxos livres em biocombustíveis [51,52].

Acidez livre em óleos vegetais

Os óleos vegetais são produtos naturais compostos principalmente por glicerídeos, que são produtos da esterificação do glicerol com um, dois ou três ácidos graxos (mono, di e triglicerídeo, respectivamente), como mostrado na **Figura 4** [53,54].

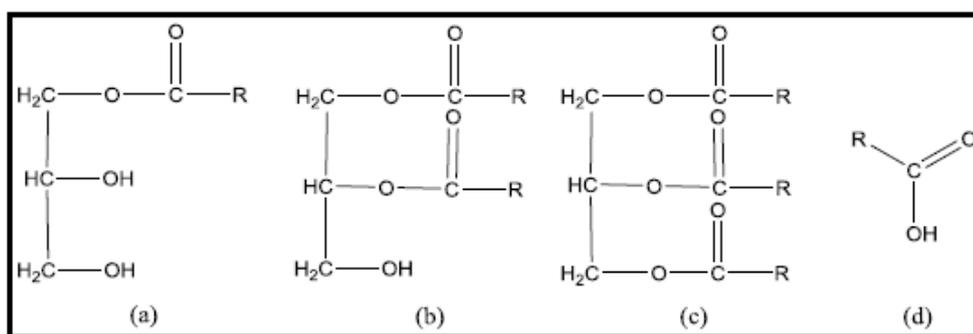


Figura 4. Estruturas dos (a) monoglicerídeos, (b) diglicerídeos, (c) triglicerídeos e (d) ácidos graxos livres.

Os ácidos graxos são compostos nos quais o grupo carboxila encontra-se ligado a cadeias hidrocarbônicas saturadas ou insaturadas com diferentes comprimentos. A definição mais ampla inclui cadeias de todos os comprimentos, porém, os ácidos graxos naturais são constituídos por cadeias contendo entre 4 e 22 carbonos (C_4 a C_{22}). Os ácidos graxos com cadeias contendo 18 átomos de carbono são os mais comuns em óleos e gorduras [55].

O ácido oleico é um ácido graxo monoinsaturado com 18 carbonos (**Figura 5**), muito comum em óleos vegetais.

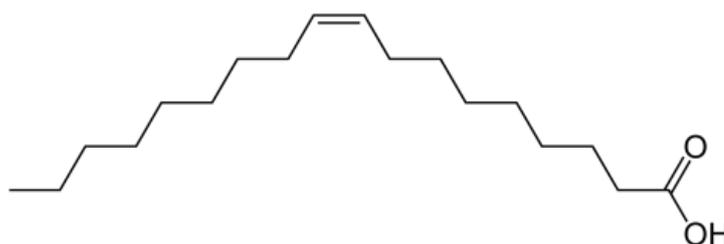


Figura 5. Estrutura química do ácido oleico.

Algumas variáveis como a cultura, o processamento e armazenamento do óleo vegetal podem contribuir para sua acidez livre, que é proveniente da reação de hidrólise do éster glicerídeo, aumentando o teor de ácido graxo livre no meio. Durante o armazenamento do óleo, a presença de umidade ou de enzimas lipases do próprio óleo ou

proveniente de microrganismos, favorecem reações de hidrólise e consequente aumento no teor de ácidos graxos livres [56,57].

Óleos como o de palma (*Elaeis guineensis*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e pinhão manso (*Jatropha curcas*), normalmente podem ter elevado teor de ácidos graxos livres, variando de 20-70% [58–60].

Palma (*Elaeis guineensis*) é uma das oleaginosas mais importantes do mundo, devido à sua alta produtividade e perenidade, e o óleo de palma, extraído principalmente dos frutos da palmeira *E. guineensis* (**Figura 6**), tornou-se recentemente o óleo vegetal mais consumido do mundo [61–64]. Além de seu uso na alimentação humana e animal, o óleo de palma é também uma das matérias-primas mais custo-efetiva para o biodiesel [65,66]



Figura 6. *Elaeis guineensis* (palma) e os frutos de palma. [67].

Jatropha curcas (pinhão manso) (**Figura 7**) é uma planta oleaginosa perene que pertence à família Euphorbiaceae, considera-se que seja originária de México e América Central continental. Tradicionalmente, tem sido usado como uma planta de cobertura e para utilizações medicinais. Nos últimos anos, os países tropicais como a Índia, China, Malásia, Indonésia, Moçambique, Brasil e México, entre outros, têm explorado o potencial da planta pinhão manso como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel [68,69]. O óleo de pinhão manso é uma matéria-prima potencial para biocombustíveis de segunda geração, devido a muitas características: seu cultivo é mais fácil do que para outras culturas oleaginosas; é tolerante à seca e tem a capacidade de crescer em solos com baixo teor em nutrientes, evitando a concorrência com as culturas alimentares pela terra e possui componentes tóxicos o que a torna inútil para uso alimentar [70–73].



Figura 7. Frutos de *Jatropha curcas* (pinhão manso) [74].

A espécie *Acrocomia aculeata* (macaúba) ocorre em áreas com alta incidência solar, adapta-se a solos arenosos e argilosos com baixo teor de água [75]. As espécies de palmeiras estão espalhadas do México à Argentina, Bolívia, Paraguai, Antilhas, com exceção de Equador e Peru. No Brasil, *Acrocomia aculeata* (**Figura 8**) é encontrada principalmente nas regiões Norte e Centro-Sul de Minas Gerais, Oeste de São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul [57,76]. Para a produção de biocombustíveis se destaca por sua elevada produção de óleo [77–79]. Além disso, a macaúba, do ponto de vista agrônômico, é considerada uma estratégia para a recuperação e preservação de Áreas de Preservação Permanente (APP) e de reserva legal para agregar valor ao solo [80,81].



Figura 8. Cachos e frutos de *Acrocomia aculeata* (macaúba) [80].

Como pode ser observado no gráfico apresentado na **Figura 9** a quantidade de óleo produzido pelos frutos de palma, macaúba e pinhão manso é superior a de outras espécies utilizadas para produção de combustíveis alternativos como a soja. Por isso torna-se viável o aproveitamento dessas para a produção de biocombustíveis. Além disso, são plantas resistentes e que não competem com culturas alimentares [82,83]. Contudo, o

óleo produzido pela polpa possui elevado teor de acidez o que torna mais difícil o processo de produção de biodiesel.

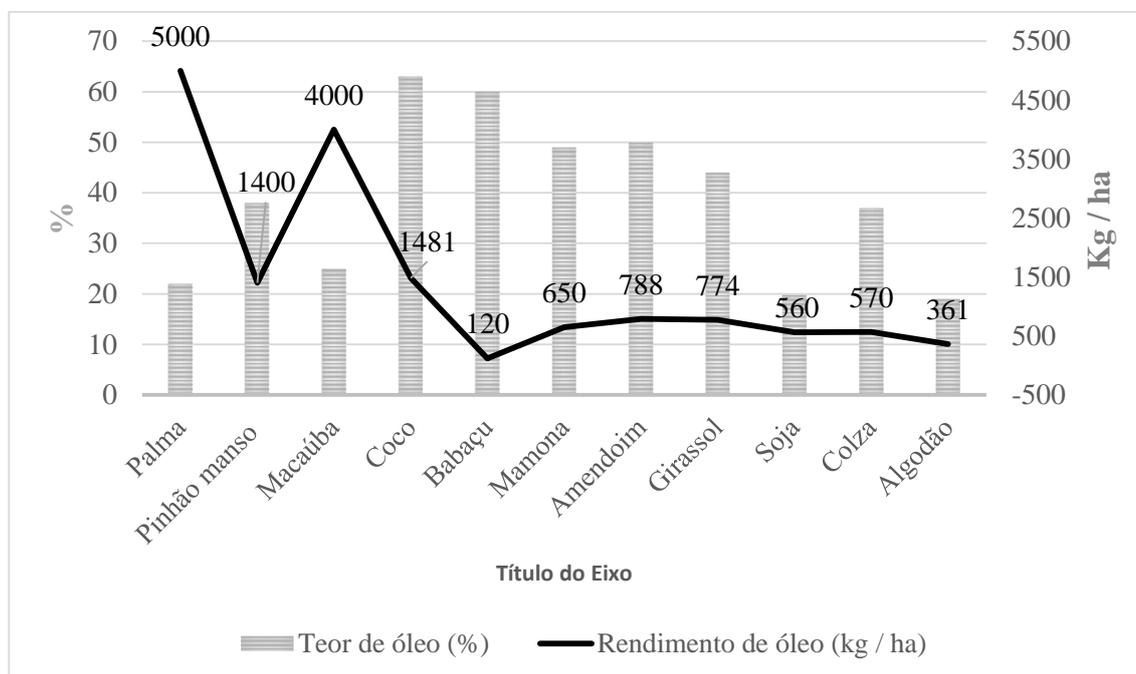


Figura 9. Comparação da produção de óleo de culturas oleaginosas cultivadas no Brasil. [84,85]

A acidez livre em óleos está intimamente relacionada com a qualidade dos mesmos. Essa variável é também influenciada pelo processamento e armazenamento do óleo e dos frutos [86,87]. Durante o armazenamento, a acidez pode ser aumentada por meio da atividade respiratória do grão ou fruto, que torna possível a condensação de água na superfície dos grãos. Isto faz com que o ambiente se torne mais propício à manifestação de infecção e infestação dos grãos por fungos, insetos, ácaros e outros micro-organismos. Do mesmo modo, no armazenamento do óleo, a presença de umidade e/ou enzimas lipases, presentes no óleo ou de origem microbiana, promovem a formação de ácidos graxos livres por meio de um processo conhecido como rancidez hidrolítica [88,89]. A rancidez hidrolítica promove a hidrólise da ligação éster da molécula de triglicerídeo, produzindo ácidos graxos livres [86,90].

Outras rotas para a produção de biocombustíveis

Várias abordagens para a produção de combustíveis a partir de biomassa, tais como pirólise [91–94], hidrotreamento [95–98] e desoxigenação [99–102] têm sido

investigadas. Todas essas rotas levam a processos de desoxigenação de substratos renováveis e potencialmente podem ser utilizadas para a conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos combustíveis.

Pirólise

O processo mais comum de conversão de biomassa em fontes energéticas é conhecido como pirólise (**Figura 10**). Esse processo se baseia na decomposição térmica do material na ausência de oxigênio, formando novos produtos. Conhecida também como craqueamento (do inglês *cracking*), a pirólise da biomassa produz frações gasosas, líquidas e sólidas [103]. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. A fração sólida consiste principalmente em cinzas e carbono (dependendo da temperatura empregada no processo), que podem ser utilizados como combustível ou na fabricação de carvão ativado, por meio da sua posterior ativação com CO₂ e/ou vapor de água. A fração líquida, também chamada de óleos pirolíticos, ou bio-óleo, é uma mistura complexa de compostos aromáticos e alifáticos oxigenados [104–106]. As proporções dependem do método empregado e o rendimento e qualidade do produto são influenciados pelas condições operacionais e o tipo da biomassa [107].

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo) [104,108].

Embora a biomassa, a partir de fontes vegetais, consista essencialmente de celulose, hemiceluloses e lignina, juntamente com quantidades menores de produtos extrativos, umidade, minerais e materiais voláteis, cada tipo de biomassa exhibe uma característica particular quando pirolisado, devido à proporção dos seus componentes constituintes, com isso o processo pirolítico apresenta baixa seletividade [109,110]. Além disso, a pirólise da celulose ocorre principalmente por reações de desidrogenação, despolimerização e fragmentação que são as principais reações competitivas dominantes que podem acontecer em diferentes temperaturas e ocasionar a perda de hidrogênio e carbono na forma de H₂O, CO e CO₂ [109,111].

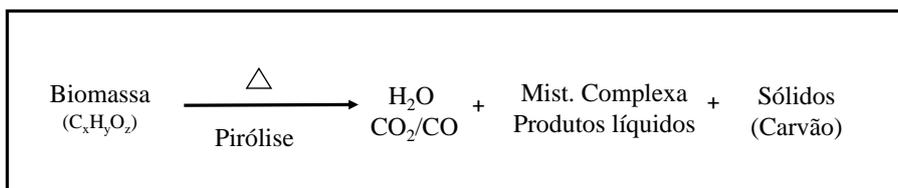


Figura 10. Esquema do processo pirolítico de biomassa.

Hidrotratamento

Sabe-se que quanto maior o teor de hidrogênio e menor o conteúdo de oxigênio de um composto, melhor será a qualidade do combustível. Processos de hidrogenação são muito interessantes para a produção de combustíveis [112–114]. Atualmente, o processo de hidrogenação mais amplamente utilizado para a conversão de petróleo e produtos petrolíferos é o hidrotratamento (**Figura 11**). Trata-se de uma hidrogenação não destrutiva, utilizado com a finalidade de melhorar a qualidade do produto, sem alteração apreciável do ponto de ebulição [115].

O hidrotratamento é muito comum para o processo de *upgrade* do bio-óleo [116]. O processo produz uma grande quantidade de carvão e de alcatrão, o que resulta em desativação do catalisador e o entupimento do reator [115]. Além disso, o hidrotratamento precisa ser realizado em um reator, com fluxo de hidrogênio, e catalisadores com características hidrogenantes, o que torna o processo caro.

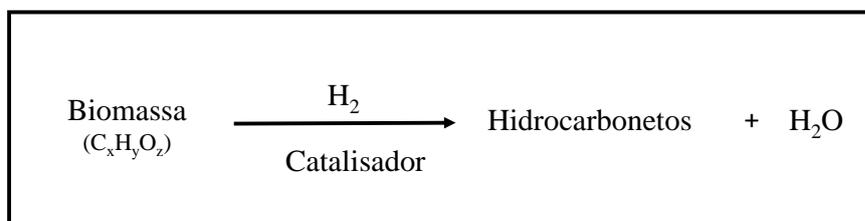


Figura 11. Esquema do processo de hidrotratamento de biomassa.

Desoxigenação

Desoxigenação (DO) é toda reação que envolva a remoção de oxigênio a partir de uma molécula [117].

Hidrodesoxigenação é o processo em que o oxigênio é removido de uma molécula utilizando-se H_2 . Para os ácidos graxos, isso significa utilização de H_2 para que o carbono do grupamento carboxila forme hidrocarbonetos e água [117].

Descarboxilação/descarbonilação (DCX/DCN) abrange as reações de DO em que o oxigênio é removido de uma molécula na forma de CO₂ (descarboxilação) ou CO (descarbonilação). Para os ácidos graxos, isso renderia hidrocarbonetos e CO₂ no caso da descarboxilação; e hidrocarbonetos, CO e H₂O quando da descarbonilação. Como H₂ não é consumido durante estas reações, a DCX/DCN pode prosseguir durante as reações de DO em presença ou não de H₂. Em qualquer um destes casos, o hidrocarboneto resultante apresenta um átomo de carbono a menos do que o ácido original [117–119].

Um esquema geral, mostrando as reações de desoxigenação é mostrado na **Figura 12**.

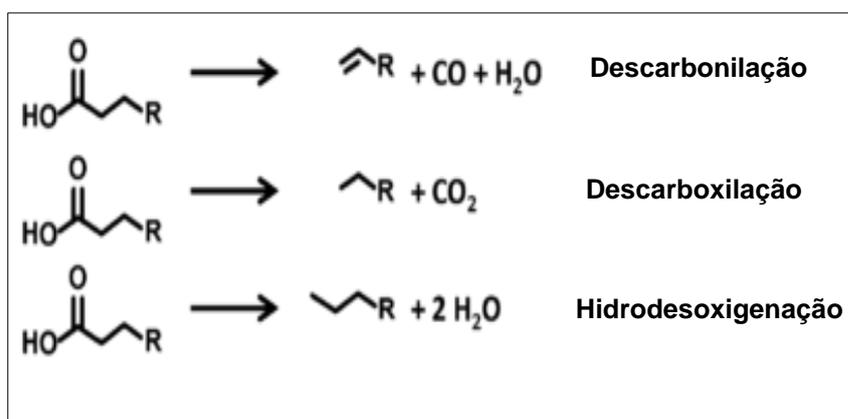


Figura 12. Reações de desoxigenação catalítica possíveis de acontecer (adaptado de Gosselink *et al.* 2013)

Utilização de hidróxidos de metais alcalinos para desoxigenação de ácidos graxos

Na literatura não foram encontrados trabalhos envolvendo a utilização de metais alcalinos para conversão de óleos ácidos em combustíveis. Contudo, pesquisas mostram a utilização de carboxilatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos para a descarboxilação de ácidos carboxílicos aromáticos [120].

Neste trabalho foi investigada uma rota para a produção de combustíveis utilizando óleos ácidos. Essa rota baseia-se na reação de ácidos graxos livres com hidróxidos de metais alcalinos formando intermediários carboxilatos seguido de sua decomposição térmica, como exemplificado na **Figura 13** para o NaOH. Foi utilizado o ácido oleico como modelo para os ácidos graxos livres, já que a concentração deste ácido graxo é significativa em óleos de diferentes culturas.

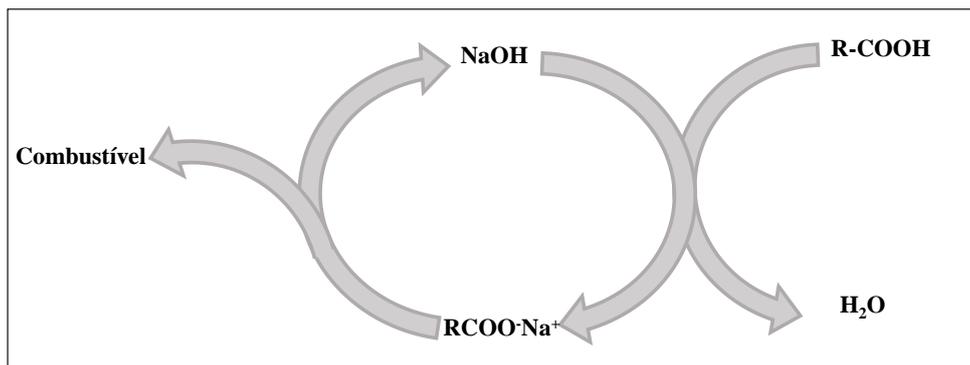


Figura 13. Esquema da produção de combustíveis a partir da reação de ácidos graxos livres com hidróxidos ou óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos formando carboxilato como intermediário.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Desenvolver processos para a conversão óleos vegetais com elevado teor de acidez em combustíveis utilizando hidróxidos metálicos.

Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar carboxilatos a partir da reação de hidróxidos de metais alcalinos (NaOH, KOH, LiOH) com ácido oleico;
- Identificar e caracterizar os produtos formados pela decomposição térmica dos carboxilatos produzidos (produtos sólidos, líquidos e gasosos) utilizando as técnicas DRX, Espectroscopia Raman, IV, TOC, TG, RMN, MET, MEV, CG, CG-MS e TG-MS.
- Investigar como a variação da proporção hidróxido de metal alcalino/ácido oleico influencia na distribuição dos produtos formados.

Capítulo 2

Metodología

2. METODOLOGIA

Síntese dos substratos

Todos os reagentes necessários foram utilizados sem tratamento prévio. O ácido oleico utilizado para todas as sínteses possui teor de 99,5 % (Synth). Os materiais obtidos, após a reação foram tratados em estufa a 80 °C por 24 horas e resfriados até temperatura ambiente em dessecador.

Os substratos de sódio foram sintetizados por meio da reação do ácido oleico com NaOH (Vetec, 99%) em diferentes proporções molares (1.5:1, 1:1, 1:1.5 e 1:2) AO:NaOH, denominados 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na e 2.0Na.

Os materiais de potássio e lítio foram sintetizados utilizando ácido oleico com KOH (Synth, 85%) ou LiOH (Synth, %) em diferentes proporções molares (1:1; 1.5:1 e 2.0:1) AO:KOH ou AO:LiOH denominados respectivamente 1.0K, 1.5K, 2.0K os materiais de potássio e 1.0Li, 1.5Li e 2.0Li os materiais de lítio.

Decomposição térmica dos substratos

Para a decomposição térmica dos substratos, 60-100 mg dos mesmos foram colocados em um reator de quartzo e aquecidos, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ em um forno tubular horizontal (**Figura 14**). Para esse tratamento, utilizou-se uma atmosfera de argônio em temperaturas de 550 e 900 °C. Os materiais permaneceram nessas temperaturas por 20 min.

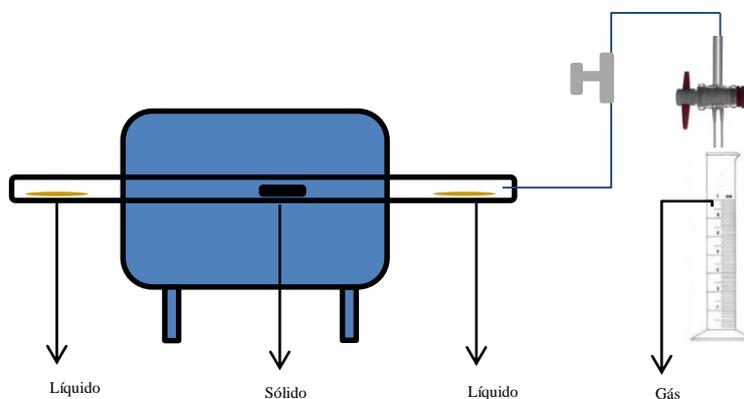


Figura 14. Esquema representativo da decomposição térmica dos materiais.

Ao final do processo a 550 °C foram obtidos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os produtos sólidos foram coletados ao final da reação na região central do reator, os produtos líquidos ficaram condensados nas extremidades do tubo e os gases foram coletados em um tubo graduado vertical imerso em uma proveta com água. Entre o reator e o tubo com os gases foi colocada uma válvula que, ao final da reação, era fechada. Após adaptação de um septo à válvula, os gases foram coletados em uma seringa para injeção no CG.

Cálculo do balanço de massas da decomposição térmica dos substratos

Os cálculos de balanço de massa foram realizados utilizando a proporção mássica de cada fração (sólida, líquida e gasosa) produzida em relação à massa de precursor utilizado na decomposição térmica. As massas dos produtos sólidos e líquidos foram pesadas em uma balança analítica, e a massa de gás foi obtida por diferença. As reações foram realizadas em triplicata.

Lavagem dos produtos sólidos

Os produtos sólidos obtidos foram lavados com água deionizada. Para esta lavagem, o sólido foi disperso em água por 24 horas. A mistura foi então filtrada a vácuo e o precipitado lavado repetidas vezes com água deionizada. O sólido obtido da lavagem foi analisado por espectroscopia Raman e termogravimetria e a solução filtrada foi analisada por carbono orgânico total.

Caracterização dos materiais

Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

Os substratos contendo diferentes proporções molares foram caracterizados por TG-MS. As medidas foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C

equipado com uma fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolar. Foi utilizado o método MID (*Multiple Ion Detection*) no qual são escolhidas as massas esperadas para detecção. Foram então considerados todos os isômeros do ácido oleico e de suas possíveis quebras (isômeros C₁-C₄). As amostras (aproximadamente 20 mg) foram aquecidas em fluxo de argônio (20 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 40-900 °C a uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os substratos e os produtos líquidos obtidos na decomposição térmica foram submetidos a análises na região do Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos materiais de sódio foram registrados em um aparelho Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras para cada amostra. Os espectros foram obtidos pelo modo de transmitância, utilizando pastilhas de KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa Perkin-Elmer (7 toneladas), diluindo a amostra de interesse em KBr, na proporção de 1:100.

Os materiais de lítio e potássio foram analisados pela técnica de ATR. Os espectros foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Frontier Single Range-MIR com Attenuated Total Reflectance (ATR) acoplado e registrado na região de 550-4000 cm⁻¹, resolução 4cm⁻¹ e 16 varreduras.

Termogravimetria (TG)

O material sólido obtido após a reação de decomposição dos substratos e o sólido obtido após a lavagem com água foram caracterizados por TG. As análises foram conduzidas em um equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu, em fluxo de ar ou argônio (50 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 25-900 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para as análises, cerca de 2,0 mg das amostras foram dispostas em um cadinho de alumina para a realização do experimento.

Carbono orgânico total (TOC)

Os teores de carbono orgânico total e de carbono inorgânico no material sólido obtido após a decomposição térmica dos substratos foram analisados em um equipamento Shimadzu TOC-V CPH, com fator de diluição de 1000 vezes.

Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X dos substratos e dos sólidos após a decomposição térmica foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando o método do pó, radiação Cu K α com varredura de 10-80° e velocidade de 4° min⁻¹, no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG,

As fases presentes nos materiais analisados foram identificadas utilizando-se o software *Crystallographica* e os Arquivos de Padrões de Difração (Pattern Diffraction Files, PDF).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) foram obtidas para o produto sólido da decomposição térmica dos substratos brutos. As imagens de MEV foram adquiridas em um equipamento Quanta 200 FEG e as imagens de MET foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV.

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas para o sólido obtido da decomposição térmica dos substratos antes e após lavagem com água. Para essas medidas, foi utilizado um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a

amostra utilizou-se laser no comprimento de onda de 633 nm, potência de 2 mW e foram realizadas 10 varreduras de 10 segundos cada.

Análise elementar (CHN)

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o sólido e o líquido obtidos na decomposição térmica foi realizada em um analisador CHN Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis dos materiais líquidos diluídos em acetona foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro Shimadzu UV 2550. As análises foram registradas na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

Cromatografia gasosa (CG)

Os gases liberados durante a decomposição térmica dos substratos foram analisados por cromatografia gasosa (CG). Foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo GC 2014, equipado com os detectores TCD (*Thermal conductivity detector*), FID (*flame ionization detector*) e metanador. O volume de injeção foi de 1 µL utilizando injeção manual.

A calibração foi realizada utilizando uma mistura padrão contendo 3,5% mol dos gases H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e C₂H₂ em N₂.

Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)

Os líquidos obtidos da decomposição térmica dos substratos, em diferentes concentrações, foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

O GC/MS utilizado foi um Shimadzu QP2010S – Plus equipado com um quadrupolo como analisador e fonte de ionização por impacto eletrônico. Foi utilizada coluna capilar HP-5MS (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm) e Hélio como gás de arraste. A

temperatura do injetor foi de 275 °C e da interface de 280 °C. A programação da temperatura no forno da coluna iniciou a 70 °C com uma rampa de 3 °C/min até 120 °C, onde permaneceu por 4 min. Após, foi feita uma rampa de 2 °C/min até 180 °C e mantida nesta temperatura por 1 min. Em seguida, elevou-se a temperatura (3 °C/min) até 250 °C e manteve nesta temperatura por 15 minutos.

As amostras foram extraídas por imersão direta utilizando micro extração em fase sólida. Foi utilizada uma fibra de poliacrilato (85µm) e sílica fundida que foi imersa em um sistema a 50 °C, contendo 5µL de amostra, 1µL de acetona e 20mL de água ultra pura.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os líquidos obtidos da decomposição térmica dos precursores foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram adquiridos em um equipamento Bruker AVANCE-III 400 Nanobay, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente (δ ppm).

Capítulo 3

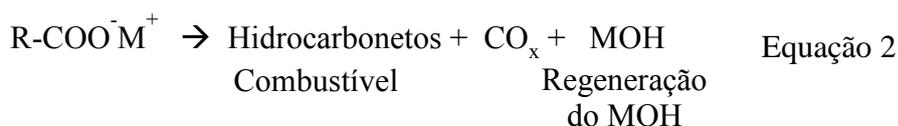
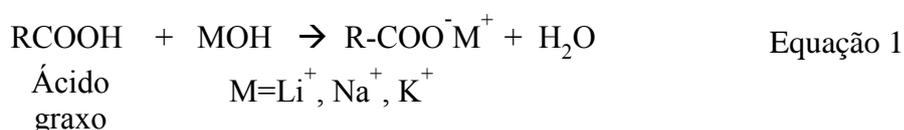
Resultados e Discussão

Carboxilato de sódio

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO - OLEATO DE Na

Preparo e caracterização dos substratos de sódio

Neste trabalho, foi proposta uma rota inédita para a produção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos com alto teor de acidez e hidróxido de sódio. Essa rota consiste na produção de substratos a partir da reação do ácido oleico com hidróxidos/óxidos em diferentes proporções molares seguida da decomposição térmica destes substratos para a produção de hidrocarbonetos. Esse processo é representado de forma simplificada nas equações 1 e 2.



Nesta parte do projeto, foram preparados substratos AO:NaOH em diferentes proporções molares (1.5:1, 1:1, 1:1.5 e 1:2) denominados 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na e 2.0Na, respectivamente. A formação dos carboxilatos de sódio foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho, e a decomposição térmica destes substratos foi estudada inicialmente por TG, em fluxo de argônio, na faixa de temperatura de 40-900 °C. Esse estudo foi necessário para a determinação das temperaturas de decomposição dos substratos. Em seguida, os experimentos foram conduzidos em um reator tubular horizontal.

O espectro de infravermelho para o ácido oleico puro (**Figura 15**) apresenta dois picos em 2926 e 2854 cm^{-1} , que são atribuídos a vibrações assimétricas e simétricas de CH_2 [121]. Análises por IR após a reação do ácido oleico com NaOH mostrou bandas entre 1445-1420 e 1640-1628 cm^{-1} correspondem à deformação axial do ânion carboxilato [122], confirmando sua formação.

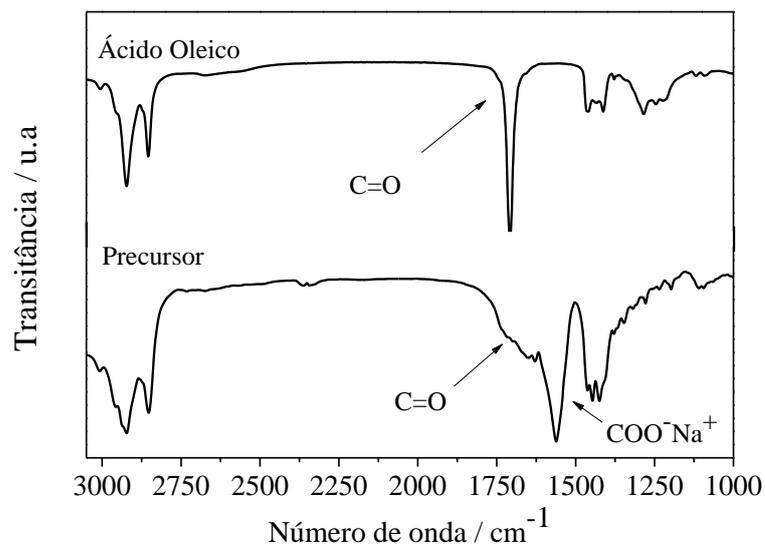


Figura 15. Espectro de infravermelho para o substrato 2.0Na e o ácido oleico puro.

A coordenação das cargas de origem carboxílica com metais causa o deslocamento da frequência de ressonância da deformação axial da ligação C=O dos grupos carboxílicos da região de 1710 cm^{-1} para a faixa de $1590\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, dependendo do metal envolvido e da forma de coordenação [123,124]. A significativa diminuição da banda em 1710 cm^{-1} indica que o ácido oleico reagiu com o hidróxido de sódio [121].

As curvas TG e DTA obtidas em fluxo de argônio para os substratos e para o ácido oleico puro são mostradas nas **Figuras 16 e 17**, respectivamente. Observa-se que o ácido oleico puro mostrou uma perda de 100% em aproximadamente 300°C relacionada à evaporação/decomposição do mesmo.

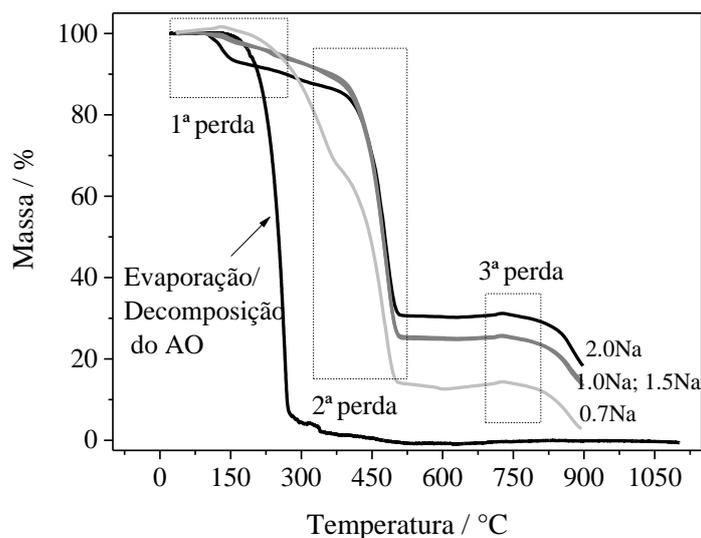


Figura 16. Curvas TG, em fluxo de argônio, dos substratos preparados e do ácido oleico puro.

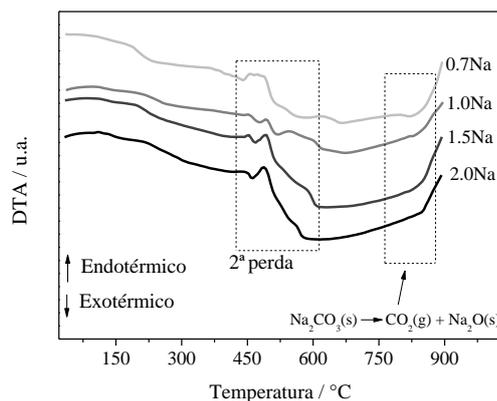


Figura 17. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos.

As curvas de decomposição térmica dos substratos apresentaram, de modo geral, três perdas de massa nas faixas de 100-400, 400-500 e 700-900 °C.

Na região da primeira perda de massa (100-400 °C), a decomposição térmica da amostra 0.7Na é a que mais se assemelha ao ácido oleico puro em relação às demais amostras, indicando que existe ácido oleico sem reagir neste substrato. As demais amostras apresentaram perda de massa de aproximadamente 7% nessa região.

A segunda perda de massa é bastante intensa (**Figura 16**), de 62 a 80%, sendo que quanto maior o teor de sódio, menor a perda de massa nessa região.

Já a terceira perda de massa, em temperaturas maiores, acima de 700 °C, está provavelmente relacionada à decomposição de compostos inorgânicos, tal como o

carbonato de sódio (Equação 3) [125]. Valores entre 10 (para 0.7Na) e 12% (para 1.5Na e 2.0 Na) foram observados. Pode-se notar que quanto maior o teor de sódio na amostra, maior é a terceira perda de massa. Tal perda se refere à decomposição de carbonato de sódio.



Além disso, verificou-se que a porcentagem restante de material ao final da análise termogravimétrica aumenta à medida que uma maior porcentagem de sódio foi utilizada na preparação do substrato (3% para o precursor 0.7Na e 18% para o 2.0 Na). Este resultado está de acordo com o esperado, pois para o precursor 2.0Na a contribuição em massa do sódio ao final da decomposição térmica deve ser maior, provavelmente na forma de Na₂O. É importante notar ainda que esta última perda de massa continua acima de 900 °C, de forma que o resíduo final obtido provavelmente ainda contém carbonato de sódio.

Decomposição térmica e balanço de massa dos substratos de sódio

A partir dos resultados obtidos por análise térmica dos substratos preparados, experimentos em um reator tubular horizontal (**Figura 14**) foram conduzidos nas temperaturas de 550 e 900 °C. As reações foram realizadas em atmosfera de argônio.

A 550 °C, três frações foram obtidas: sólida, líquida e gasosa. A proporção entre as frações produzidas estão exibidas na **Figura 18**.

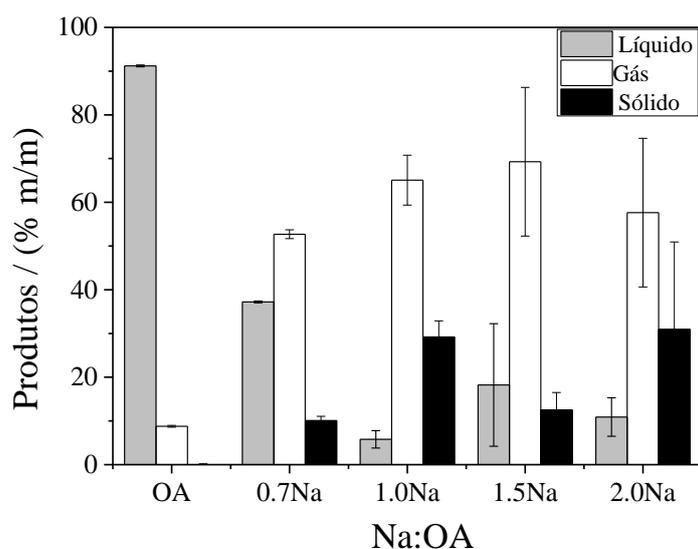


Figura 18. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

O ácido oleico apresentou-se majoritariamente no estado líquido, devido à sua evaporação/decomposição. O aumento do teor de sódio na amostra eleva também a porcentagem da fração sólida (10% de sólido para amostra 0.7Na e 30% de sólido para amostra 2.0Na) e diminui a fração líquida (37% de líquido para a amostra 0.7Na e 11% de líquido para a amostra 2.0Na). A fração gasosa se apresenta como principal em todas as amostras que contêm sódio.

Caracterizações dos produtos sólidos: bruto e lavado

Os materiais sólidos (brutos) obtidos após a decomposição térmica a 550 °C, todos de coloração acinzentada/preta, foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, termogravimetria, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica da transmissão. Esses sólidos brutos foram lavados com ácido clorídrico diluído e, após lavagem, caracterizados por termogravimetria, espectroscopia Raman e carbono orgânico total. Um esquema de produção e caracterização dos produtos sólidos é mostrado na **Figura 19**.

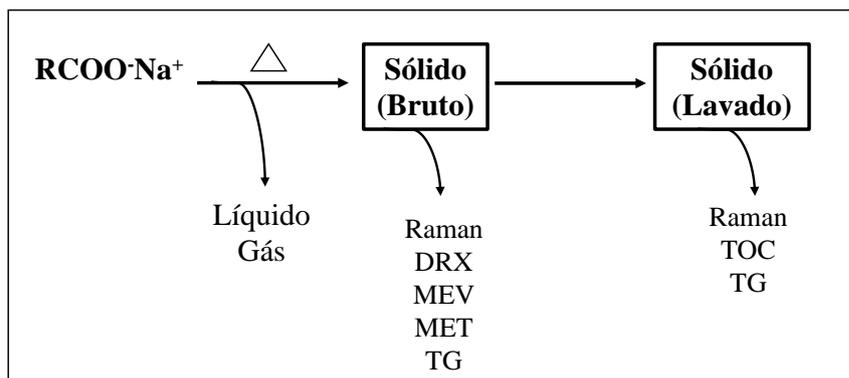


Figura 19. Esquema de produção e caracterização dos produtos sólidos (Bruto e Lavado).

Os difratogramas obtidos para os sólidos brutos apresentaram padrão de difração em concordância com a fase carbonato de sódio (Na_2CO_3 , JCDPS 37-451) (**Figura 20**).

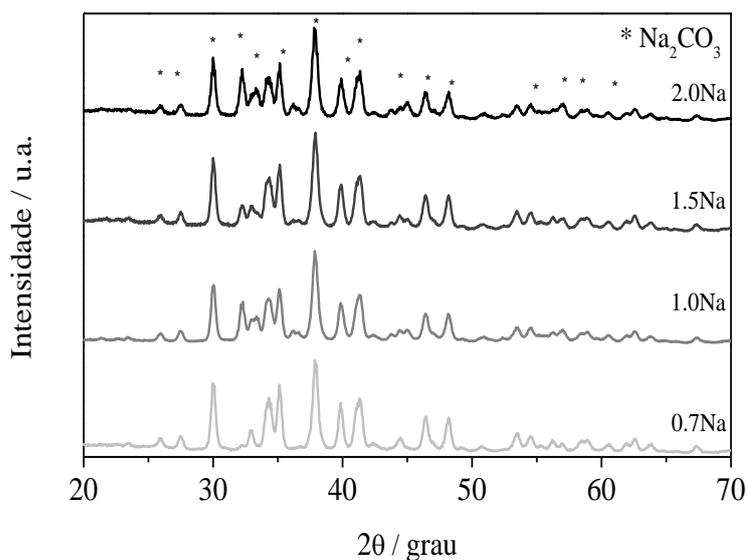


Figura 20. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos, antes da lavagem com água.

Não foram observados sinais relativos a outros compostos, como carbono ou Na_2O . Estes resultados sugerem que essas substâncias presentes no sólido bruto estão amorfas ou em quantidades bem menores, em relação ao Na_2CO_3 .

A fim de verificar a presença de carbono e outras fases na amostra, espectros Raman foram obtidos para os sólidos da decomposição térmica dos substratos. Todos os espectros se mostraram semelhantes (**Figura 21**).

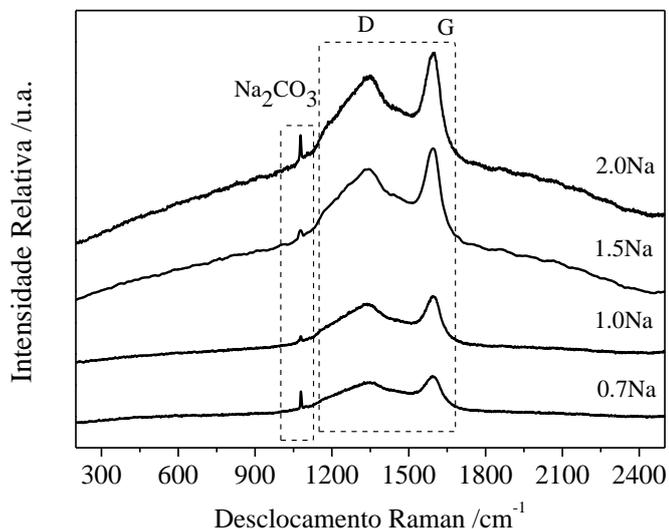


Figura 21. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

Os espectros apresentaram três bandas principais: em 1068, 1350 e 1588 cm⁻¹. A banda centrada em 1068 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento simétrico C-O do Na₂CO₃ [126], o que está de acordo com a fase observada nos difratogramas de raios X. As bandas em 1350 e 1588 cm⁻¹ são referentes às bandas D e G, respectivamente, típicas de materiais carbonáceos [127]. A banda D implica na presença de carbono (C) desorganizado ou defeituoso, e a banda G está relacionada a estiramento de C grafíticos (Csp²), mais organizados [128].

A fim de obter espectros com menos interferência para as fases de carbono, os sólidos foram lavados com ácido clorídrico diluído para que o carbonato de sódio presente nos mesmos fosse removido (**Figura 22**).

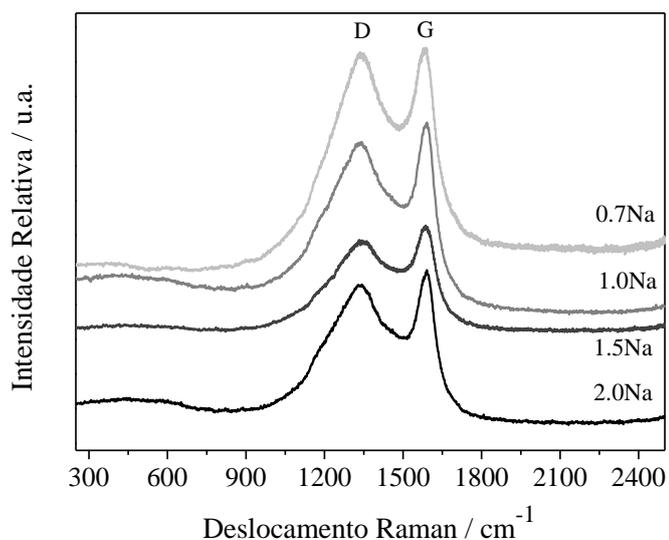


Figura 22. Espectros Raman para os sólidos lavados obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

Após a lavagem é possível observar a presença somente das bandas típicas de carbono (bandas G e D). Nos espectros dos materiais sólidos obtidos após a lavagem com água a banda G também apresentou uma intensidade mais elevada em relação à banda D, indicando que as estruturas de carbono formadas apresentam um caráter grafítico.

Estes resultados evidenciam a presença de fases carbonáceas no material sólido, possivelmente com cristalinidade muito baixa, uma vez que elas não foram observadas no DRX.

Nas imagens de MEV obtidas para o sólido bruto (**Figura 23**) foi possível observar aglomerados com formatos pontiagudos que podem indicar a presença de carbonatos [129–131].

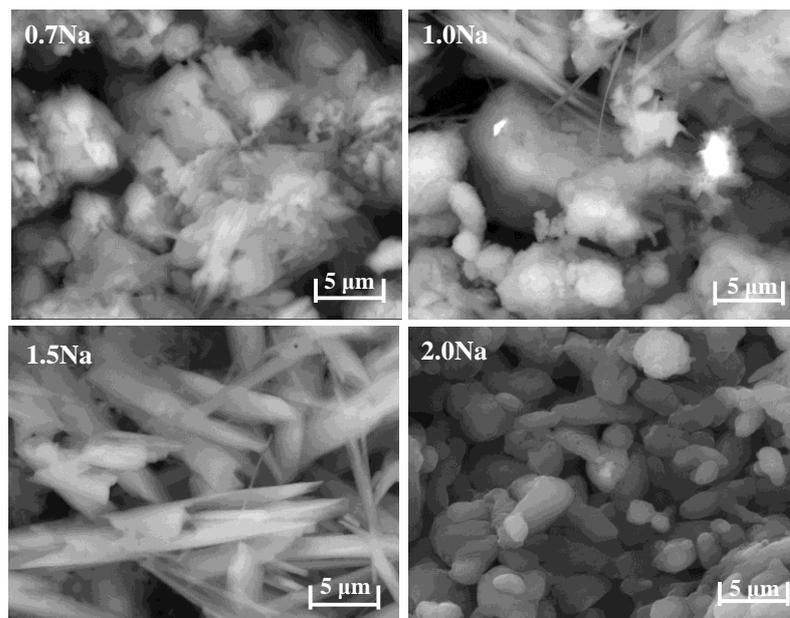


Figura 23. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos a 550 °C.

Por outro lado, nas imagens de MET (**Figura 24**) foram observadas estruturas amorfas e partículas que podem estar relacionadas a fases de carbono, como grafeno, em concordância com o observado pelo Raman.

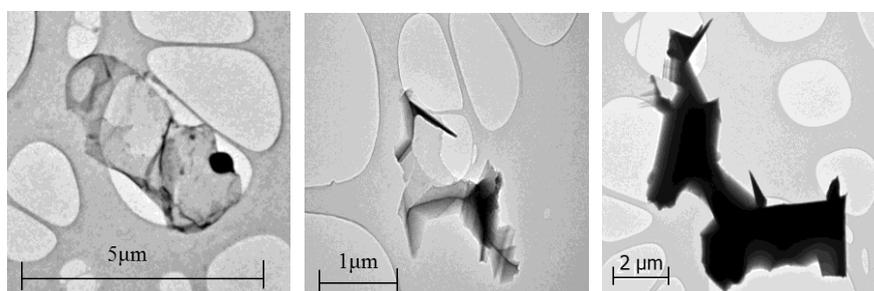


Figura 24. Imagens de MET para os materiais Sólidos Bruto obtidos a 550 °C.

Foram realizadas Análise Elementar (CHN) para os produtos sólidos brutos obtidos a 550 °C, e os resultados são mostrados na Tabela 1.

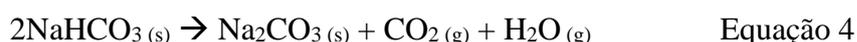
Tabela 1. Teores de C, H e outros para os materiais Sólidos Bruto obtidos a 550°C

Amostra	% C	% H	% Outros
0.7Na	29	1	70
1.0Na	19	1	80
1.5Na	22	1	77
2.0Na	13	1	86

É possível perceber um maior teor de carbono para a amostra 0.7Na e um menor teor de carbono para a amostra 2.0Na. Estes resultados eram esperados, pois na amostra 0.7Na existe uma menor concentração de hidróxido de sódio e maior concentração de ácido oleico, que possui em sua estrutura 18 átomos de carbono.

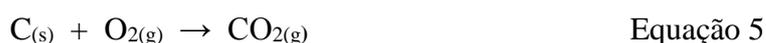
As análises TG dos sólidos brutos foram realizadas entre 25 e 900 °C, em atmosfera oxidante (ar) e uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (**Figura 25**). A partir destas curvas, foi possível inferir a respeito do teor de carbono presente nos sólidos oriundos da decomposição dos substratos.

Observa-se, para todos os materiais, uma perda inicial, em temperaturas abaixo de 150 °C, que pode estar relacionada à perda de água e à decomposição do bicarbonato de sódio (NaHCO₃). O bicarbonato de sódio se decompõe em temperaturas relativamente baixas (cerca de 100 °C) para formar carbonato de sódio, conforme a Equação 4 [132].



Para o material 1.0Na, verifica-se uma maior porcentagem de hidratação ou teor de bicarbonato, uma vez que essa perda inicial a baixas temperaturas é mais evidente.

Devido à atmosfera oxidante, as estruturas de carbono presentes nos materiais são oxidadas de acordo com a Equação 5.



As curvas obtidas mostraram uma perda de massa exotérmica em 300-500 °C relacionada à oxidação do carbono. Essa perda de massa acontece a temperaturas relativamente baixas em comparação com outros materiais à base de carbono [133]. Esse

fato pode estar relacionado à presença de impurezas, como fases de sódio, e de estruturas de carbono defeituosas e/ou funcionalizadas no material.

De acordo com as perdas de massa observadas, os teores de carbono foram calculados em 17, 25, 9 e 5% para os precursores 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na, 2.0Na, respectivamente.

Também pode ser observada uma perda de massa em temperaturas superiores a 750 °C, possivelmente relacionada com a decomposição de carbonato [134].

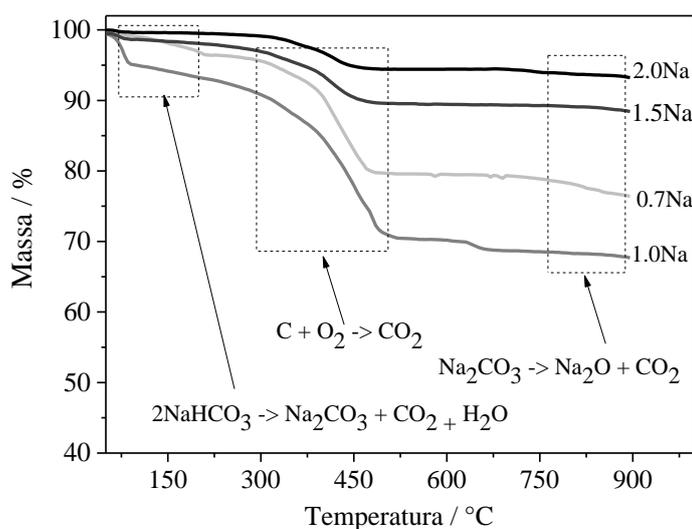


Figura 25. Curvas TG dos materiais Sólidos Bruto obtidos da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

De maneira geral, nos sólidos com maior teor de sódio, restam uma maior porcentagem de material ao final da TG (93% para 2.0Na e 76% para 0.7Na), provavelmente devido a substâncias que se decompõem em temperaturas superiores a 900 °C, como o Na₂O. O material 1.0Na possui um comportamento atípico, uma vez que ao final da TG há apenas 68% de resíduo, valor menor que para a amostra 0.7Na. Isso provavelmente se deve à produção de pouco carbonato de sódio. Provavelmente o material 1.0 Na deposita mais carbono e, além disso, apresenta uma perda extra entre 600–700 °C, embora os motivos para tal ainda não sejam claros.

Por meio de análises de DTA (**Figura 26**) pode-se inferir que esses eventos de perda de massa são endotérmicos.

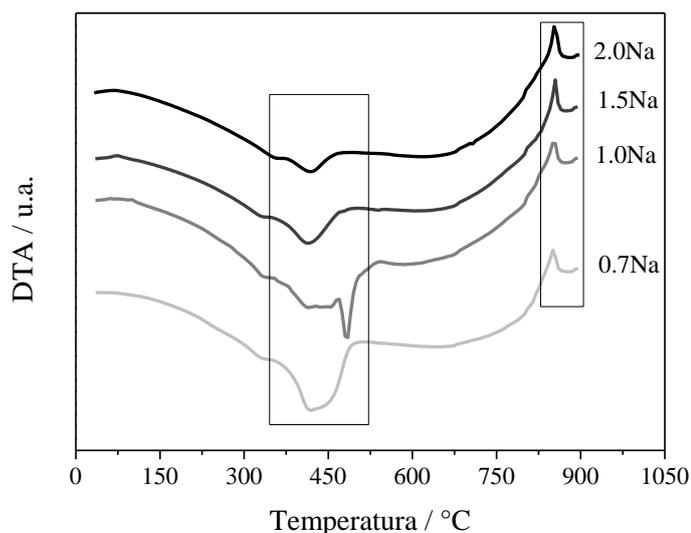
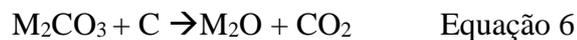


Figura 26. DTA dos sólidos obtidos na decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

Kim e Lee [134] estudaram a decomposição de carbonato de sódio adicionando fontes de carbono no meio e concluíram que, após adição de carbono, as taxas de decomposição de ambos os carbonatos foram melhoradas. As reações de decomposição ocorrem segundo as Equações 6 e 7 :



Para confirmar que todo o sólido bruto obtido na decomposição a 550 °C é formado apenas por carbono e carbonato, após lavagem do produto sólido com água, foi realizada uma análise termogravimétrica em atmosfera oxidante. Os resultados encontrados são mostrados na **Figura 27**.

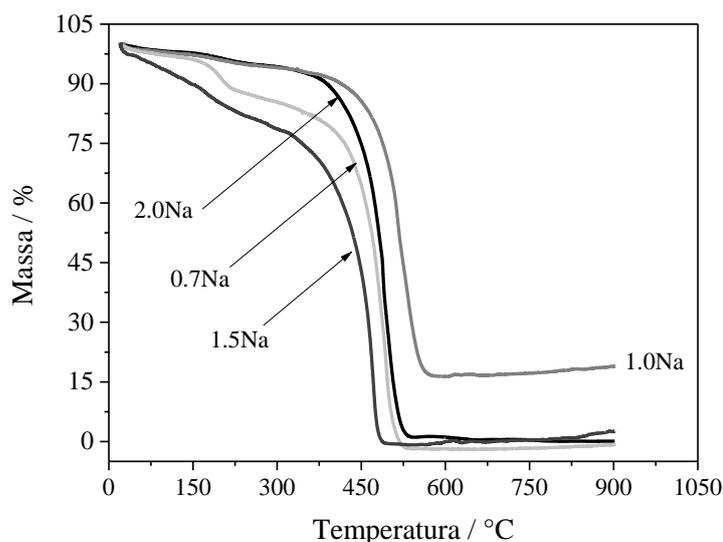


Figura 27. Curvas TG obtidas para os materiais Sólidos Lavados.

Os materiais 0.7Na, 1.5Na e 2.0Na apresentaram massa restante de aproximadamente zero, indicando que todo o material presente era carbono que se oxidou durante a análise (conforme Equação 4). Já o material 1.0Na apresentou 19% de massa restante, indicando que possivelmente neste sólido existe ainda presença de carbonato de sódio que não foi removido durante o processo de lavagem (talvez por estar recoberto com carbono) e que provavelmente apenas 6% (25% da análise do material sem lavar e 19% do material lavado) é formado por carbono.

Os resultados de DRX, espectroscopia Raman e TG mostraram a presença de C e Na_2CO_3 no sólido de decomposição térmica dos substratos. Entretanto, também era esperada a formação de Na_2O durante o processo.

O teor desse óxido nos sólidos obtidos após a decomposição térmica dos substratos foi inferido indiretamente por medidas de carbono orgânico total (TOC). As análises de TOC permitem estimar a concentração de carbono inorgânico na amostra, que, neste caso, está relacionado à fase Na_2CO_3 . Os teores de carbono foram obtidos através das curvas de TG. Logo, considerando esse teor obtido e o resultado das análises de TOC, pode-se calcular, de forma indireta, a porcentagem de Na_2O presente no sólido. A **Figura 28** apresenta os teores de cada componente na fração sólida obtida após a decomposição térmica dos substratos.

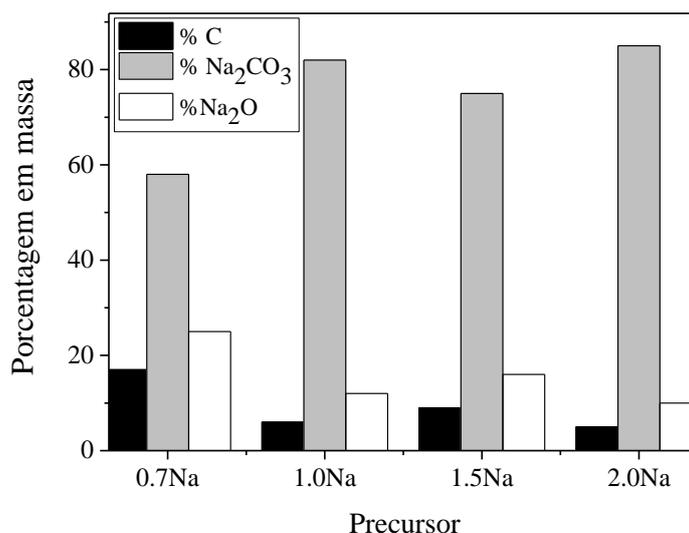


Figura 28. Composição dos materiais sólidos da decomposição térmica, determinada a partir dos resultados de TOC e TG.

Em todos os casos, como esperado, o Na₂CO₃ foi o componente principal do produto sólido. O teor de C diminuiu à medida que excesso de sódio foi utilizado na reação. O produto proveniente do 2.0Na possui menor porcentagem de Na₂O produzido (10%), o que provavelmente ocorre, pois a disponibilidade de C neste sólido é pequena (apenas 5%).

Caracterizações dos produtos líquidos

Os materiais líquidos obtidos após decomposição térmica a 550 °C, todos de coloração amarelada, foram caracterizados por análise elementar, espectroscopias nas regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Os resultados obtidos para os teores de C e H por análise elementar são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de C,H e outros obtidos para os produtos líquidos obtidos a 550 °C.

PRECURSORES	%C	%H	%OUTROS
0.7Na	76	7	17
1.0Na	71	7	22
1.5Na	65	7	28
2.0Na	72	6	22

Os resultados de análise elementar foram semelhantes para todas as amostras. A composição geral mostra claramente um valor muito elevado da relação C/H. Estudos realizados por Asomaning e colaboradores também indicaram a presença de produtos líquidos aromáticos a partir de desoxigenação de ácido oleico [99].

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras líquidas são mostrados na **Figura 29**.

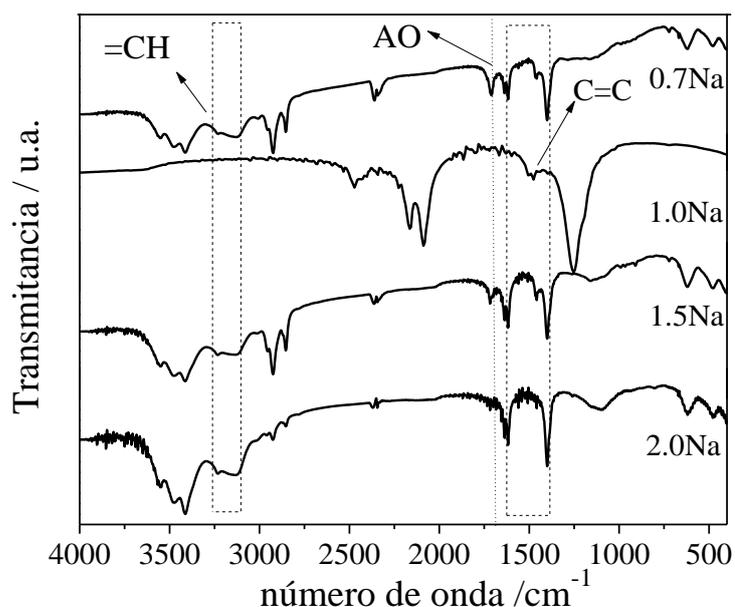


Figura 29. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir dos diferentes precursores.

Os espectros mostram que todas as amostras líquidas possuem bandas similares na região do infravermelho, indicando que elas possivelmente são formadas por substância(s) similar(es).

Bandas no intervalo de 3040-3290 cm^{-1} estão relacionadas com o alongamento =CH, e bandas na região compreendida entre 1400 e 1650 cm^{-1} são associadas ao alongamento C=C de compostos aromáticos. Alguns dos espectros mostraram uma

pequena banda em 1718 cm^{-1} , indicando a presença de pequenas quantidades de ácidos carboxílicos [135].

Estes resultados novamente sugerem a presença de compostos aromáticos e insaturados no líquido obtido da decomposição térmica dos diferentes precursores a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível, as amostras líquidas, de coloração amarelada, foram dissolvidas em acetona. Os espectros obtidos são mostrados na **Figura 30**.

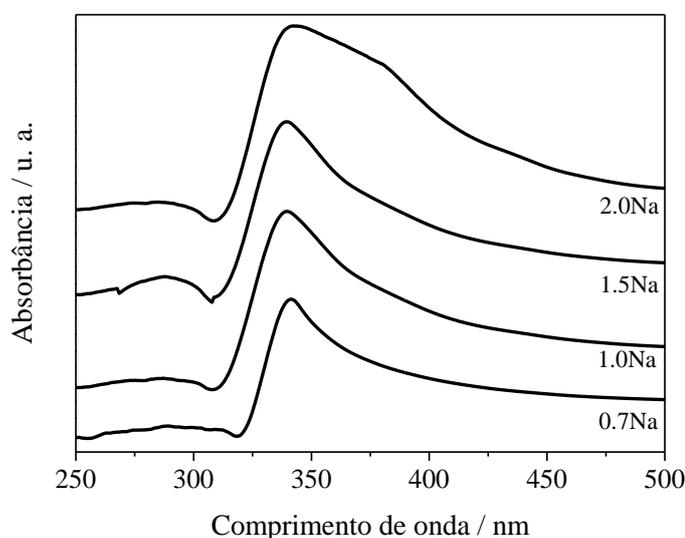


Figura 30. Espectroscopia na região do UV-visível para as amostras líquidas obtidas a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Todas as amostras apresentam absorção máxima em aproximadamente 340 nm , o que novamente sugere a presença de compostos insaturados nos líquidos obtidos. O mecanismo de reação para a formação de compostos aromáticos a partir de óleos é muito complexo e não é completamente conhecido. Os mecanismos para a decomposição térmica de triglicerídeos são muito complexos devido às muitas estruturas e à multiplicidade de possíveis reações de vários triglicerídeos. Geralmente, a decomposição térmica dessas estruturas prossegue por meio de um mecanismo de íons de radicais livres e a formação de aromáticos provavelmente acontece por reações de Diels Alder [136,137].

Os produtos líquidos foram ainda estudados por CG-MS que mostraram a presença de ácido oleico livre, ácido dodecanóico e outros ácidos carboxílicos com

diferentes tamanhos de cadeia carbônica. Confirmando que os líquidos obtidos são formados por uma mistura complexa de diversos compostos.

Na **Figura 31** está representado o espectro de massas do ácido oleico livre.

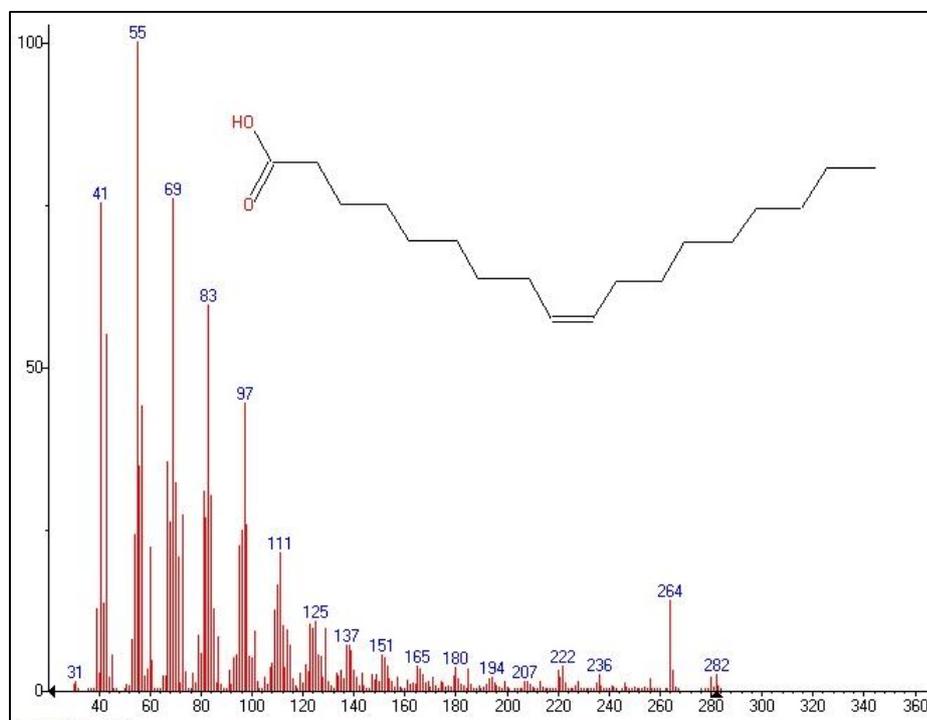


Figura 31. Espectro de massas obtido para o ácido oleico contido na fração líquida após decomposição térmica a 550 °C.

Caracterizações dos produtos gasosos

A fração gasosa obtida foi caracterizada por TG-MS e CG. Para a análise de TG-MS esses gases foram analisados ao longo da decomposição térmica. As análises por CG foram realizadas com os gases coletados (na bureta invertida) na temperatura final da decomposição térmica, ou seja, a 550 °C.

Uma análise prévia dos produtos gasosos da decomposição térmica dos substratos foi realizada por TG-MS. Os espectros obtidos mostraram a formação de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos (formados por cadeias carbônicas com 1 a 4 carbonos) para todos os materiais. A **Figura 32** apresenta as massas detectadas dos voláteis produzidos durante a decomposição térmica dos substratos 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na e 2.0Na.

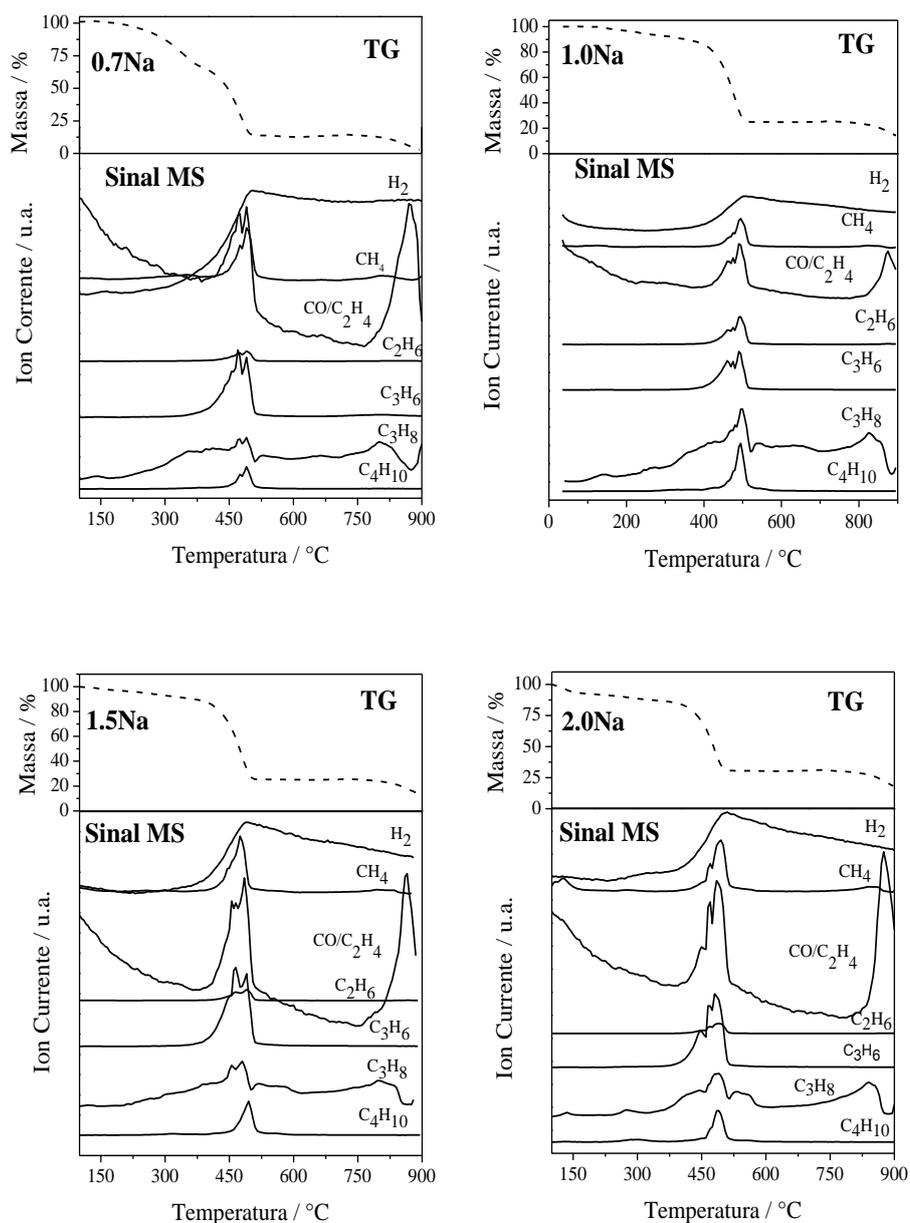


Figura 32. Curvas TG e respectivas perda de massa para os substratos 0.7Na, 1.0Na, 1.5Na e 2.0Na.

O perfil dos produtos formados é similar para todos os substratos e alguns gases possuem massas idênticas como, por exemplo, C₂H₄ e CO (m/z 28), e C₃H₈ e CO₂ (m/z 44). Nestes casos, é possível que haja superposição de sinais.

As curvas de intensidade de corrente obtidas por TG-MS permitem uma avaliação qualitativa dos gases que são produzidos durante a decomposição térmica dos substratos. A fim de obter dados quantitativos a respeito dos gases produzidos e suas concentrações, a fração gasosa foi analisada por cromatografia gasosa (CG).

As **Figuras 33 e 34** apresentam cromatogramas típicos dos produtos gasosos obtidos a 550 °C, analisados utilizando os detectores TCD e FID, respectivamente. Esses cromatogramas representam os produtos gasosos da decomposição térmica do substrato 0.7Na.

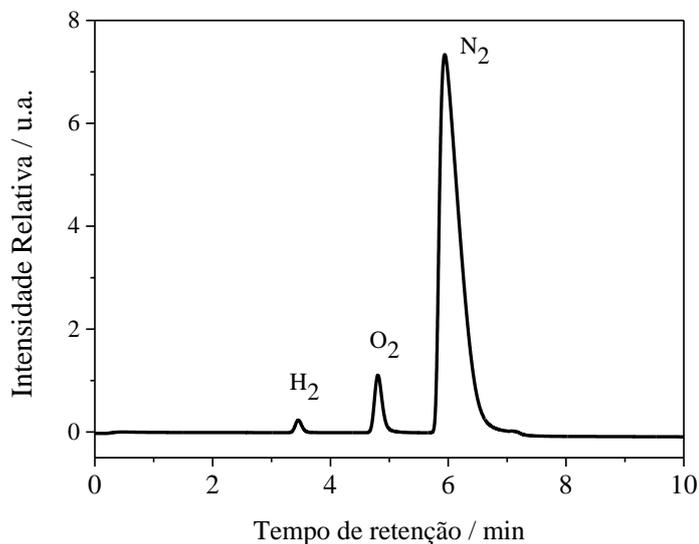


Figura 33. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 0.7Na.

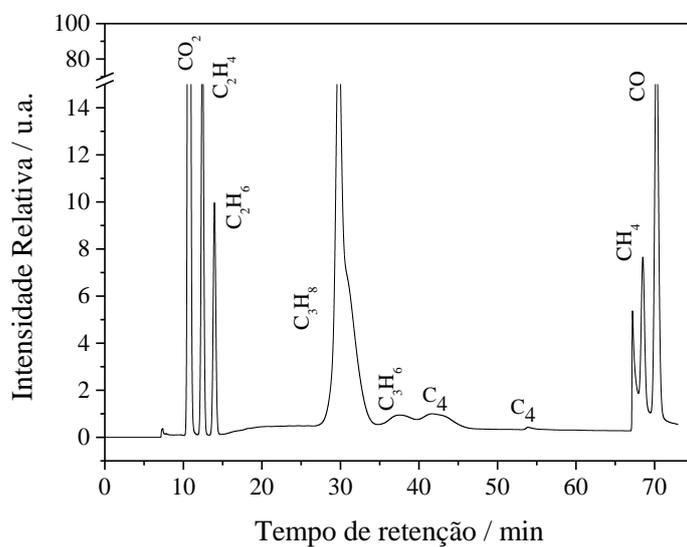


Figura 34. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 0.7Na.

A análise por CG mostrou que, a 550 °C, os gases formados foram essencialmente hidrocarbonetos (60-70 mol%), H₂ (20-32 mol%) e óxidos de carbono (**Figura 35**). Além disso, a seletividade para o C₃ foi superior a 90% molar entre os hidrocarbonetos.

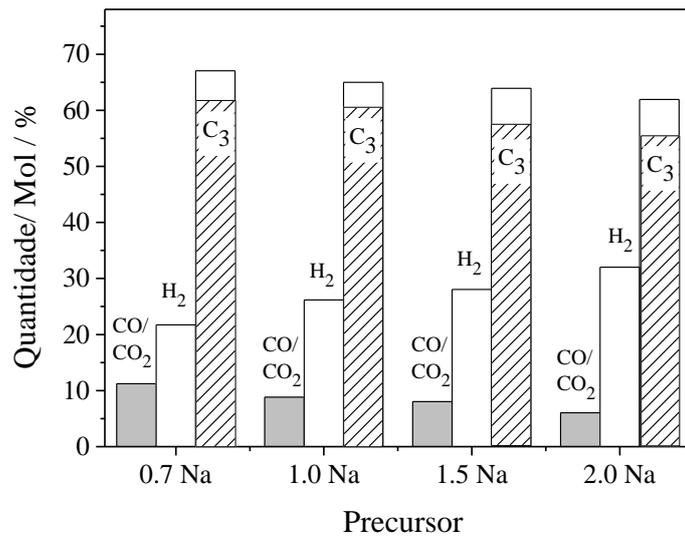


Figura 35. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 550 °C.

É interessante observar que as composições dos gases são muito semelhantes para todos os precursores, com um ligeiro aumento de H₂ para teores mais elevados de Na.

Após a decomposição a 550 °C, o gás produzido até então foi removido do reator e a amostra foi em seguida aquecida até 900 °C. Uma quantidade muito pequena de gás foi produzida entre 550-900 °C, o que está de acordo com a perda de massa observada pelas curvas termogravimétricas em temperaturas mais altas. As análises CG deste gás mostrou a presença de hidrogênio, hidrocarbonetos e óxidos de carbono.

Considerações

Considerando as informações recolhidas a partir do balanço de massa, CG e TG, a análise das diferentes frações e uma ideia geral de distribuição de produtos para o precursor 2.0Na (como exemplo) é apresentada na **Figura 36**.

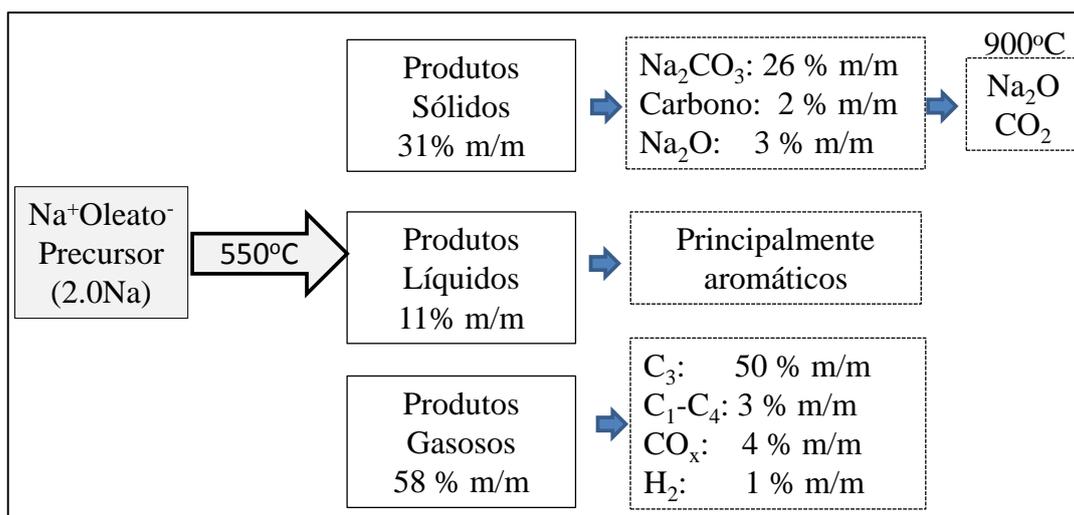


Figura 36. Distribuição dos produtos para o precursor 2.0Na.

Pode-se observar que o produto sólido, que representa 31% em massa, é composto principalmente por carbonato de sódio, óxido de sódio e carbono. Resultados da análise termogravimétrica mostraram que a temperaturas próximas a 800 °C decompõe-se o carbonato de sódio e oxida-se o carbono para a produção de CO e CO₂ e um pó branco composto de Na₂O. O aspecto mais importante desta decomposição/oxidação de carbono é a regeneração de Na₂O, que pode ser reutilizado para uma nova reação com mais ácido graxo.

Os produtos líquidos são formados em quantidades relativamente pequenas, e as análises iniciais de IV e UV sugerem a presença significativa de compostos insaturados.

A principal fração dos produtos, a fração de gás, 58% em massa, é composta por propano e pequenas quantidades de H₂, C₁, C₂ e C₄.

A distribuição de carbono nos diferentes produtos de reação é mostrada na **Figura 37**.

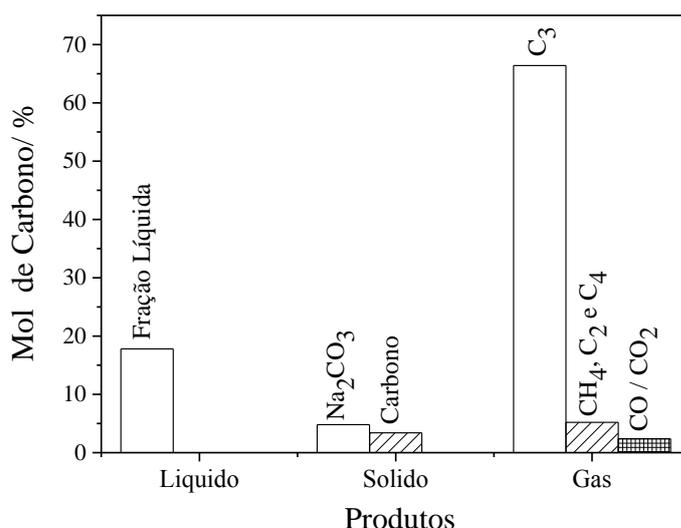


Figura 37. Distribuição de átomos de carbono (mol%) dos diferentes produtos originados na decomposição térmica do substrato 2.0Na.

Pode ser claramente observado que quase 70% dos átomos de carbono do oleato de sódio converteram-se em propano e uma fração significativa dos átomos de carbono estão presentes nos produtos líquidos.

A cadeia de hidrocarboneto se fragmenta para produzir propano como produto principal. Um cálculo simples mostra que a partir dos 18 átomos de carbono de um ácido oleico, 12 carbonos resultaram em 4 moléculas de propano. A formação de grandes quantidades de propano a partir de uma cadeia de C₁₇H₃₃ envolve a transferência significativa de hidrogênio entre os carbonos. Como resultado deste processo, uma parte dos átomos de carbono seria convertida em compostos aromáticos (como observado na fração líquida com uma relação C/H perto de 6/1) e uma quantidade significativa de carbono sólido (carvão). Portanto, estes dados sugerem que o precursor oleato de sódio se decompõe/craqueia e produz/transfere hidrogênio e aromatiza-se a pequenas moléculas e carbono sólido.

É interessante observar que o sódio tem um papel fundamental nessas reações, uma vez que o ácido oleico puro não se decompõe (apenas evapora) nas condições reacionais utilizadas. O forte caráter básico do Na₂O formado na reação provavelmente promove reações de craqueamento catalítico e também os processos de transferência de hidrogênio [138].

A razão para a seletividade notável observada para o propano não é clara, e mais estudos são necessários para compreender os passos reacionais possíveis, a interação da

cadeia alifática com o íon Na^+ , a desidrogenação e processos de transferência de hidrogênio.

Os resultados obtidos apontam também para um possível processo cíclico, onde o hidróxido ou óxido de sódio pode ser regenerado e reutilizado para uma nova reação (Figura 38).

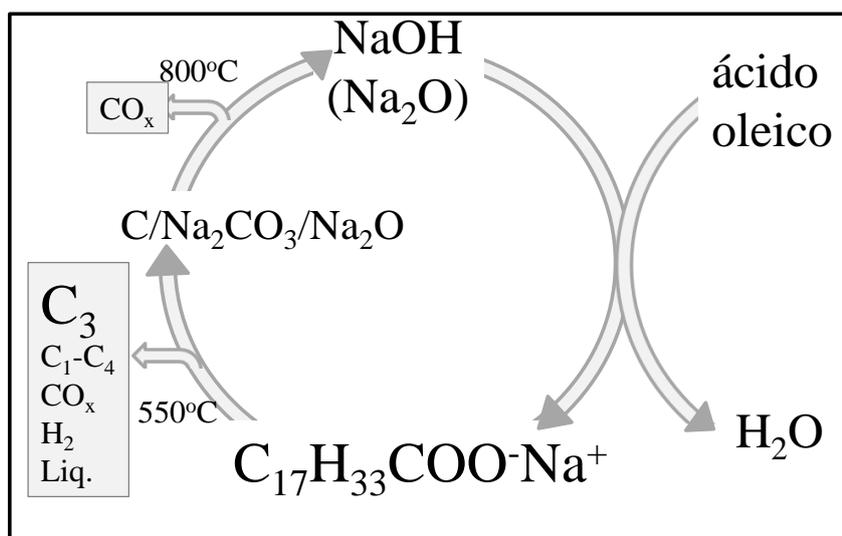


Figura 38. Ciclo de formação e decomposição do oleato de sódio.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Carboxilatos de Potássio

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO – OLEATO DE K

Nesta parte do projeto, foram preparados substratos KOH:AO (1.0K, 1.5K e 2.0K) A formação dos carboxilatos de potássio foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho, e a decomposição térmica destes substratos foi estudada inicialmente por TG, em fluxo de argônio, na faixa de temperatura de 30-900 °C. Em seguida, os experimentos foram conduzidos em um reator tubular horizontal.

O espectro de infravermelho para o ácido oleico puro (**Figura 39**) apresenta um pico bastante intenso e largo na região de 1710 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento C=O da carbonila[139].

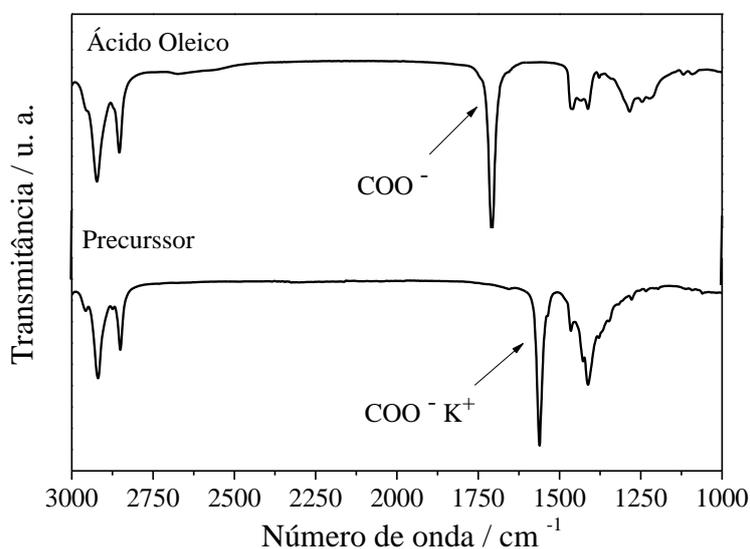


Figura 39. Espectro de infravermelho do ácido oleico puro e o substrato 2.0 K

Análises por IV após a reação do ácido oleico com KOH mostraram o surgimento de um pico intenso na região de 1560 cm^{-1} atribuído às frequências de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$). A extinção do pico de absorção em 1710 cm^{-1} confirma a formação dos carboxilatos[139].

Os espectros dos materiais produzidos com hidróxido de potássio apresentados na **Figura 40**, mostram a completa extinção da banda de absorção em 1710 cm^{-1} indicando que provavelmente a maior parte do ácido oleico reagiu com o carboxilato de potássio, produzindo carboxilato de potássio.

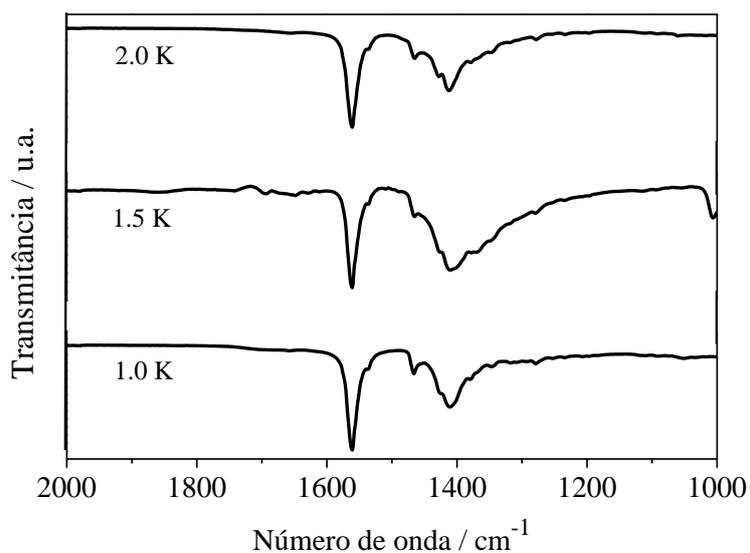


Figura 40. Carboxilatos de potássio produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de potássio.

As curvas TG e DTA obtidas em fluxo de argônio para os substratos de potássio e para o ácido oleico puro são mostradas nas **Figuras 41 e 42**, respectivamente.

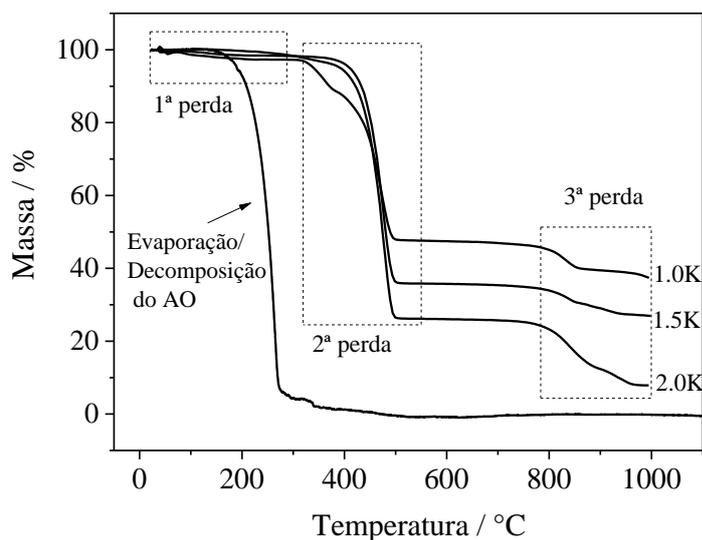


Figura 41. Curvas TG dos substratos preparados com hidróxido de potássio e do ácido oleico puro, em atmosfera dinâmica de argônio.

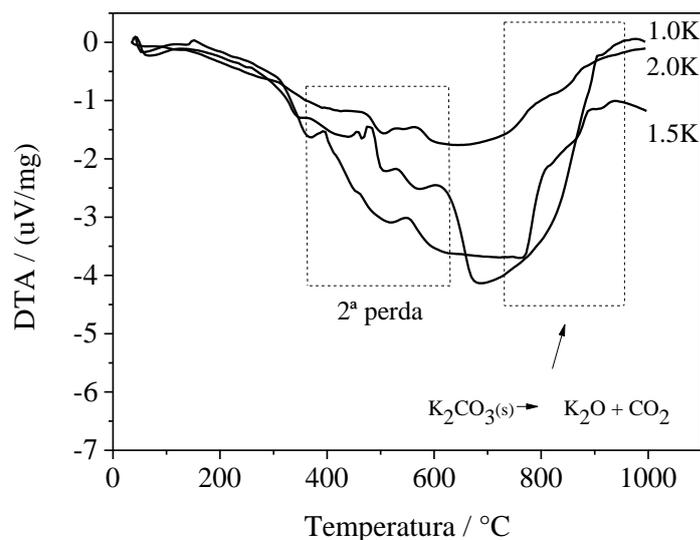


Figura 42. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos de potássio.

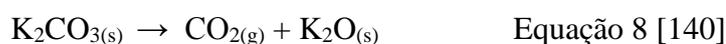
O ácido oleico puro mostrou duas perdas de massa em aproximadamente em 300 °C relacionada à decomposição/ evaporação do mesmo.

As curvas de decomposição térmica dos substratos apresentaram, de um modo geral, três perdas de massa: uma pequena perda inicial, em temperaturas abaixo de 200 °C que possivelmente se deve a perda de água e duas perdas principais nas faixas de 300-500 e 750-1000 °C.

A segunda perda de massa é bastante intensa (**Figura 41**) e varia de 50 a 72% sendo que quanto maior o teor de potássio, maior a perda de massa nessa região.

Pela análise de DTA (**Figura 42**) pode-se perceber que na segunda perda de massas acontecem diferentes eventos.

A terceira perda de massa, em temperaturas maiores, acima de 700 °C, está provavelmente relacionada à decomposição de compostos inorgânicos, tal como o carbonato de potássio, como mostrado na equação 8 [140]. Valores de perda de massa entre 8 (para 1.0K e 1.5K) e 16% (para 2.0K) foram observados. Pode-se notar que quanto maior o teor de potássio na amostra, maior é a terceira perda de massa.



Além disso, verificou-se que a porcentagem restante de material ao final da análise termogravimétrica diminuiu à medida que uma maior porcentagem de potássio foi utilizada na preparação do substrato (8% para o precursor 2.0K e 37% para o 1.0K).

Observando a Equação 6, esperava-se que ao final da análise termogravimétrica restasse apenas K_2O , com isso o material com maior teor de potássio (2.0K) deveria produzir maior quantidade de óxido de potássio. Isso não foi observado uma vez que para o material 2.0K restou 8% de massa e para o material 1.0K restaram 37% de massa. Possivelmente esse resultado se deve ao fato de que a $1000^\circ C$ ainda estava ocorrendo perda de massa.

Decomposição Térmica e Balanço de Massa dos Substratos

A partir dos resultados obtidos por análise térmica dos substratos preparados, experimentos em um reator tubular horizontal (**Figura 14**) foram conduzidos nas temperaturas de 550 e $900^\circ C$. As reações foram realizadas em atmosfera de argônio.

A $550^\circ C$, três frações foram obtidas: sólida, líquida e gasosa, e a proporção entre as frações produzidas estão exibidas na **Figura 43**.

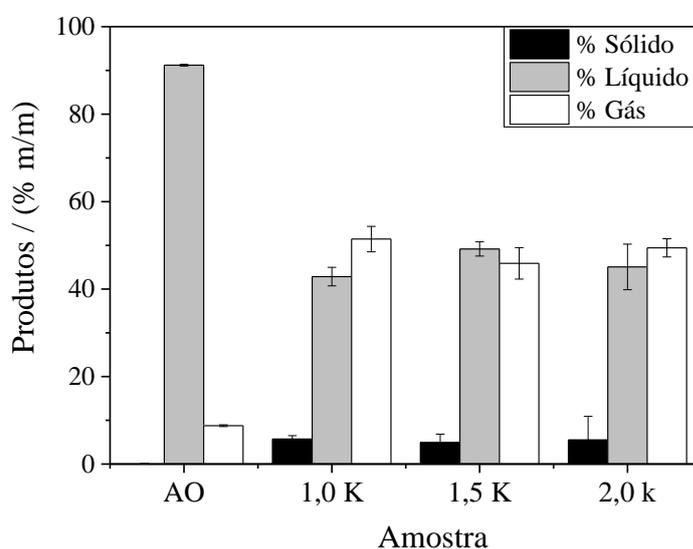


Figura 43. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a $550^\circ C$.

O ácido oleico apresentou-se majoritariamente no estado líquido, devido a sua evaporação/ decomposição. Para todas as amostras a fração sólida é a menos abundante

(aproximadamente 5%). Não se pode afirmar que existe uma diferença significativa entre os teores de produtos líquidos e gasosos para os materiais produzidos com diferentes proporções de ácido oleico e hidróxido de potássio.

Caracterização Dos Produtos Sólidos

Os materiais sólidos obtidos após a decomposição térmica a 550 °C, todos de coloração acinzentada/preta, foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Esses Sólidos Bruto foram lavados com água destilada e, após lavagem, caracterizados por termogravimetria e carbono orgânico total.

Os difratogramas obtidos para os Sólidos Bruto (**Figura 44**), obtidos por decomposição térmica dos oleato de potássio a 550°C, apresentaram padrão de difração em concordância com a fase carbonato de potássio ($K_2CO_3/1.5H_2O$, JCDPS 11-655)

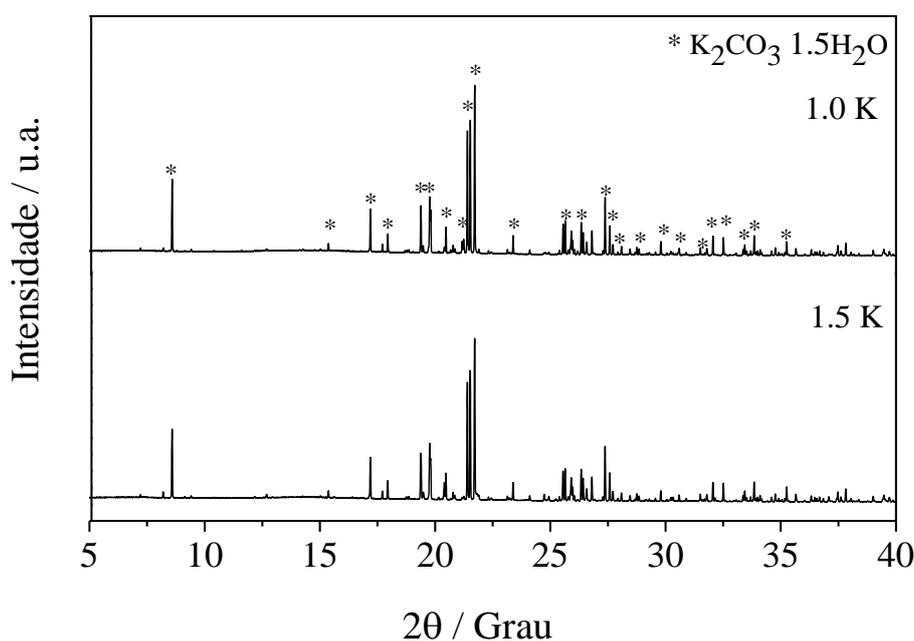


Figura 44. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos produzidos com hidróxido de potássio.

Em nenhuma das amostras foram observados sinais relativos a outros compostos, como carbono ou óxidos. Esses resultados sugerem que o sólido cristalino é formado majoritariamente por carbonatos.

Os produtos sólidos obtidos foram submetidos a análises de espectroscopia Raman, a fim de verificar a existência de carbono (**Figura 45**).

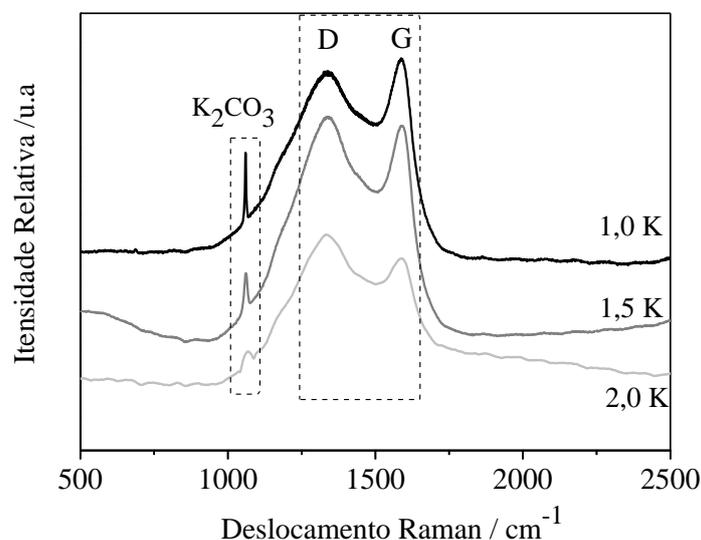


Figura 45. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica a 550°C dos substratos produzidos com hidróxido de potássio.

A partir da espectroscopia Raman, é possível inferir sobre as estruturas carbonáceas produzidas. Os espectros apresentaram três bandas principais, em aproximadamente 1092, 1342 e 1590 cm⁻¹. A primeira banda, em 1092 cm⁻¹, está relacionada ao estiramento simétrico C-O (CO₃⁻²) do K₂CO₃ [126], que está de acordo com a fase observada nos difratogramas de Raios X que mostraram a presença de carbonato. As bandas em 1342 e 1590 cm⁻¹ são referentes às bandas D e G típicas de materiais carbonáceos, respectivamente. A banda D implica na presença de carbono (C) desorganizado e a banda G, próxima a 1590 cm⁻¹, está relacionada a estiramento de C grafiticos (sítios sp²) [128].

Nas imagens de MEV obtidas para o sólido bruto (**Figura 46**) foi possível observar a formação de uma estrutura bem definida semelhante a lâminas que provavelmente se referem ao carbonato.

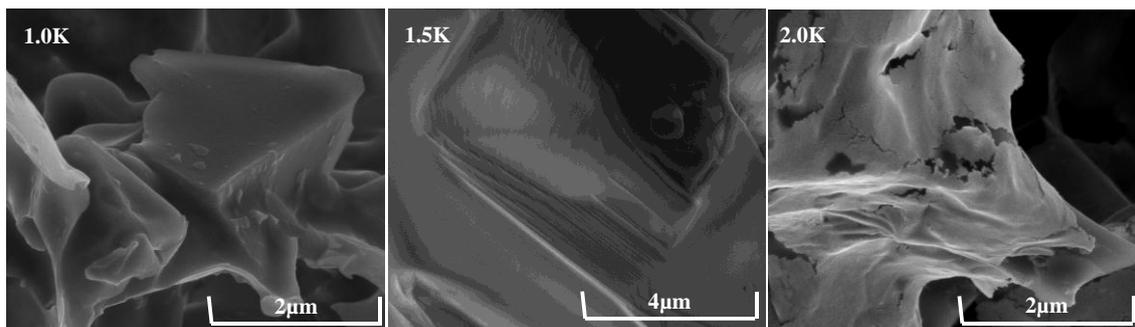


Figura 46. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos pela decomposição dos oleatos de potássio a 550 °C.

Li e colaboradores [141] estudaram o fracionamento de isótopos de K em soluções aquosas e minerais. As micrografias encontradas por esses autores são semelhantes as encontradas neste trabalho para o carbonato de potássio. Além disso, as imagens de todos os sais de potássio estudados por Li e colaboradores (carbonato, bicarbonato, brometo, cromato, iodeto, cloreto, sulfato e oxalato) apresentam uma forma laminar, indicando que essa é uma característica do metal [141].

As análises TG dos sólidos brutos foram realizadas entre 25 e 1000 °C, em atmosfera oxidante (ar) e uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ (**Figura 47**).

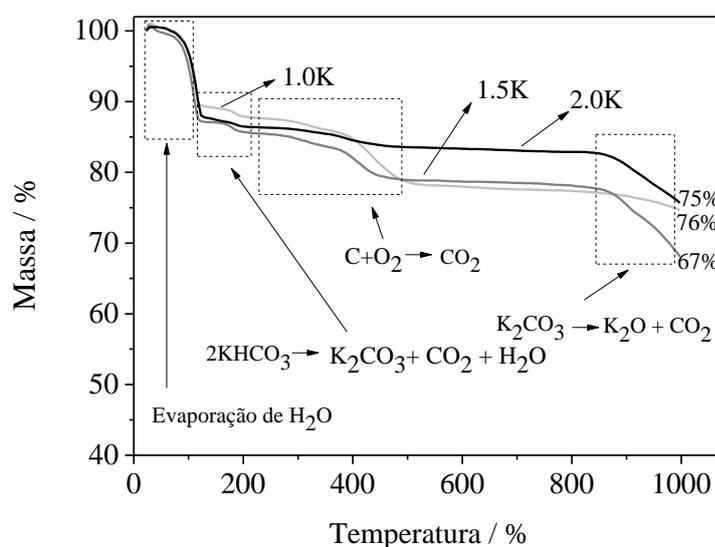


Figura 47. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C.

A primeira perda de massa, para todos os substratos, acontece em temperaturas de até aproximadamente 100°C. Essa perda de massa acontece em um único evento e se deve, possivelmente, à evaporação de água. Ao término dessa primeira perda de massa se inicia um segundo processo, provavelmente a decomposição de bicarbonato de potássio formando carbonato de potássio (Equação 9), que vai até aproximadamente 250 °C [142].



Observa-se ainda uma perda de massa abrupta entre 250 – 500 °C devido a oxidação do carbono. Como já foi mostrado pela espectroscopia Raman, no produto sólido contém carbono. Devido a atmosfera oxidante (ar) o carbono oxida formando dióxido de carbono.

Por estas curvas, foi possível inferir a respeito do teor de carbono presente nos sólidos oriundos da decomposição dos substratos produzidos. Pelas análises de DTA (**Figura 48**) pode-se inferir que essa perda de massa é endotérmica.

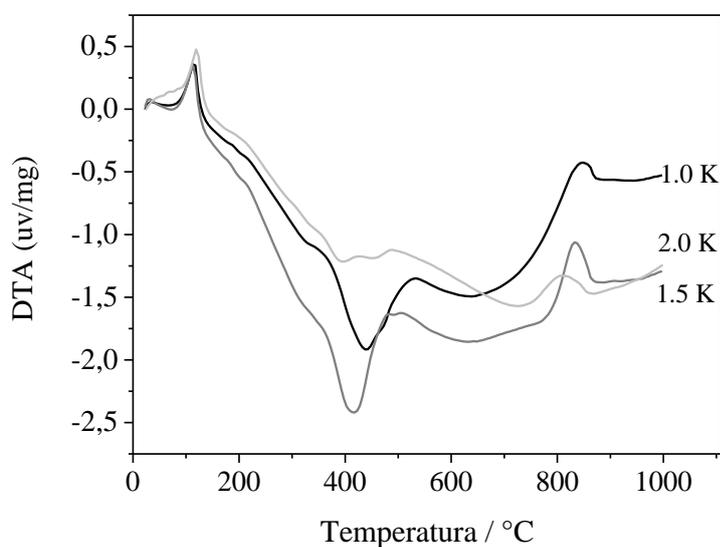


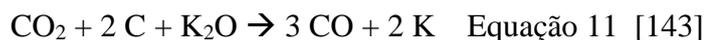
Figura 48. DTA dos sólidos obtidos na decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C, em atmosfera oxidante.

Os teores de carbono foram de 10 % para a amostra com menor quantidade de potássio (1.0 K), 7 % para a amostra 1.5 K e 3 % para a amostra 2.0K. Pode-se notar uma diminuição no teor de C com o aumento da quantidade de potássio na amostra.

Em temperaturas superiores a 850°C acontece mais uma perda de massa que provavelmente deve a decomposição de carbonato de potássio, conforme equação 10 [140,143].



Sevilla e Fuertes (2013) propõem a formação de carbono e carbonato de potássio que se decompõem em dióxido de carbono e óxido de potássio. O dióxido de carbono pode reagir com o carbono do resíduo e isso pode reagir com o óxido de potássio para fornecer monóxido de carbono e potássio metálico (equação 11) que possam desempenhar um papel crucial na geração de carbonos altamente microporosos. Não há mais indicação quanto à formação do resíduo carbonoso neste trabalho, uma vez que o objetivo foi o estudo do carbono ativado obtido [143].



Marcilla e colaboradores (2017) também observaram a decomposição térmica de carbonatos de metais alcalinos em temperaturas elevadas e a formação de potássio e sódio metálico (equação 11) que foi observada nas partes frias do reator de carbonização.

A decomposição térmica do carbonato de potássio pode ser vista na análise termogravimétrica feita em atmosfera oxidante (**Figura 47**) porém é mais acentuada na presença de atmosfera inerte (**Figura 49**). Nos trabalhos de Marcilla e colaboradores (2017) a decomposição do carbonato de potássio também foi mais marcante em atmosfera inerte.

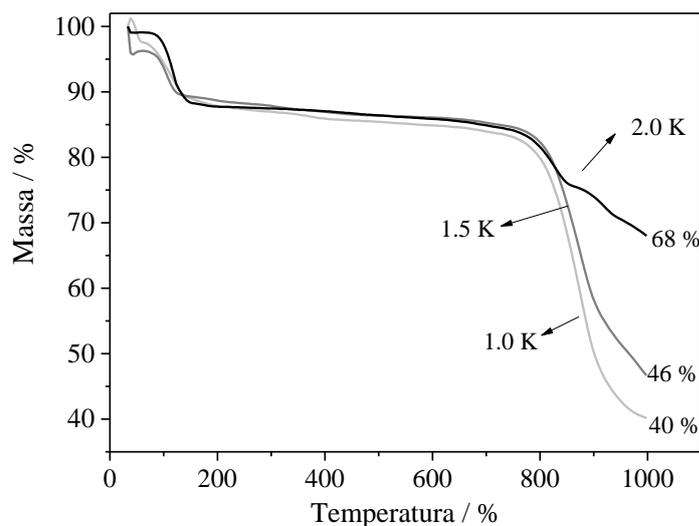


Figura 49. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de argônio, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C.

A perda de massa referente ao Carbono não pode ser vista na termogravimetria em atmosfera inerte, confirmando assim, mais uma vez que se deve à oxidação do carbono.

Os sólidos foram ainda submetidos a uma lavagem com água para remoção do carbonato. Após esse processo foi feita uma análise termogravimétrica em atmosfera oxidante para verificar se o sólido é formado apenas de carbono e carbonato. Os resultados encontrados são apresentados na **Figura 50**.

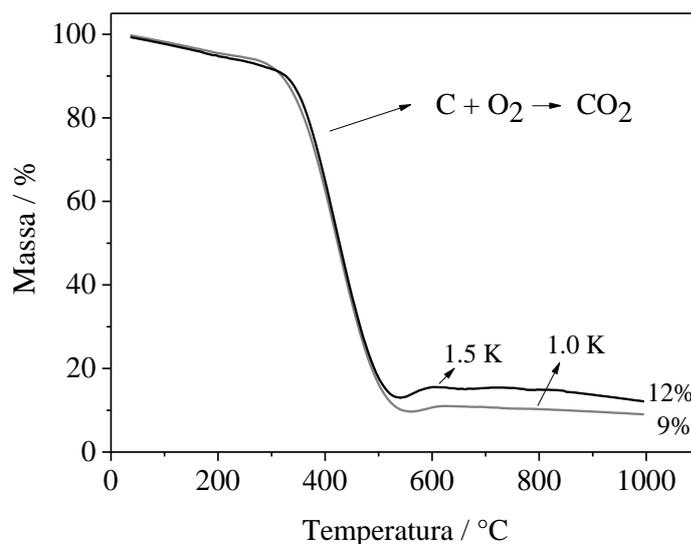


Figura 50. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de potássio a 550 °C após lavagem.

Os materiais apresentaram uma massa restante, ao final da análise termogravimétrica, de 9 e 12 %, indicando que o sólido não era formado apenas por carbonato e carbono ou então sugerindo que o processo de lavagem não foi eficiente. Isso pode ter ocorrido por ter carbonato recoberto com carbono, dificultado a remoção do carbonato com a água.

A presença de carbono nos produtos sólidos foi confirmada por espectroscopia Raman e termogravimetria em atmosfera oxidante. As análises de DRX mostraram a presença de carbonato de potássio. De acordo com a equação 8, era esperado também a presença de óxido de potássio.

O teor de óxido de potássio nos sólidos foi calculado indiretamente a partir de análise de TOC. As análises de TOC permitem estimar a concentração de carbono inorgânico na amostra, que, neste caso, está relacionado à fase K_2CO_3 . Os teores de carbono foram obtidos através das curvas de TG. Assim, pode-se calcular, de forma indireta, a porcentagem de K_2O presente no sólido, como mostrado na **Figura 51**.

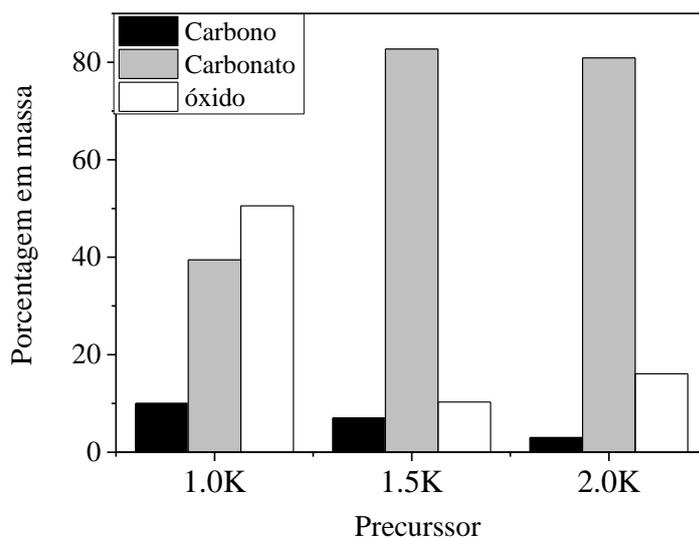


Figura 51. Composição dos materiais sólidos da decomposição térmica, determinada a partir dos resultados de TOC e TG.

De forma geral, o carbonato foi o produto principal em todas as amostras e o teor de carbono nas amostras diminuiu com o aumento da concentração de potássio. Não existem grandes diferenças nos teores de carbonato e óxido de potássio nas amostras com excesso de potássio.

Caracterização dos produtos líquidos

Os materiais líquidos obtidos após decomposição térmica a 550 °C, todos de coloração amarelada, foram caracterizados por ressonância magnética nuclear, análise elementar, espectroscopias nas regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Os resultados obtidos por análise elementar são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de C, H e relação C/H para os produtos líquidos obtidos a 550°C.

Material	% C	% H	C/H
1.0 K	84	10	8
1.5 K	86	12	7
2.0 K	85	8	11

Os resultados da análise elementar mostram uma elevada relação C/H para todas as amostras sugerindo a presença de moléculas cíclicas / aromáticas com parte alifática. Estudos realizados por Schwab e colaboradores (1988) mostraram a pirólise de diversos óleos vegetais. Os resultados encontrados mostraram a presença de diversos compostos, entre eles alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos [137].

As amostras líquidas foram também submetidas a espectroscopia na região do Infra Vermelho. Os resultados são mostrados na **Figura 52**.

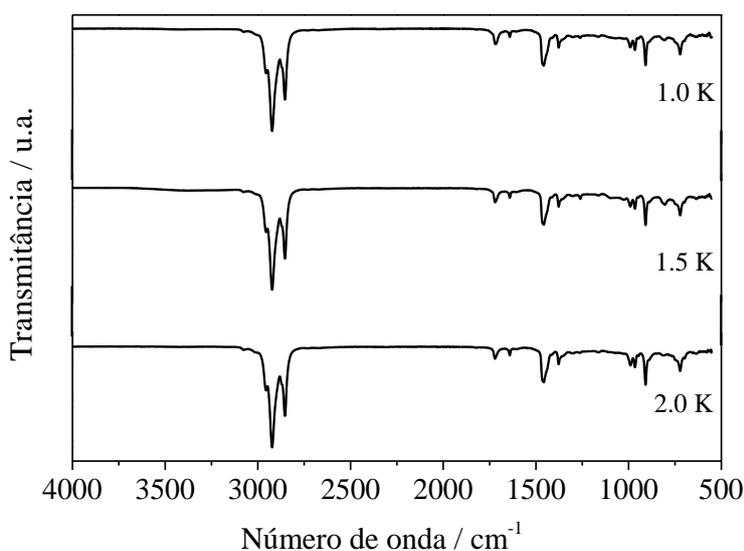


Figura 52. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir da decomposição dos precursores produzidos com diferentes quantidades de potássio.

Bandas na região de 2925 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento assimétrico de grupos C-H de carbono sp^3 e bandas em 2848 cm^{-1} referem-se ao estiramento simétrico de grupos C-H de carbono sp^3 . Essas bandas mostram a presença de C sp^3 nos produtos líquidos, confirmando que existem moléculas com parte alifática nessas amostras [144].

A presença de uma absorção forte em 1720 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C=O de cetonas. Uma banda fraca de absorção em 1640 cm^{-1} provavelmente se deve ao estiramento C=C e uma banda forte em 1465 é referente a absorção de grupos metilenos. A presença de grupos metila pode ser vista na absorção em 1375 cm^{-1} [139].

Uma banda forte em 990 cm^{-1} e outra banda em 910 cm^{-1} sugerem a presença de grupos alcenos e aromáticos com diferentes padrões de substituição alquila. Além dessas bandas uma pequena absorção em 1820 cm^{-1} confirma a presença de grupos vinil [139].

A absorção em 965 cm^{-1} indica a presença de uma ligação dupla *trans* e a absorção em 720 cm^{-1} sugere o movimento de *rocking* de grupos CH_2 em uma cadeia aberta [139].

Os produtos líquidos foram também dissolvidos em acetona e analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Os espectros obtidos são mostrados na **Figura 53**.

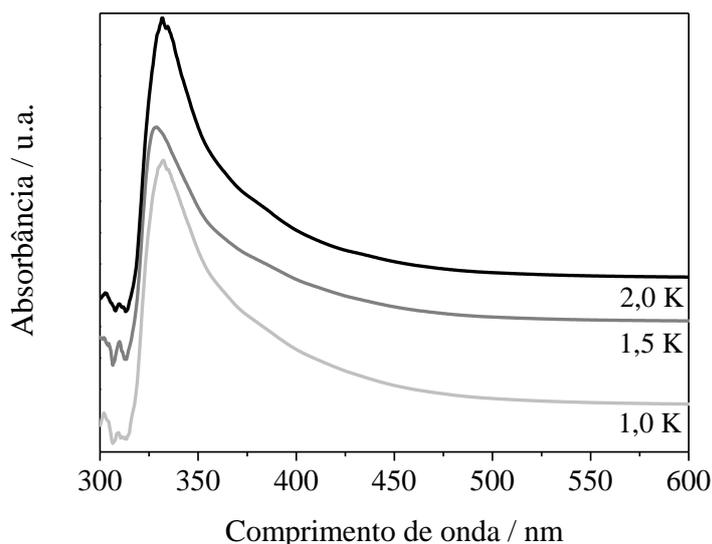


Figura 53. Espectros na região do UV-visível para as amostras líquidas obtidas a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Todas as amostras apresentaram absorção máxima em aproximadamente 330 nm . Compostos aromáticos polinucleares como o antraceno podem apresentar $\lambda\text{ máx.}$ na região de 300 nm . Substituições no anel benzênico podem causar deslocamentos batocrômicos e hipercrômicos [139,145].

Ácidos carboxílicos α,β insaturados podem apresentar bandas características de sistemas conjugados. A absorção máxima do ácido $\text{CH}_3\text{-(CH=CH)}_4\text{-CO}_2\text{H}$ em etanol apresenta absorção máxima em 332 nanômetros [145].

Os produtos líquidos foram também caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. As análises de RMN para todas as amostras se mostraram muito semelhantes. A **Figura 54** apresenta os espectros de ^1H e ^{13}C RMN para o AO puro. No espectro de ^1H , é possível verificar um quinteto centrado em 5,33 ppm, relacionado aos hidrogênios da dupla ligação (H9, H10) dessa molécula. O pico em 11,48 ppm está relacionado ao H ligado diretamente a carboxila. O tripleto em 2,32 ppm está relacionado ao hidrogênio ligado ao carbono alfa à carbonila (H2). Os picos não assinalados no espectro correspondem aos carbonos da cadeia alifática do ácido. Os valores abaixo dos picos são os valores de integração calculados com base no tripleto em 0,8 ppm, referente aos hidrogênios do carbono terminal (H18). Logo, para um valor de integral 3 (H18, CH3 terminal), encontramos o valor de integral 2 para os hidrogênios da dupla (H9 e H10, dois CH) e para os hidrogênios ligados ao carbono alfa (H2, CH2).

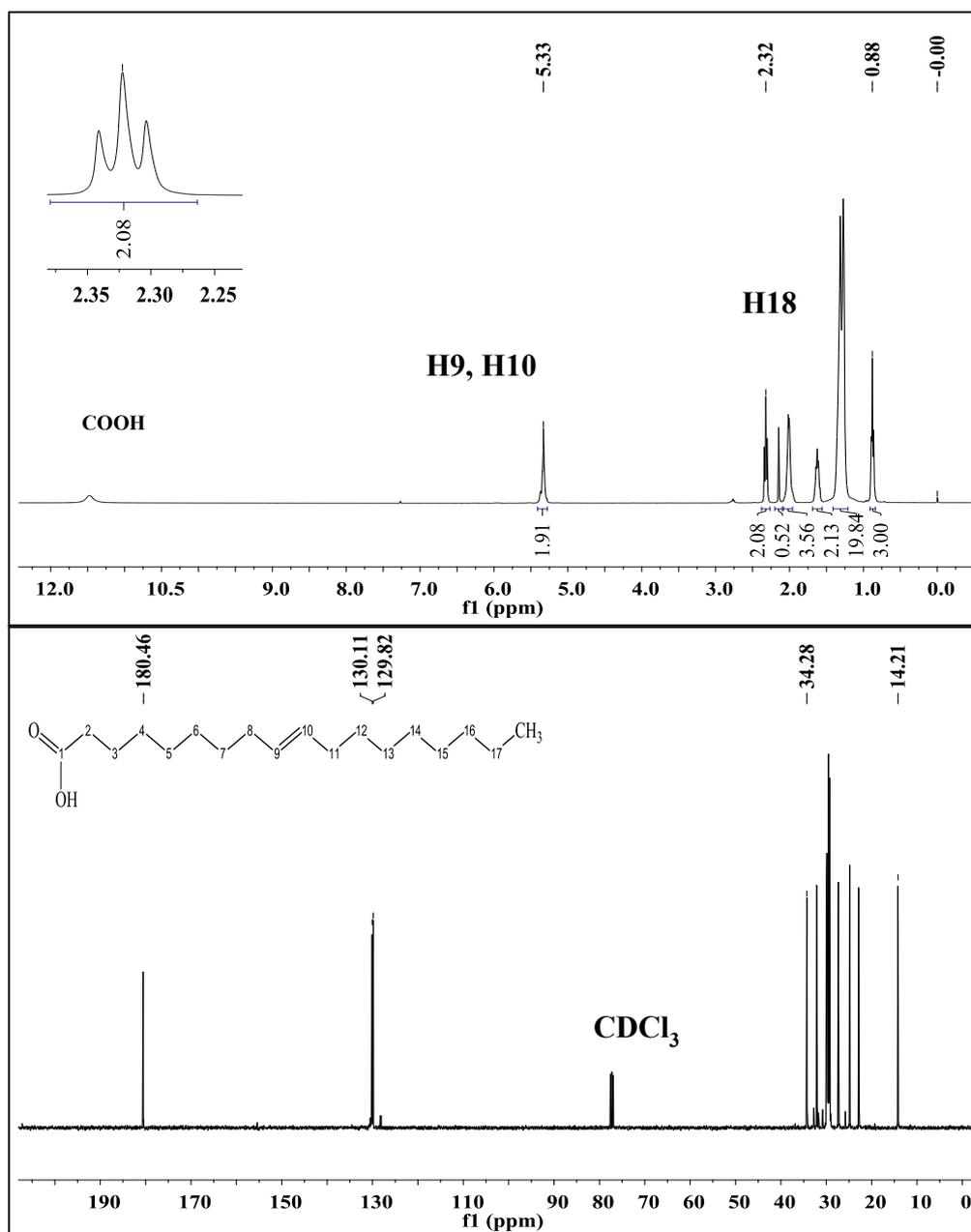


Figura 54. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ácido oleico puro.

No espectro de ^{13}C do ácido oleico, pode-se observar o pico referente à carbonila (C1) em 180 ppm. O carbono alfa à carbonila aparece em 34 ppm (C2). Na região de 129-130 ppm estão representados os picos relativos aos carbonos C9 e C10 que fazem uma dupla ligação entre si. Os outros picos, entre 22-32 ppm, são os carbonos alifáticos da cadeia do ácido graxo, e o pico em 14 ppm está relacionado ao C18, o CH_3 terminal.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os produtos apresentaram diferenças consideráveis em relação ao espectro do precursor AO. O espectro para o produto líquido obtido a $550\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra 1.5 K é mostrado na **Figura 55**.

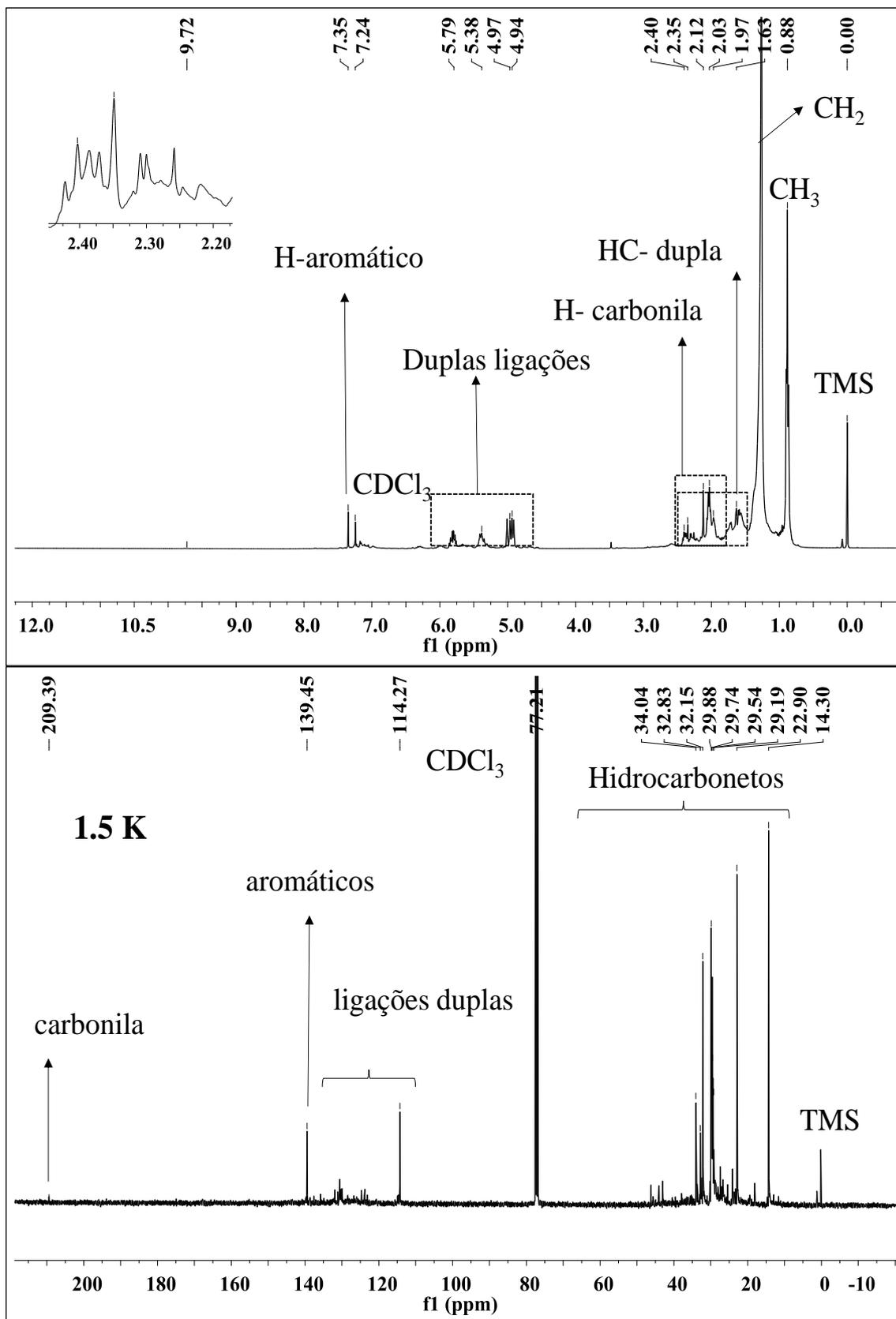


Figura 55. Espectros de RMN ¹H e ¹³C para a amostra líquida 1.5 K.

Picos na região de 2,1 a 2,4 no espectro de ^1H RMN são característicos de hidrogênios próximos a um grupo carbonila. Portanto cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e ácidos carboxílicos todos geram absorções na mesma região [139].

Diferente do ácido graxo, ao invés de um tripleto centrado em 2,32 ppm, tem-se no espectro do produto um multipeto (ver área expandida no espectro). Nesta região são comuns os picos referentes aos hidrogênios do carbono alfa, vizinho a diferentes funções orgânicas, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, entre outras [139].

O sinal em 9.75 ppm sugere que grupos aldeídos estejam presentes contudo era esperado também a presença de picos referentes à presença de ácido carboxílico. Um pico muito característicos de ácidos carboxílicos é do hidrogênio da função carboxila (COOH) que por ser desblindado pelo oxigênio é considerado altamente ácido e aparece na região em 11 e 12 ppm. Esse pico não foi notado porém ligações de hidrogênio podem fazer o pico se alargar e mostrar uma intensidade muito pequena. Às vezes, o pico é tão largo que desaparece na linha base. Dessa forma não se pode descartar a possibilidade da existência de ácidos na amostra líquida [139,145].

Prótons diretamente ligados à ligação dupla apresentam picos na região entre 4,5 e 6,5 (absorções vinila) e prótons localizados no átomo de carbono adjacente à ligação dupla aparecem em 1,6 – 2,6 ppm. Todos esses sinais podem ser observados no espectro da amostra 1.5 K, confirmando a existência de ligações duplas [139].

O pico intenso que aparece em 0,88 ppm pode estar relacionado a hidrogênios de CH_2 e terminais [146,147].

Absorções na região 7,0 ppm são características de hidrogênios ligados a um anel aromático. Eles são desblindados pelo grande campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel. É possível, ainda, verificar a presença de picos (2,3 – 2,7) referentes a hidrogênios benzílicos [139].

O espectro de RMN ^{13}C mostra um pico em 209,39 ppm que pode estar relacionado à carbonila de cetonas e o pico em 180 ppm referente à carbonila do ácido não está presente na Figura 56 o que indica uma grande conversão do ácido em produtos. Esse resultado também pode ser observado nas análises de infravermelho.

Os picos entre 22-32 ppm podem ser uma indicação da presença de hidrocarbonetos uma vez que essa região representa os carbonos da cadeia alifática ($-\text{CH}_2$). Os picos centrados em 130 ppm são relativos aos carbonos sp^2 de dupla ligação e o pico em 139,45 pode estar relacionado a compostos aromáticos policíclicos ou heterocíclicos.

As análises de GC-MS se mostraram muito semelhantes para todas as amostras (1.0 K, 1.5 K e 2.0 K) e confirmam a presença de produtos contendo o grupo funcional cetona e hidrocarbonetos nos produtos líquidos. Além disso, de acordo com os resultados encontrados, houve um craqueamento da cadeia carbônica do ácido oleico, observando a formação de produtos com diferentes números de carbono em sua cadeia alifática. A **Figura 56** apresenta o cromatograma obtido para a amostra 1.5 K e alguns produtos sugeridos pela biblioteca de padrões do CG-EM são mostrados na Tabela 4.

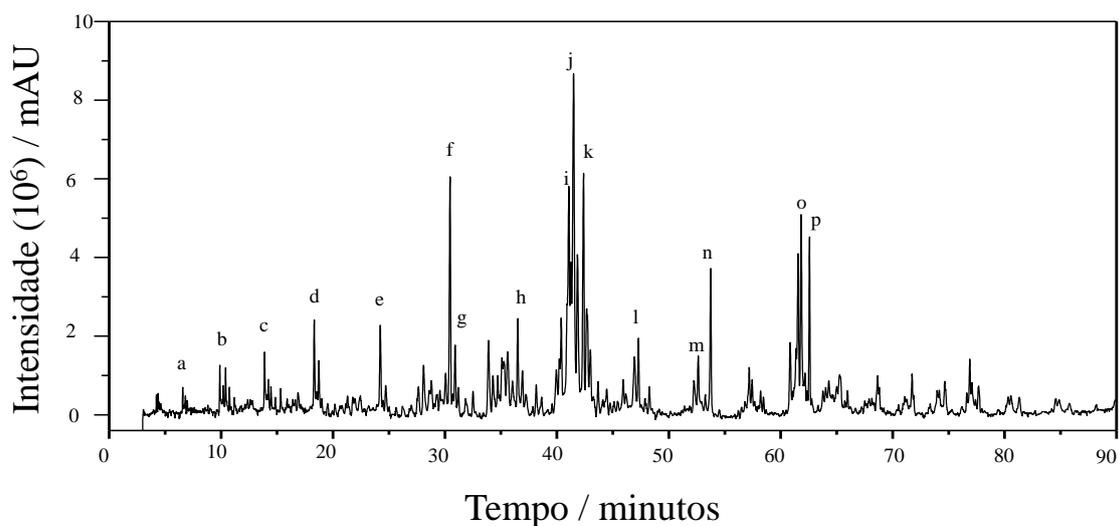
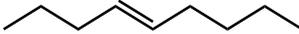
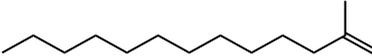
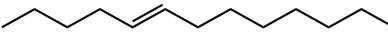
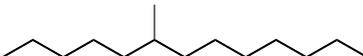
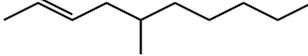
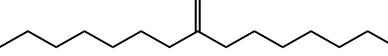
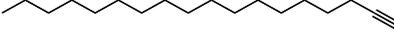
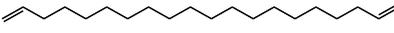
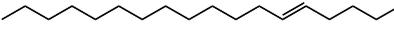
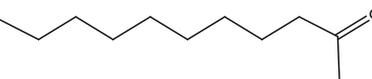
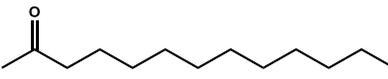
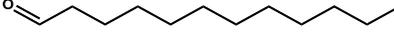
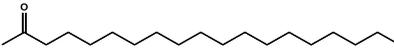


Figura 56. Cromatograma obtido para a amostra 1.5 K líquida.

Tabela 4. Produtos sugeridos de acordo com a padrão de quebra no espectrômetro de massas.

Picos	Retenção (min)	Produtos	Similaridade (%)
a	6,67		77
b	10,03		82
c	14,00		83
d	18,29		85
e	24,32		84
f	30,62		91
g	31,07		86
h	36,64		84
i	41,36		90
J	41,78		91
k	42,09		88
l	47,42		84
m	52,74		79
n	53,83		85
o	61,28		82
p	62,27		84

De uma forma geral, as análises dos produtos líquidos indicaram a presença de compostos aromáticos (UV-vis, RMN e CHN), de cetonas (GC-MS, RMN, IV) de hidrocarbonetos (UV-vis, IV, RMN, GC-MS e CHN). Não se pode afirmar com absoluta certeza quais nem quantos produtos foram formados nessa reação. O mecanismo de decomposição térmica de carboxilatos de metais alcalinos é complexo e até então não é completamente compreendido uma vez que as reações podem acontecer de diferentes formas.

Caracterização dos produtos gasosos

A fração gasosa obtida foi caracterizada por TG-MS e CG. Para a análise de TG-MS esses gases foram analisados ao longo da decomposição térmica. As análises por CG foram realizadas com os gases coletados na temperatura final da decomposição térmica, ou seja, a 550 °C e a 900 °C.

Uma análise prévia dos produtos gasosos da decomposição térmica dos substratos foi realizada por TG-MS. Os espectros obtidos mostraram a formação de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos (formados por cadeias carbônicas com 1 a 4 carbonos) para todos os materiais. A **Figura 57** apresenta as massas detectadas dos voláteis produzidos durante a decomposição térmica dos substratos de potássio.

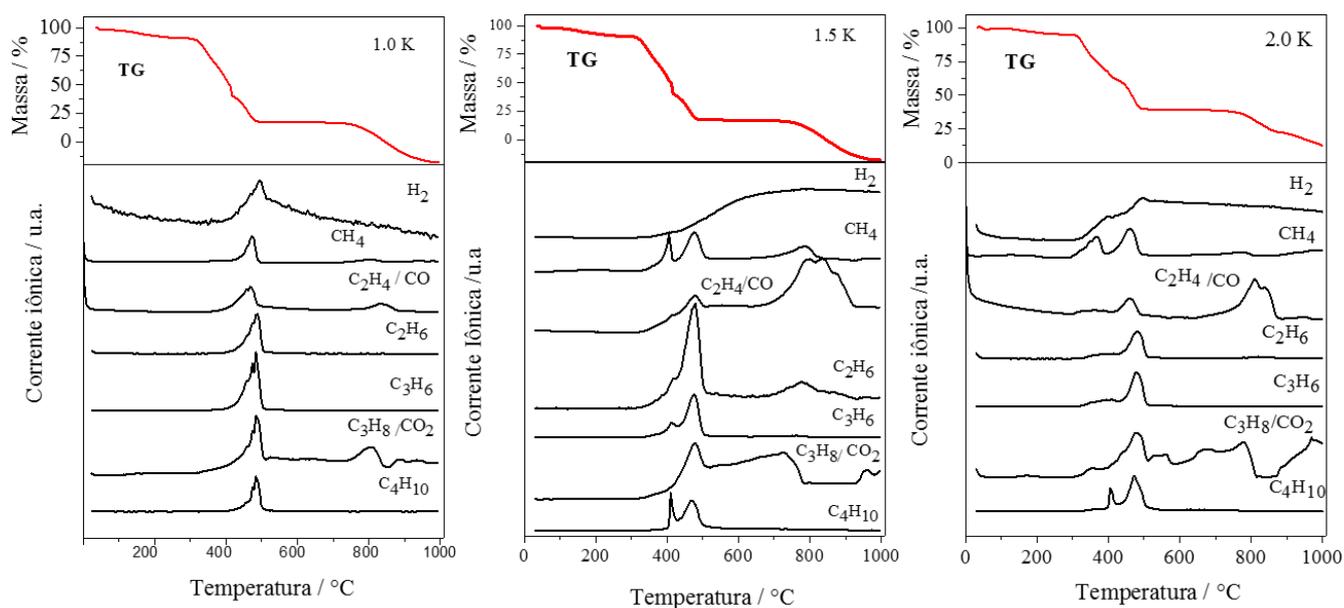


Figura 57. Curvas TG e respectivas perdas de massa para os substratos 1.0K, 1.5K e 2.0K.

O perfil dos produtos formados é similar para todos os substratos e alguns gases possuem massas idênticas como, por exemplo, C_2H_4 e CO (m/z 28), e C_3H_8 e CO_2 (m/z 44). Nestes casos, é possível que haja superposição de sinais.

As curvas de intensidade de corrente obtidas por TG-MS permitem uma avaliação qualitativa dos gases que são produzidos durante as decomposições térmicas dos substratos. A fim de obter dados quantitativos a respeito dos gases produzidos e suas concentrações, a fração gasosa foi analisada por cromatografia gasosa (CG).

As **Figuras 58 e 59** apresentam cromatogramas típicos dos produtos gasosos obtidos a 550 e 900 °C, analisados utilizando os detectores TCD e FID, respectivamente. Todas as amostras apresentam cromatogramas bastante semelhantes.

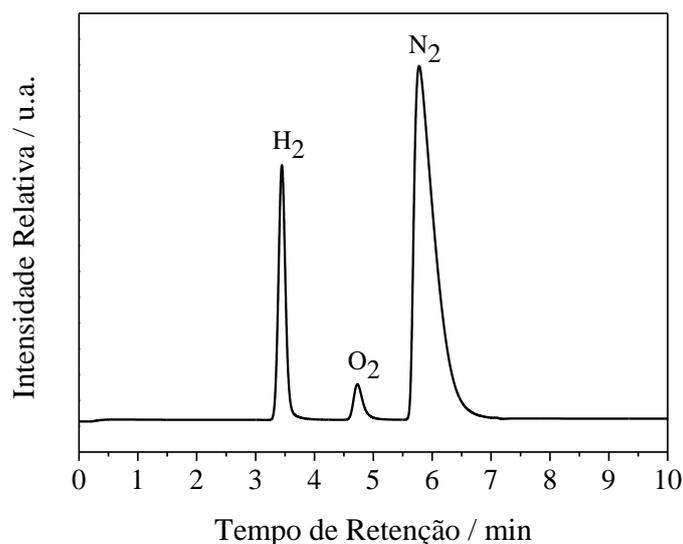


Figura 58. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 2.0K a 550 °C

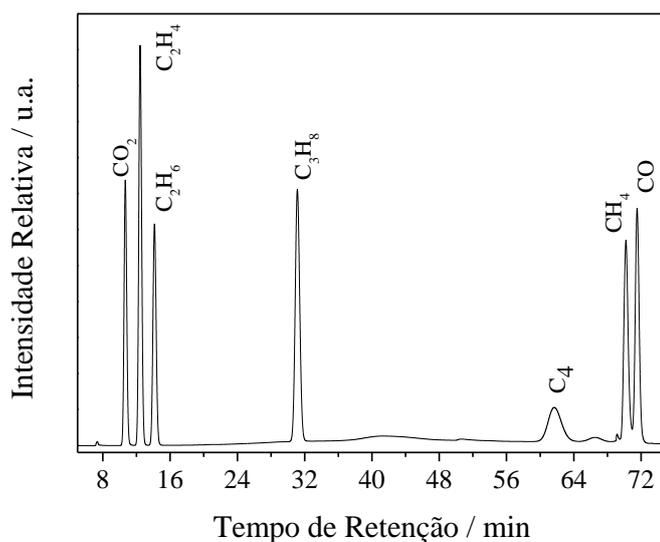


Figura 59. Cromatograma típico (FID) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 2.0K a 550 °C.

As análises por CG mostraram que, a 550 °C, os gases formados são essencialmente hidrocarbonetos (38-65 mol%), H₂ (25-55 mol%) e óxidos de carbono (**Figura 60**). Além disso, a seletividade para o C₃ foi superior a 55% molar entre os hidrocarbonetos, chegando até a 86 % (2.0K).

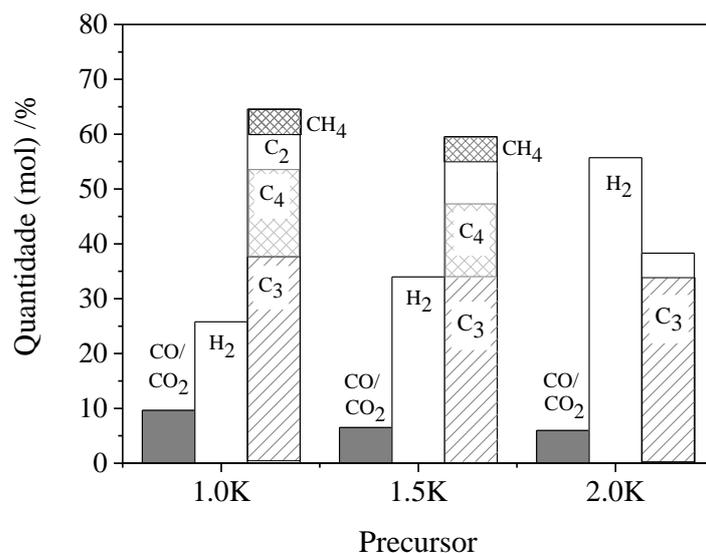


Figura 60. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 550 °C.

Pode-se observar nos materiais produzidos com hidróxido de potássio que com o aumento da concentração de potássio o teor de hidrocarbonetos diminui e o teor de hidrogênio se eleva.

Após a decomposição a 550 °C, o gás produzido até então foi removido do reator e a amostra foi em seguida aquecida até 900 °C. Uma quantidade muito pequena de gás foi produzida entre 550-900 °C, o que está de acordo com a perda de massa observada pelas termogravimetrias em temperaturas mais altas. As análises CG deste gás mostraram principalmente a presença de hidrogênio e óxidos de carbono e uma quantidade muito pequena de hidrocarbonetos (**Figura 61**).

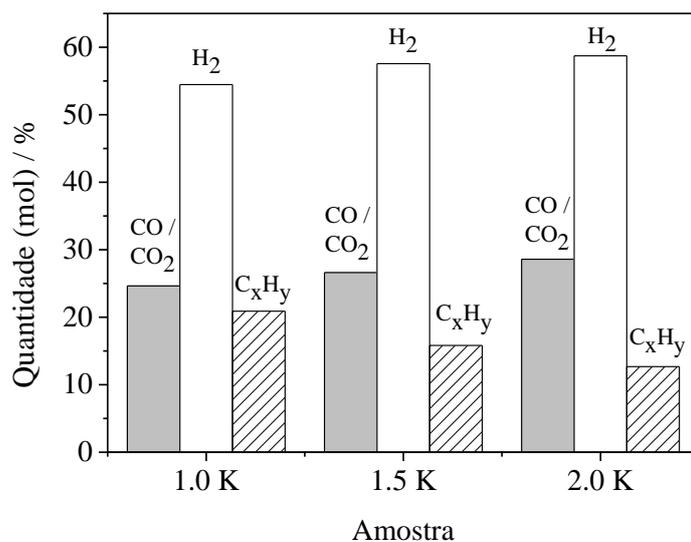


Figura 61. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores a 900 °C.

Os gases produzidos a 900 °C são formados principalmente por hidrogênio (55 – 59%) e óxidos de carbono (25 – 29%). Uma pequena quantidade de hidrocarbonetos também é produzida, sendo o metano o principal hidrocarboneto. O aumento da concentração de potássio favorece a produção de hidrogênio e óxidos e desfavorece a produção de hidrocarbonetos.

Considerações

A formação dos carboxilatos de potássio por meio da reação de um ácido graxo (ácido oleico) com hidróxido de potássio em diferentes proporções molares (1KOH:1AO; 1.5KOH:1AO; 2.0KOH:1AO) pôde ser verificada através de espectroscopia na região do infravermelho. Independentemente da quantidade de hidróxido utilizada não foram observados sinais referentes a ácido graxo residual. Isso era esperado uma pois a reação de saponificação entre o ácido oleico e o hidróxido de potássio possui estequiometria 1:1.

Os carboxilatos produzidos foram decompostos termicamente a 550 °C e após essa decomposição foram obtidos 3 principais tipos de produtos: sólidos, líquidos e gasosos.

Os produtos sólidos representam aproximadamente 10% em massa e são formados por carbono, carbonatos e óxidos.

Os produtos líquidos que representam cerca de 45% em massa são formados por uma mistura complexa. Diversas caracterizações (CHN, IV, UV-vis, RMN e GC-MS) foram realizadas a fim identificar esses produtos. Devido ao fato da cadeia carbônica do ácido graxo ser muito grande (18 carbonos) e a temperatura de decomposição muito drástica (550 °C) existem inúmeras possibilidades de quebra da molécula de carboxilato podendo formar diferentes produtos. Sabe-se contudo que moléculas aromáticas, hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos provavelmente estão presentes nesses produtos.

Os gases obtidos a 550 °C e a 900 °C são formados basicamente por óxidos de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos. Sabe-se, ainda, que um aumento na quantidade de potássio na amostra favorece a produção de hidrogênio em ambas as temperaturas.

Um esquema reacional pode ser visto na Figura 62.

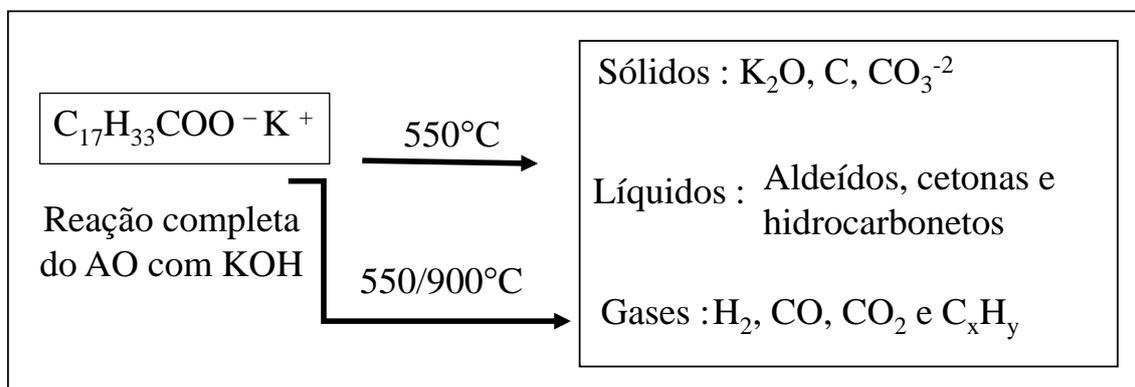


Figura 62. Esquema geral de decomposição de carboxilatos de potássio.

Ao final do processo (900 °C) o carbonato de potássio se decompõe, formando óxido de potássio que pode ser hidratado e reutilizado em um novo ciclo de reação.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Carboxilato de Lítio

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO – OLEATOS DE Li

Nesta parte do projeto, foram preparados substratos utilizando o ácido oleico (ácido graxo) que é um componente de muito óleos vegetais e hidróxido de lítio nas seguintes proporções molares: 1LiOH:AO, 1,5 LiOH:1AO e 2,0 LiOH:1AO que foram denominadas 1.0Li, 1.5Li e 2.0Li, respectivamente. A formação dos carboxilatos de lítio foram confirmadas por espectroscopia na região do infravermelho, e a decomposição térmica destes substratos foi estudada inicialmente por TG, em fluxo de argônio, na faixa de temperatura de 30-900 °C. Em seguida, os experimentos foram conduzidos em um reator tubular horizontal às temperaturas de 550 e 900 °C.

O espectro de infravermelho para o ácido oleico puro e um precursor (2.0 Li) é mostrado na **Figura 63**. Os espectros mostraram diferenças consideráveis, principalmente no que se refere a banda característica a carbonila em 1710 cm^{-1} .

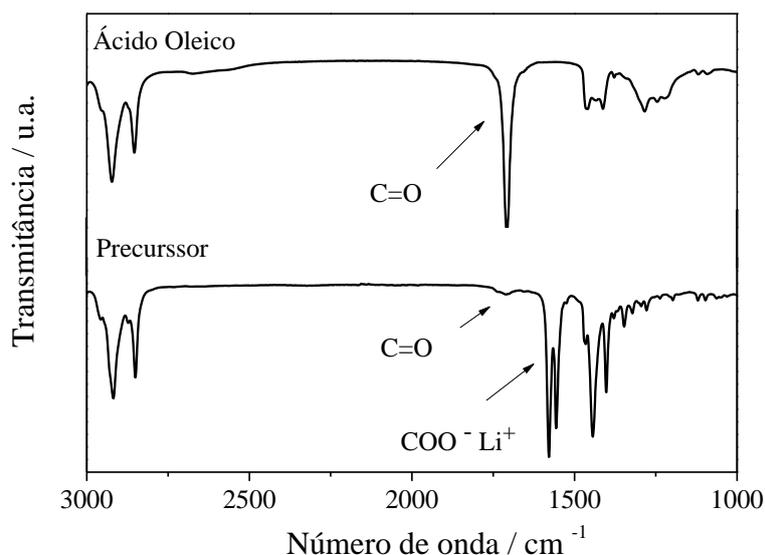


Figura 63. Espectro de infravermelho do ácido oleico puro e o substrato 2.0 Li.

Bandas em 2924 e 2853 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de ligações C-H de carbono sp^3 podem ser notadas tanto para o ácido quanto para a amostra. A banda referente a carbonila (1710 cm^{-1}) é bastante intensa no ácido oleico e pouco intensa no substrato [144,148].

No espectro do ácido podem ser notadas ainda bandas em 1465 cm^{-1} que se referem a desdobramentos de grupos CH_2 e um pico em 1285 cm^{-1} que é atribuído ao alongamento C-O do grupo carboxílico [139].

O surgimento de um pico em 1556 cm^{-1} referente a vibração assimétrica de COO^- no espectro da amostra aliado a redução significativa da banda em 1710 cm^{-1} confirmam a formação do carboxilato de lítio.

Pode-se perceber, apenas para o carboxilato de lítio, a presença de um pico intenso e bem definido na região de 1578 cm^{-1} . Esse pico pode estar associado a presença de água em rede, que são moléculas de água que ficam presas a estrutura cristalina dos sais orgânicos e apresentam deformações HOH [120]. É possível perceber uma pequena ondulação na região de 1710 cm^{-1} indicando que possivelmente ainda resta um pouco de ácido oleico livre que não reagiu com o hidróxido de lítio. Os espectros dos carboxilatos de lítio produzidos com diferentes quantidade de LiOH são mostrados na **Figura 64**.

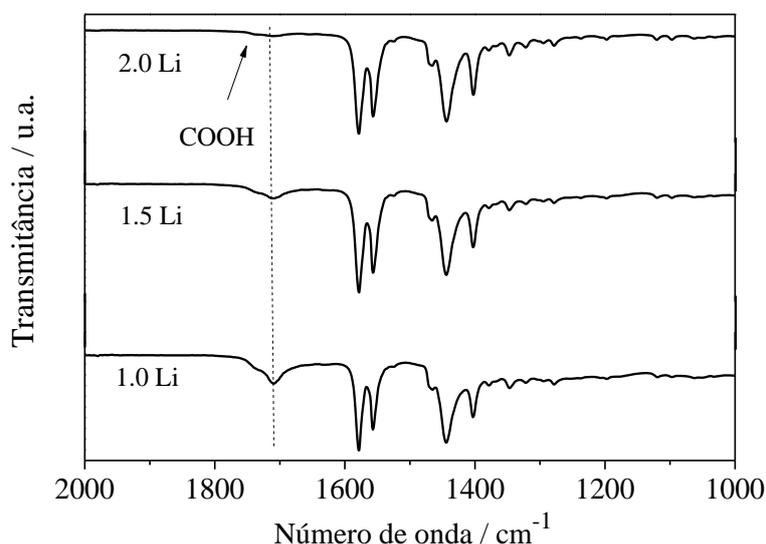


Figura 64. Carboxilatos de lítio produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de lítio

Pode-se observar que quanto maior a quantidade de hidróxido utilizada, menor a intensidade da banda em 1710 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ da carbonila. Com isso conclui-se cabalmente que o material 1.0Li (menor quantidade de lítio) possui maior quantidade de ácido oleico livre.

As curvas TG e DTA obtidas em fluxo de argônio para os substratos de lítio e para o ácido oleico puro são mostradas nas **Figuras 65 e 66**, respectivamente.

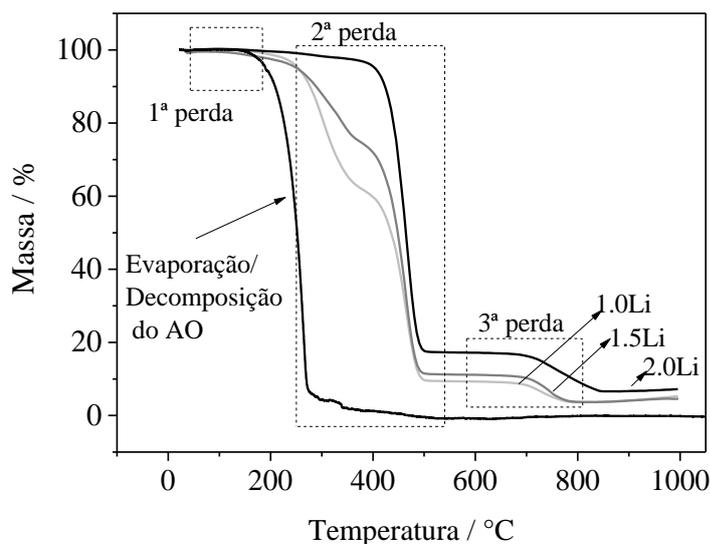


Figura 65. Curvas TG, em atmosfera dinâmica de argônio, dos substratos preparados com hidróxido de lítio e do ácido oleico puro.

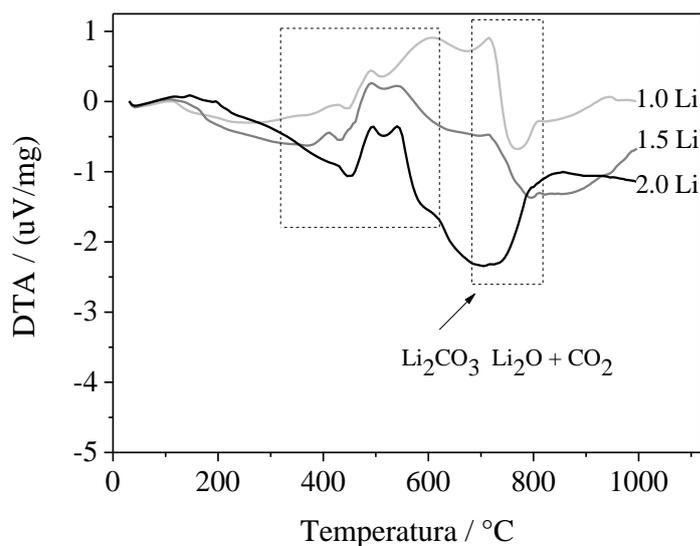


Figura 66. DTA em função da temperatura, em fluxo de argônio, dos substratos preparados com hidróxido de lítio.

As curvas de decomposição térmica dos materiais apresentaram, de um modo geral, uma perda de massa inicial (em temperaturas inferiores a 200°C) que possivelmente se deve a evaporação de água e outras duas perdas de massa nas faixas de 300-500 e 700-900 °C.

Na região da segunda perda de massa (300-500 °C) a decomposição térmica da amostra 1.0Li é a que mais se assemelha ao ácido oleico puro em relação às demais

amostras, indicando, assim como na espectroscopia na região do infravermelho, que existe ácido oleico sem reagir neste substrato.

Essa segunda perda de massa é bastante intensa e varia de 81 a 90% sendo que quanto maior o teor de lítio, menor a perda de massa nessa região. Desta forma, a amostra 1.0Li foi a que apresentou maior perda de massa, provavelmente devido a decomposição do ácido oleico presente. Pode-se inferir, através da análise DTA que essa segunda perda de massa acontece em diversas etapas.

Já a terceira perda de massa, em temperaturas maiores, acima de 700 °C, está provavelmente relacionada à decomposição de compostos inorgânicos, tal como o carbonato de lítio (Equação 12) [134,149]. Valores entre 10 (para 2.0Li) e 5% (para 1.0Li) foram observados. Pode-se notar que quanto maior o teor de lítio na amostra, maior é a terceira perda de massa. Esse resultado era esperado uma vez que tal perda se refere à decomposição de carbonato de lítio.



Além disso, verificou-se que a porcentagem restante de material ao final da termogravimetria aumenta à medida que uma maior porcentagem de lítio foi utilizada na preparação do substrato (7% para o precursor 2.0Li e 5% para o 1.0Li e 1.5Li). Este resultado está de acordo com o esperado, pois para o precursor 2.0Li a contribuição em massa do lítio ao final da decomposição térmica deve ser maior, provavelmente na forma de Li₂O.

Decomposição Térmica e Balanço de Massa dos Substratos

A partir dos resultados obtidos por análise térmica dos substratos preparados, experimentos em um reator tubular horizontal (**Figura 14**) foram conduzidos nas temperaturas de 550 e 900 °C que são temperaturas ao final das duas perdas de massa principais. As reações foram realizadas em atmosfera de argônio.

A 550 °C, três frações foram obtidas: sólida, líquida e gasosa, e a proporção entre as frações produzidas estão exibidas na **Figura 67**.

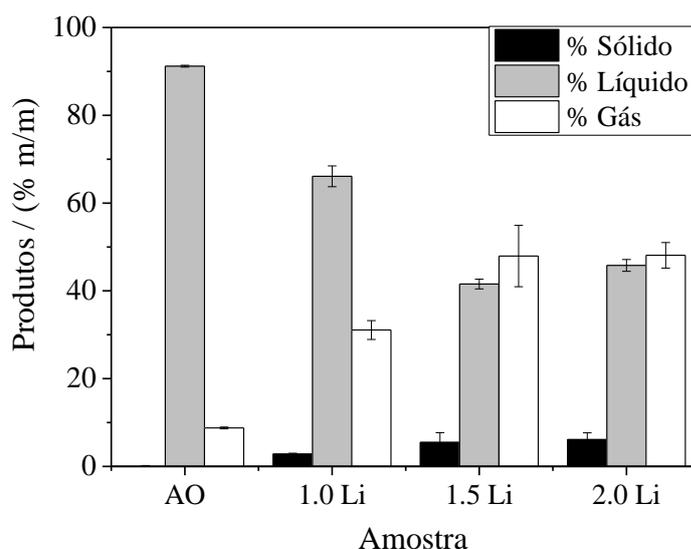


Figura 67. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos a 550 °C.

Em todos os casos os produtos sólidos se apresentam como a menor fração. A amostra 1.0Li apresentou uma elevada quantidade de produto líquido (66%). Provavelmente grande parte desse produto é o ácido oleico livre que não reagiu com o hidróxido de lítio. Esse resultado corrobora com os resultados da termogravimetria (**Figura 65**) que mostram uma tendência similar entre o ácido oleico e a amostra 1.0Li e também com os resultados de Espectroscopia na Região do Infravermelho que mostram a presença de uma banda de absorção relativa ao ácido carboxílico (1710 cm^{-1}).

Caracterização dos produtos sólidos

Os materiais sólidos obtidos após a decomposição térmica a 550 °C, representam de 3 a 6% em massa para os materiais 1.0 Li e 2.0 Li respectivamente.

Esses sólidos possuem coloração acinzentada/preta e foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Esses Sólidos Bruto foram lavados com água destilada e, após lavagem, caracterizados por termogravimetria.

Os difratogramas obtidos para os Sólidos Bruto (**Figura 68**), obtidos por decomposição térmica dos oleato de potássio a 550°C, apresentaram padrão de difração em concordância com a fase carbonato de lítio (Li_2CO_3 , JCDPS 22-1141).

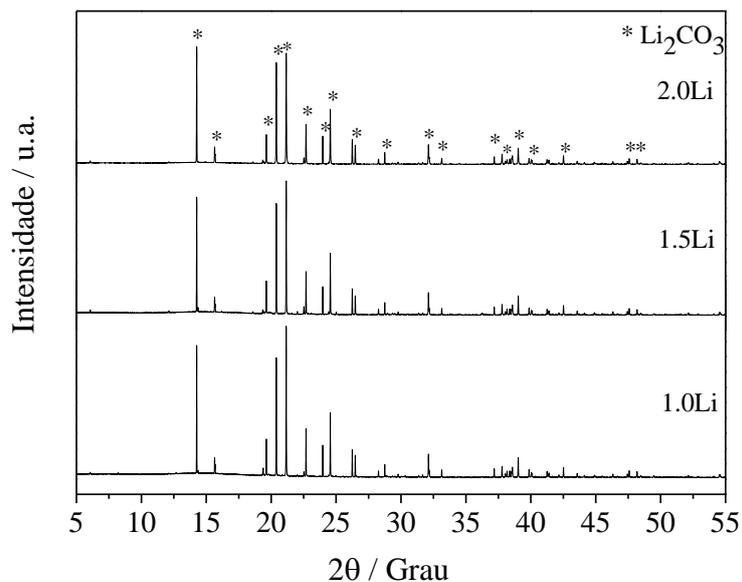


Figura 68. Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica a 550 °C dos substratos produzidos com hidróxido de lítio.

Para todas as amostras foram observados sinais relativos apenas a fase de carbonato de lítio. Esses resultados sugerem que o sólido cristalino é formado majoritariamente por carbonatos. A presença de outras fases cristalinas não está descartada mas se estas existem estão presentes em uma quantidade muito pequena.

A presença de sólidos cristalinos foi verificada por difratometria de raios X. Para verificar a existência de carbono, os sólidos foram submetidos a análises de espectroscopia Raman (**Figura 69**).

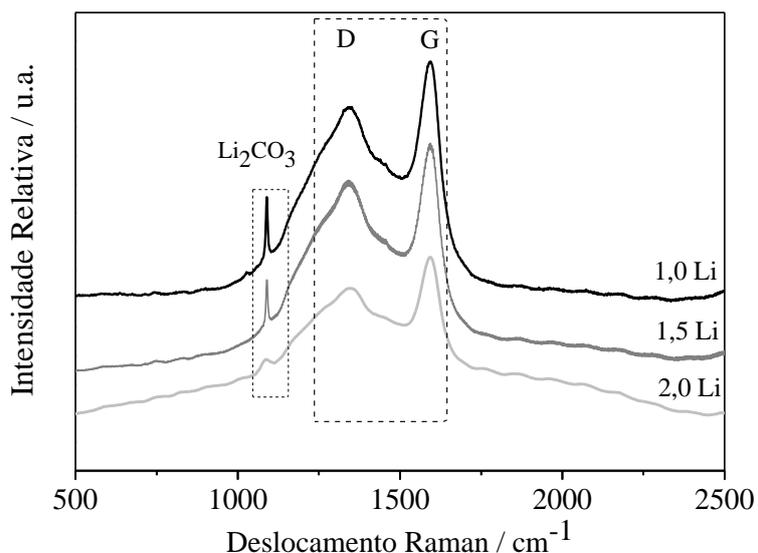


Figura 69. Espectros Raman para os Sólidos Bruto obtidos na decomposição térmica a 550°C dos substratos produzidos com hidróxido de lítio.

Os espectros Raman obtidos apresentaram bandas D (1340 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) características de materiais carbonáceos. A primeira banda está relacionada à presença de carbono defeituoso. Em contrapartida, a banda G está relacionada ao estiramento de materiais grafíticos, de hibridização sp^2 . Logo, pode-se esperar que foram obtidas estruturas amorfas de carbono, bem como algumas estruturas grafíticas, portadas de uma maior organização [128]. Foram observadas ainda bandas em 1090 cm^{-1} que estão relacionadas a presença de carbonato de lítio [127].

A morfologia desses materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura. As imagens obtidas são mostradas na **Figura 70**.

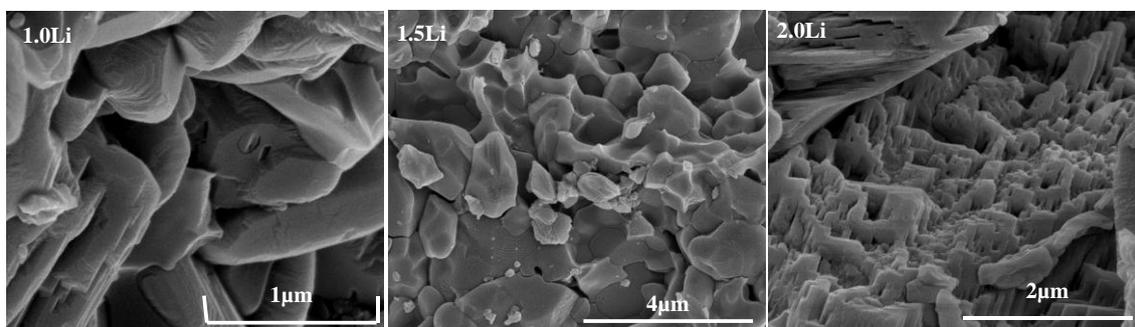


Figura 70. Imagens MEV para os materiais sólidos brutos obtidos pela decomposição dos oleatos de lítio a 550 °C.

As imagens de MEV mostram a presença de fraturas superficiais e fissuras. Mosqueda e colaboradores (2006) estudaram a capacidade de sorção de dióxido de carbono por óxido de lítio em função do tempo e da temperatura. Os resultados dos autores mostraram a formação de carbonato e hidróxido de lítio. As imagens encontradas pelos autores possuem um perfil semelhante as deste trabalho. A morfologia inicial do Li_2O é constituída por grãos grandes com características de superfície esféricas e após a reação é fragmentada mostrando entidades lamelares [149].

Os sólidos foram estudados por termogravimetria em atmosfera oxidante. As análises foram realizadas entre 25 e 1000°C a uma razão de aquecimento de 5°C/ minuto. Os resultados encontrados são mostrados na **Figura 71**.

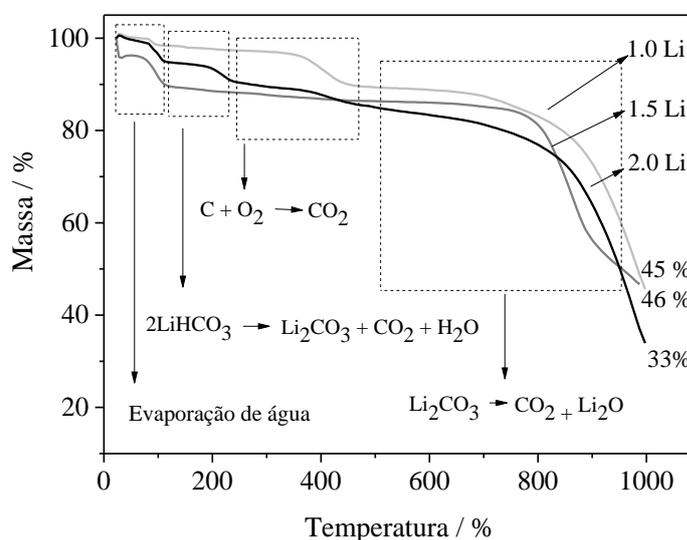
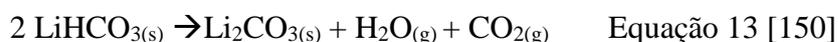


Figura 71. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais sólidos obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.

Uma perda de massa inicial, em temperaturas de até aproximadamente 100°C, provavelmente se deve à evaporação de água. Os materiais 1.0 Li, 1.5 Li e 2.0 Li perderam respectivamente 2%, 5% e 9% em massa referente a água.

A segunda perda de massa se inicia ao final da primeira perda e provavelmente a decomposição de bicarbonato de lítio (Equação 13). Essa perda não é muito intensa e não ultrapassa 240°C.



A terceira perda de massa se inicia em aproximadamente 250°C e se estende até cerca de 480 °C. Possivelmente essa perda de massa está relacionada a oxidação do carbono que reage com o oxigênio para formar dióxido de carbono. Essa perda de massa não é muito intensa e através dela foi possível calcular o teor de carbono presente em cada amostra. Valores iguais a 8%, 5% e 2% foram encontrados para as amostras 1.0 Li, 2.0 Li e 1.5 Li respectivamente.

Em temperaturas superiores a 700°C aconteceu mais uma perda de massa que possivelmente está relacionada a decomposição térmica de carbonato de lítio, conforme equação 14.



Kim e Lee estudaram a decomposição térmica de carbonato de lítio em atmosfera de argônio e verificaram que o carbonato se decompõe para produzir óxido de lítio e dióxido de carbono em temperaturas superiores a 720°C.

Os autores verificaram ainda que a adição de carbono até a proporção molar de 0,5:1 (carbono:carbonato) faz com que a taxa de decomposição seja diminuída. A reação mostrada pela equação 15 é proposta.



Concentrações de carbono acima de 0,5:1 mol de carbono: carbonato não interferem mais na taxa de decomposição de forma que decomposição acontece na mesma proporção.

Os sólidos obtidos da decomposição térmica a 550°C foram lavados e submetidos a termogravimetria em atmosfera oxidante. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 72**.

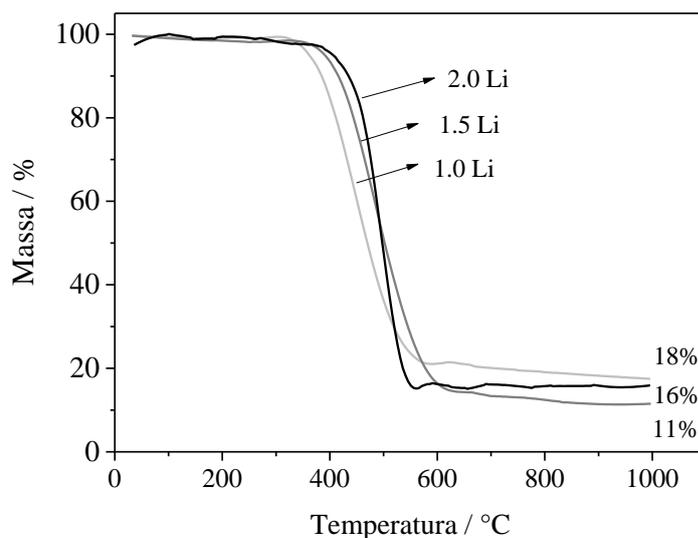


Figura 72. Curvas TG, em atmosfera oxidante, dos materiais obtidos da decomposição térmica dos substratos produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.

Uma vez que o carbonato foi removido durante o processo de lavagem esperava-se que restasse apenas carbono nos produtos sólidos. Esse carbono oxida devido a atmosfera oxidante produzindo CO_2 , logo a massa restante ao final da análise deveria ser um valor muito próximo de zero porém isso não foi observado. Possivelmente o processo de lavagem não eficiente o suficiente para retirar todo o carbonato presente e pode ainda existir carbonato recoberto por carbono, dificultando/ impedindo a remoção do carbonato por lavagem.

Caracterização dos produtos líquidos

Os produtos líquidos obtidos da decomposição térmica dos materiais produzidos com ácido oleico e hidróxido de lítio representam 66%, 42% e 46% dos materiais 1.0Li, 1.5 Li e 2.0 Li respectivamente.

Esses líquidos possuem coloração amarelada e foram analisados por análise elementar, espectroscopias nas regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Os resultados obtidos por análise elementar estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Valores de C, H e relação C/H para os produtos líquidos obtidos a 550°C.

Material	% C	% H	C/H
1.0 Li	80	10	8
1.5 Li	84	11	8
2.0 Li	86	11	8

Os resultados mostraram para todas as amostras uma relação carbono/hidrogênio igual a 8. Esse valor sugere a presença de grupos aromáticos com parte de cadeia alifática. Observa-se ainda que a quantidade de lítio aumentou nas amostras mas a relação carbono/hidrogênio se manteve constante em todos os casos sugerindo que os produtos formados não são afetados pela concentração de hidróxido de lítio produzidos.

A fim de identificar as principais funções presentes nas amostras os líquidos foram submetidos a espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros encontrados são mostrados na **Figura 73**.

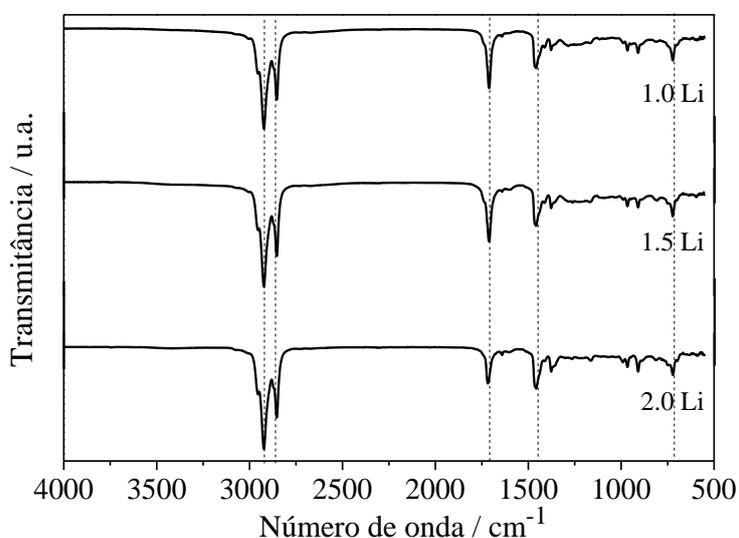


Figura 73. Espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras líquidas obtidas a 550 °C a partir da decomposição dos precursores produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de lítio.

Todas as amostras possuem bandas muito semelhantes. Para visualizar com clareza as absorções, o espectro da amostra 1.5 Li é mostrado na **Figura 74**.

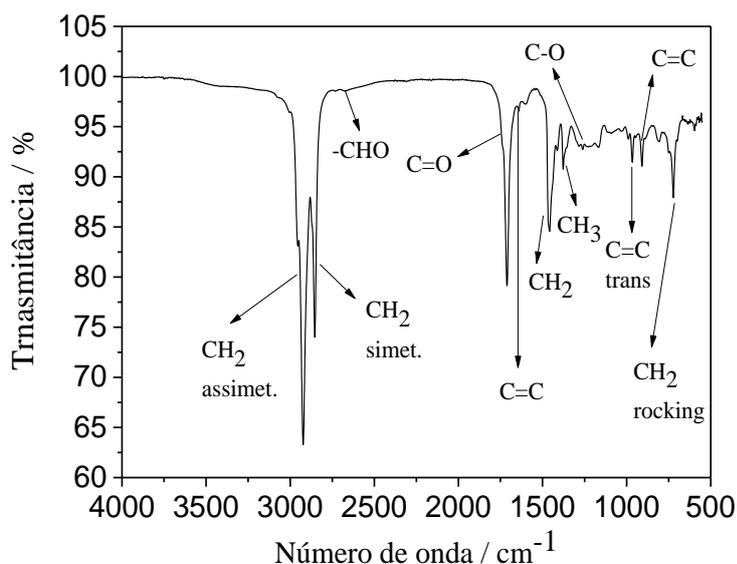


Figura 74. Espectro na região do infravermelho do produto líquido obtido da decomposição térmica da amostra 1.5 Li a 550 °C.

Bandas em 2925 e 2843 se referem respectivamente aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos C-H de carbono sp^3 [144]. Essas bandas também foram observadas no espectro do ácido oleico (Figura 64) e indicam a presença de hidrocarbonetos de cadeia alifática nos produtos líquidos. Este resultado já tinha sido apontado pela Análise Elementar.

Uma pequena banda em 1740 cm^{-1} , sobreposta pela banda da carboxila do ácido oleico (1710 cm^{-1}) deve estar relacionada à presença de aldeídos. Outra banda com intensidade muito baixa aparece em 1641 cm^{-1} e pode estar relacionada a ligações C=C, conjugadas com C=O de aldeídos. Além dessas bandas indicativas de grupos aldeído, uma absorção em 2730 cm^{-1} que se deve ao estiramento C-H de aldeídos (-CHO) pode ser vista. Esperava-se ainda outra banda na região de $2860\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ uma vez que o estiramento C-H do grupo -CHO consiste em um par de bandas fracas, porém esse estiramento deve estar encoberto pelas bandas C-H alifáticas [139].

A banda que aparece em 1458 cm^{-1} provavelmente se deve à absorção de dobramento de grupos metileno e a absorção em 1377 deve estar relacionada a dobramentos de grupos metila [139]. Ambas confirmam a presença de hidrocarbonetos.

A absorção em 1285 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento C-O do grupo carboxílico, indicando mais uma vez que existe ácido oleico nos produtos líquidos [144].

Absorções em 990 e 910 cm^{-1} indicam a presença de ligações duplas monossustituídas e a absorção em 967 cm^{-1} pode estar atribuída ao carbono trans de alcenos dissustituídos. Além desse indicativo da presença de ligações duplas mono e dissustituídos uma banda em 807 cm^{-1} pode estar relacionada a ligações duplas trissustituídas. Ainda uma absorção em 720 cm^{-1} possivelmente se deve ao movimento de *rocking* associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta. Essa banda também é denominada banda de cadeia longa [139].

A absorção que aparece em 1710 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento do grupo COO^- de ácidos carboxílicos [144]. Essa banda indica que nos produtos líquidos ainda existe a presença de ácido oleico que não reagiu completamente com o hidróxido de lítio. Pode-se observar ainda (Figura 74) que quanto maior a quantidade de hidróxido de lítio utilizada menos intensa é essa banda, indicando que a formação de carboxilato foi mais eficiente para a amostra 2.0Li.

Os produtos líquidos foram dissolvidos em acetona e analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Os espectros obtidos são apresentados na **Figura 75**.

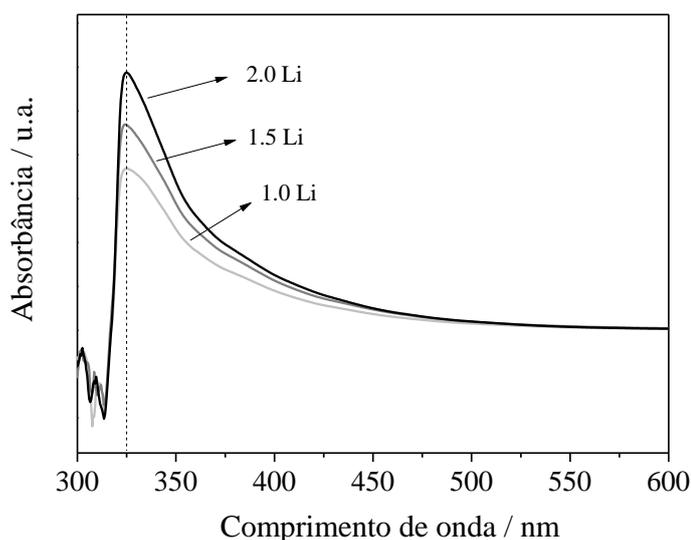


Figura 75. Espectros na região do UV-visível para os produtos líquidos obtidos a 550 °C.

Todas as amostras, apresentaram perfil muito parecidos e pico de absorção máximo próximo a 325 nm.

Yang e colaboradores sintetizaram uma sonda fluorescente entre um ácido e um grupo aldeído para a detecção de importantes aminoácidos e encontram absorção máxima na região do ultravioleta visível próxima de 330 nm [151].

Os produtos líquidos foram também caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear. Os espectros obtidos para todas as amostras (1.0 Li, 1.5 Li e 2.0 Li) foram muito parecidos. Na **Figura 76** são mostrados os espectros ^1H de RMN para a amostra 2.0 Li e o ácido oleico.

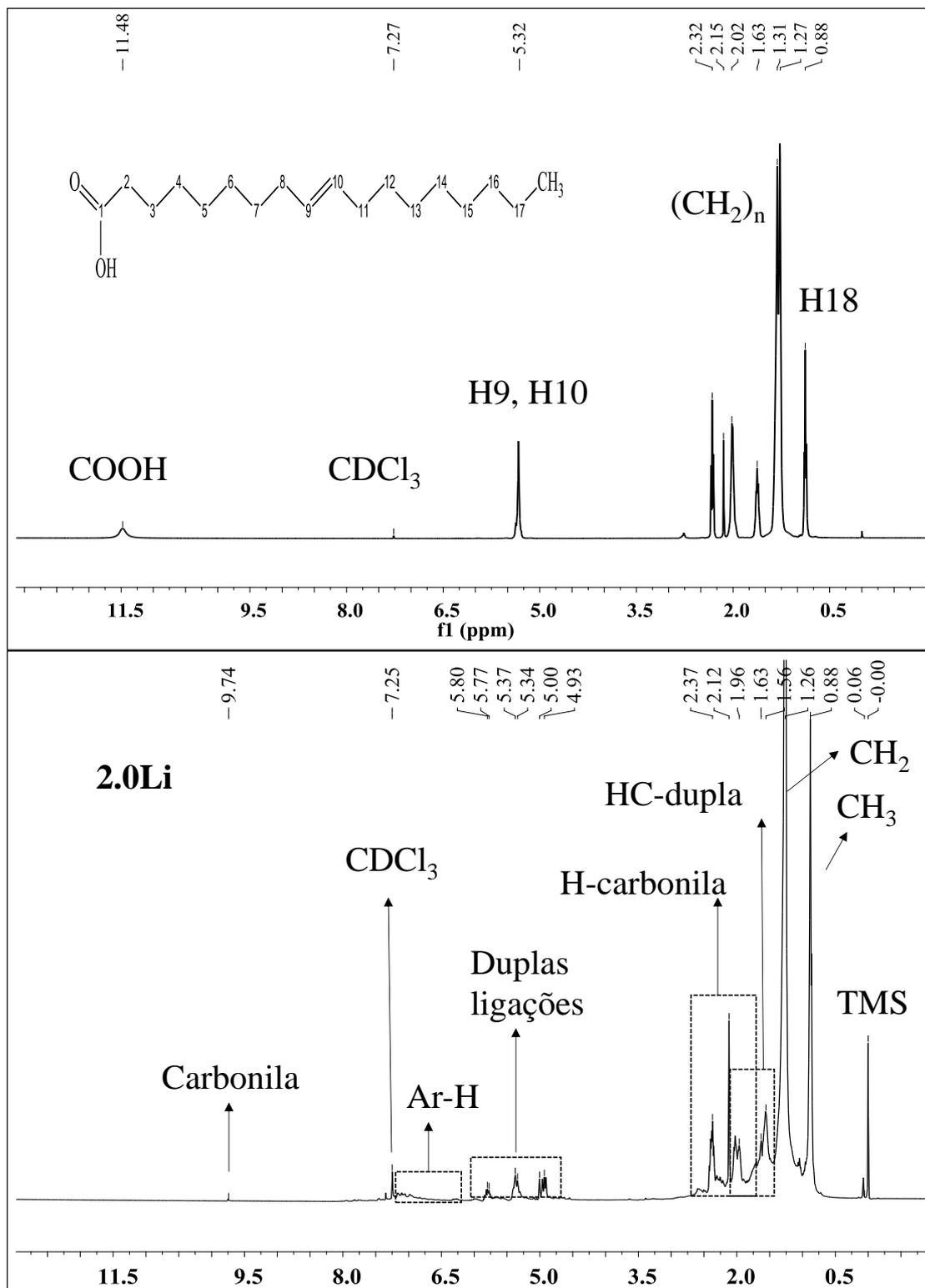


Figura 75. Espectros ¹³C de RMN para o ácido oleico puro e a amostra 2.0 Li.

Os espectros da amostra e do ácido mostraram diferenças significativas principalmente no que se refere a definição dos picos. Para o ácido oleico os picos são

bem definidos e resolvidos e para a amostra os picos são, a maioria, em multipletos. Isso provavelmente se deve a complexidade dos produtos líquidos que possivelmente são formados por moléculas que possuem diferentes tamanhos e funções químicas.

O espectro da amostra 2.0 Li mostra a presença de picos muito intensos na região em que aparecem os grupos CH_2 , CH_3 indicando que provavelmente esses grupos estão presentes em abundância, o que confirmam os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho.

Na região de 4,5 – 6,5 ppm em que aparecem as ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) para o ácido oleico puro é possível ver a presença de um único pico, bem resolvido, indicando a dupla ligação que existe na molécula entre os carbonos 9 e 10. Já para a amostra 2.0 Li existem diferentes picos, sugerindo a presença de diversas insaturações.

É possível ainda observar, mesmo que com baixa intensidade, a presença de picos na região de 7 ppm indicando que produtos aromáticos também podem estar presentes. Esse resultado corrobora com os resultados encontrados na análise elementar.

O pico referente a carboxila do ácido aparece em 11,48 ppm. Esse pico não está presente no espectro da amostra. Em contrapartida no espectro da amostra há um pico em 9,74 ppm que possivelmente está relacionado a presença de grupos aldeído.

Os espectros de RMN ^{13}C do ácido oleico puro e da amostra 2.0 Li são mostrados na **Figura 77**.

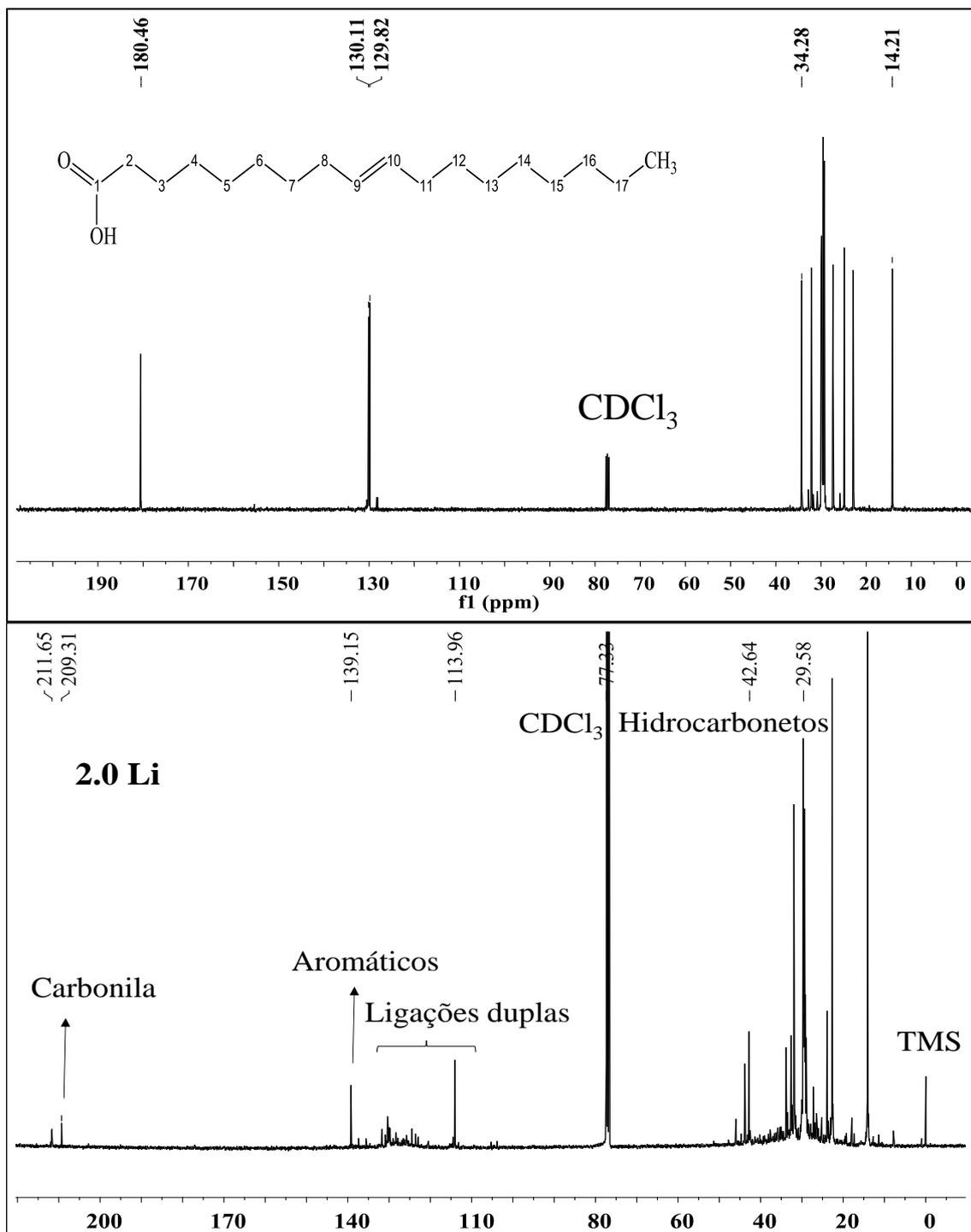


Figura 76. Espectros ^{13}C de RMN do ácido oleico puro e a amostra 2.0 Li.

O pico em 180 ppm, no espectro do ácido oleico é referente a carbonila do ácido e o pico que aparece em 129 ppm se deve aos carbonos C9 e C10 da dupla ligação. Outros picos, entre 22-32 ppm, são os carbonos alifáticos da cadeia do ácido graxo.

No espectro da amostra 2.0 Li o pico em 180 ppm que está relacionado a ácidos não aparece. Em contrapartida são notados picos em 209 e 211 ppm que possivelmente

se devem a presença de cetonas. Picos na região de 130 ppm se devem a carbonos sp^2 , e o pico em 139 ppm pode indicar compostos aromáticos. Além desses vários picos na região 20-30 ppm são um indicativo de que existem muitos grupos CH_2 presente na amostra, sugerindo que os produtos são formados por moléculas de cadeia carbônica grande.

Os líquidos obtidos a partir da decomposição térmica do oleato de lítio a $550^\circ C$ foram também estudados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

Os cromatogramas obtidos para as três amostras são muito parecidos. A **Figura 78** apresenta o cromatograma da amostra 1.0 Li e os produtos sugeridos pela biblioteca de padrões do CG-EM são mostrados na Tabela 6.

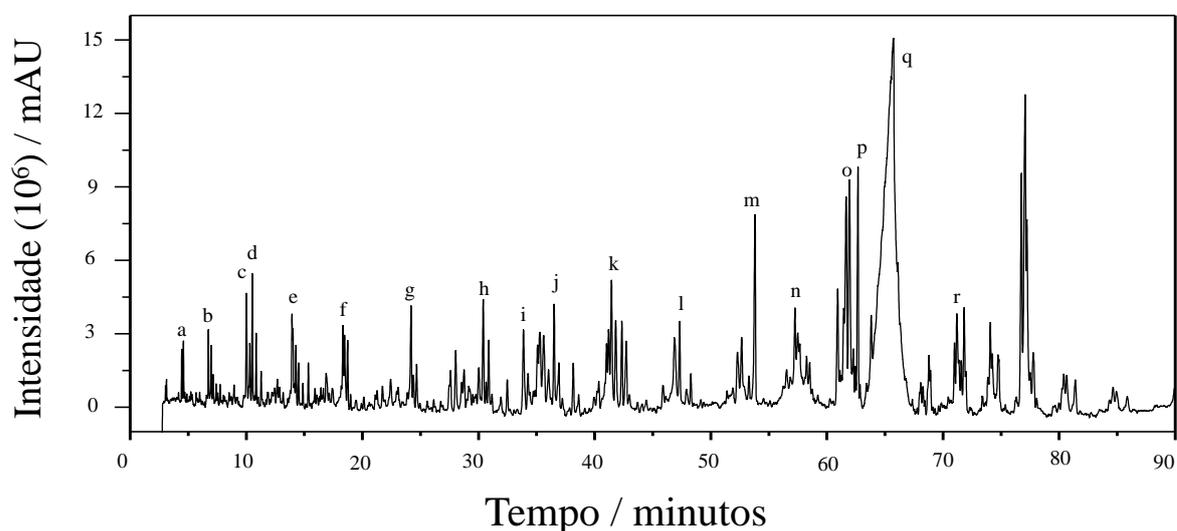
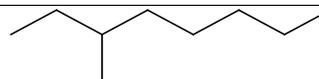
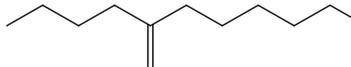
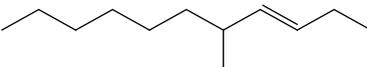
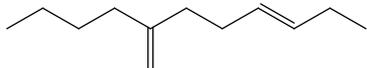
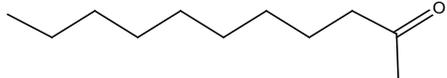
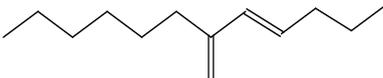
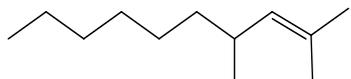
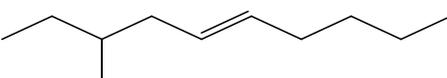
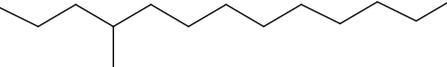
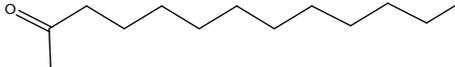
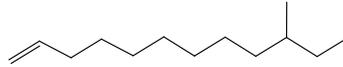
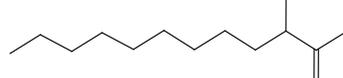
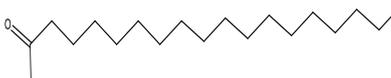
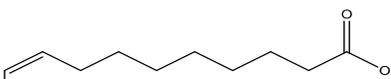
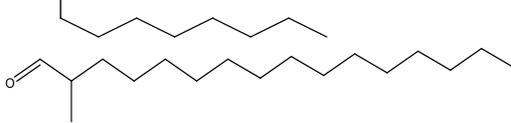


Figura 77. Cromatograma obtido para a amostra 1.0 Li líquida.

Tabela 6. Produtos sugeridos de acordo com a padrão de quebra no espectrômetro de massas.

Picos	Retenção (min)	Produtos	% Similaridade
a	4,589		70
b	6,732		76
c	10,01		79
d	10,516		82
e	10,850		76
f	18,459		75
g	24,182		78
h	30,409		79
i	33,871		78
j	38,162		70
k	41,813		76
l	46,876		72
m	53,812		88
n	58,925		75
o	61,948		86
p	62,676		89
q	65,196		85
r	71,826		78

As análises de GC-MS confirmam a presença de produtos contendo o grupo funcional cetona, bem como a presença de hidrocarbonetos. Além disso, de acordo com os resultados encontrados, houve um craqueamento da cadeia carbônica do ácido oleico, observando a formação de produtos com diferentes números de carbono em sua cadeia alifática. Cadeias carbônicas cíclicas também foram formadas.

Foram observados também nos cromatogramas, picos referentes a outros compostos (contendo grupos ácidos, aldeídos, cetonas e outros hidrocarbonetos) com sinais menos intensos.

Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos obtidos foram inicialmente analisados por TG-MS e CG. As análises de TG-MS ocorreram a longo da decomposição térmica dos substratos em atmosfera inerte. As análises por CG foram realizadas com os gases coletados na temperatura final da decomposição térmica, ou seja, a 550 °C e a 900°C.

Uma análise prévia dos produtos gasosos da decomposição térmica dos substratos foi realizada por TG-MS. Os espectros obtidos mostraram a formação de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos (formados por cadeias carbônicas com 1 a 4 carbonos) para todos os materiais. A **Figura 79** apresenta as massas detectadas dos voláteis produzidos durante a decomposição térmica dos substratos de lítio produzidos com diferentes quantidade de hidróxido e lítio.

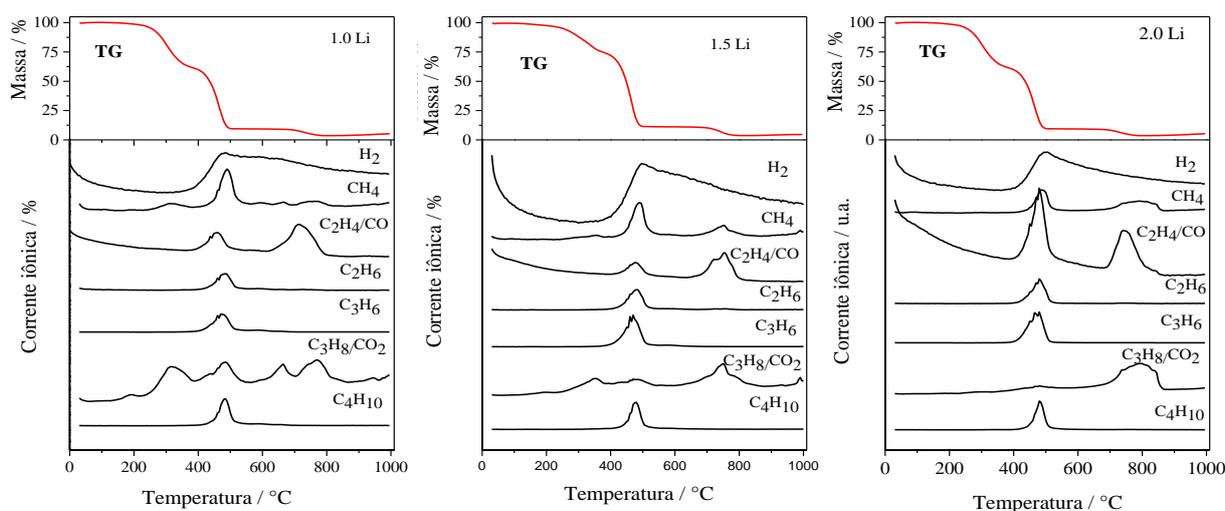


Figura 78. Curvas TG e respectivos perda de massa para os substratos 1.0Li, 1.5Li e 2.0Li.

Os substratos produzidos com diferentes quantidades de hidróxido de lítio apresentaram perfis similares. Alguns gases possuem massas idênticas como, por exemplo, C_2H_4 e CO (m/z 28), e C_3H_8 e CO_2 (m/z 44). Nestes casos, é possível que haja superposição de sinais. Pode-se perceber ainda que as curvas referente aos gases CO e CO_2 apresentaram picos em diferentes temperaturas sugerindo que existe produção de óxidos de carbono mais de uma vez durante o processo de decomposição.

Esse resultado era esperado uma vez que óxidos de carbono podem ser formados pela decomposição térmica de bicarbonatos e carbonatos, como mostrado nas equações 10 e 11 [134,150].

Uma avaliação qualitativa dos gases produzidos pôde ser feita por TG-MS porém para uma avaliação quantitativa os gases foram submetidos a análise cromatográfica.

Os cromatogramas obtidos para a fração gasosa obtida da decomposição térmica de carboxilatos de lítio produzidos em diferentes quantidade de hidróxido de lítio são semelhantes. Cromatogramas típicos dos produtos gasosos obtidos a $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$ analisados utilizando os detectores TCD e FID são mostrados nas **Figuras 80 e 81**, respectivamente.

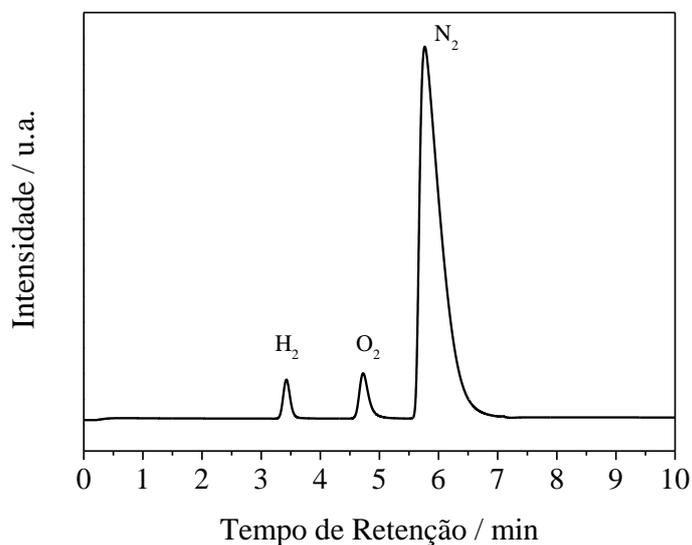


Figura 79. Cromatograma típico (TCD) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 1.5 Li a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

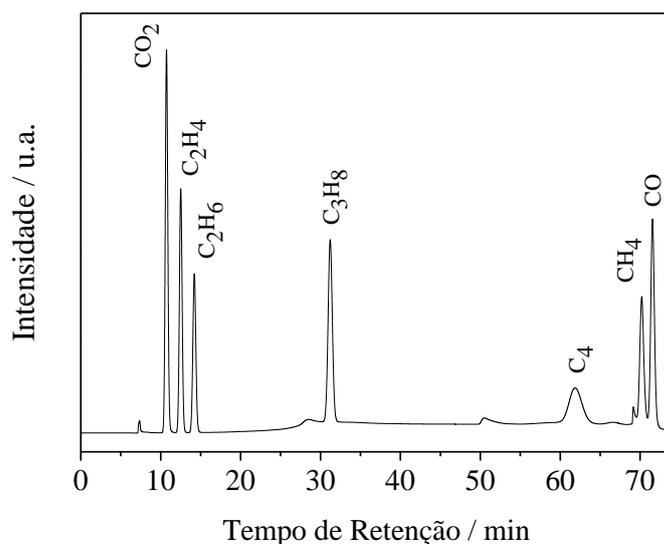


Figura 80. Cromatograma típico (FID) dos produtos gasosos, obtidos da decomposição térmica do substrato 1.5 Li.

Os resultados das análises de cromatografia gasosa são exibidos na **Figura 82** e mostram que os gases produzidos são hidrocarbonetos (39-64 mol%), H₂ (29-52 mol%) e óxidos de carbono (7 -11%).

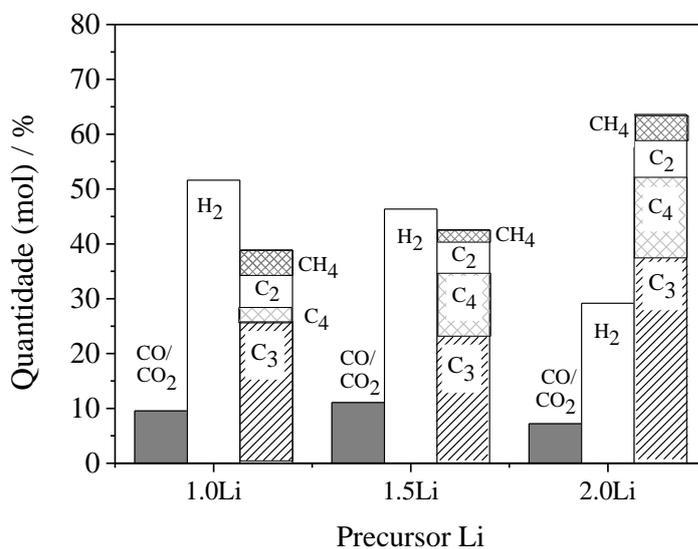


Figura 81. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores produzidos com hidróxido de lítio a 550 °C.

Os hidrocarbonetos produzidos são todos de cadeia curta (1 a 4 átomos de carbono) e a reação se mostrou seletiva para a produção de C₃, sendo esta superior a 55% molar entre os hidrocarbonetos, chegando até a 66 % para a amostra 1.0Li.

Com o aumento da concentração de lítio na amostra observa-se uma redução da quantidade de hidrogênio produzido (51 % para a amostra 1.0Li e 29% para a amostra 2.0Li) e um aumento da quantidade de hidrocarbonetos (39% para 1.0Li e 64% para 2.0Li).

Nas análises de gases a 900° C estão presentes apenas os gases produzidos após a segunda perda de massa (Figura 66) pois em 550°C os gases foram removidos do reator e iniciou-se novamente o processo de decomposição.

Resultados preliminares dos gases produzidos a 900°C mostraram que uma quantidade muito pequena de gás foi produzida nesta temperatura e estes são constituídos basicamente por óxidos de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos.

Considerações

Nesta parte do trabalho foram produzidos oleatos de lítio utilizando como precursores ácido oleico e hidróxido de lítio. Apesar do hidróxido de lítio ser uma base forte para que a reação aconteça é necessário que o LiOH esteja dissolvido em água.

A decomposição térmica dos materiais produziu três frações: sólida, líquida e gasosa que foram devidamente caracterizadas.

Nos substratos produzidos utilizando 1 mol de hidróxido de lítio com 1 mol de ácido oleico (1.0 Li) e 1.5 mol de hidróxido de lítio com 1 mol de ácido oleico (1.5 Li) identificou-se (IV, TG, RMN) a presença de ácido oleico livre, que não reagiu.

A fração sólida produzida em todos os casos não ultrapassa 10% e a presença de carbono é muito pequena (2 – 8% em massa)

A fração líquida é composta por uma mistura complexa, contendo principalmente aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos. O excesso de LiOH favoreceu a formação de cetonas.

Óxidos de carbono, hidrocarbonetos e hidrogênio são os gases presentes na fração gasosa. O aumento da concentração de lítio favorece a produção de hidrocarbonetos e diminui a produção de hidrogênio.

Capítulo 6

Comparação entre os desempenhos dos diferentes metais alcalinos

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Li, Na e K

Oleatos de metais alcalinos

O efeito catalítico dos metais alcalinos na decomposição térmica da biomassa é estudado há anos [152]. O potássio é um nutriente chave da planta que afeta significativamente a pirólise e os processos de combustão da biomassa aumentando a taxa de decomposição e o rendimento de gás e carvão e diminuindo os produtos de alcatrão [140]

O lítio é o 25º elemento mais abundante (a 20 mg / kg) na crosta terrestre. É amplamente utilizados na produção de baterias recarregáveis e além das baterias, atualmente possui grandes aplicações em vidro e cerâmica (30%), graxas (11%), indústrias metalúrgicas (4%) e também em produtos químicos / farmacêuticos, borrachas, etc [150].

O preparo dos substratos foi realizado considerando as proporções molares de ácido oleico: hidróxido de metal alcalino. Desta forma, a massa de hidróxido utilizada na produção das amostras de lítio foram sempre menores do que para as amostra de sódio e potássio.

Para o preparo dos substratos com hidróxido de lítio foi necessário que este estivesse dissolvido em água. A fim de comparação, neste capítulo serão tratados os dados obtidos para as amostras 1.5Na, 1.5K e 1.5 Li.

O espectro na região do infravermelho para os substratos 1.5Na, 1.5K e 1.5 Li são mostrados na **Figura 83**.

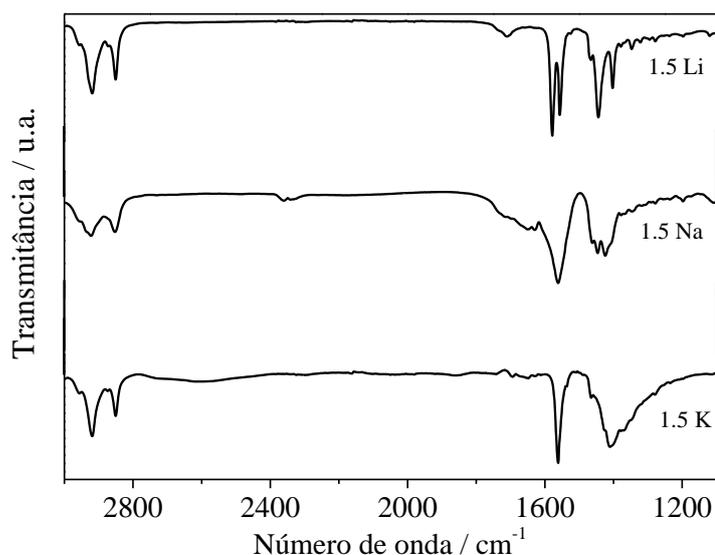


Figura 82. Espectros de infravermelho para os substratos 1.5Na, 1.5K e 1.5 Li.

Com o aumento do tamanho do átomo de metal, um pequeno deslocamento da banda de deformação angular de CH_2 adjacente a carbonila na região de 1400 cm^{-1} pode ser notado. Para o carboxilato de potássio esse pico é visto em 1410 cm^{-1} , no carboxilato sódio ele aparece em 1423 cm^{-1} e em 1444 cm^{-1} no carboxilato de lítio.

A banda de absorção em 1710 cm^{-1} que se refere a carbonila do ácido carboxílico (ácido oleico) está ausente ou muito pouco intensa em todas as amostras, indicando que os carboxilatos foram formados.

Apenas nos espectros dos materiais preparados com hidróxido de lítio pode ser notada uma absorção em 1578 cm^{-1} . Os carboxilatos de lítio foram também os únicos em que houve necessidade de dissolução do hidróxido em água para que a reação de carboxilação ocorresse.

Sánchez e Klerk [120] também estudaram os espectros vibracionais de carboxilatos de metais alcalinos (Na e K) e alcalinos terrosos (Mg) e perceberam uma pequena alteração nas frequências das bandas ao aumentar o raio do metal alcalino.

A decomposição térmica dos carboxilatos e do ácido oleico foi estudada em atmosfera inerte (argônio). As curvas obtidas são mostradas na **Figura 85**.

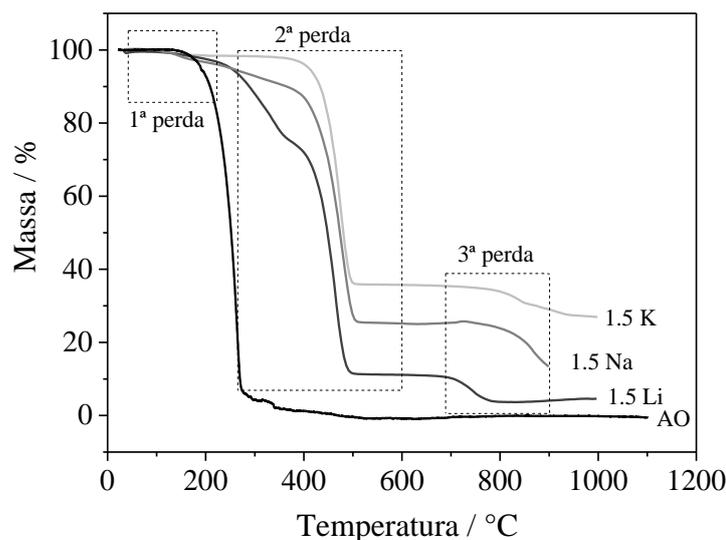


Figura 83. Curvas TG, em fluxo de argônio, dos substratos preparados com KOH, NaOH, LiOH e do ácido oleico puro.

Todos os carboxilatos apresentaram basicamente 3 perdas de massa principais devido à decomposição e o ácido oleico perdas de massa, referente à sua evaporação / decomposição. A curva de decomposição que mais se aproxima da curva do AO é a do material 1.5 Li. Esse resultado era esperado, pois conforme discutido no capítulo 5, esse material indicou a presença de ácido oleico livre.

A segunda perda de massa inicia-se em uma temperatura mais bem definida para o carboxilato produzido com hidróxido de potássio. Essa definição pode estar relacionada à ausência de ácido oleico livre na amostra. Como pode ser visto na Figura 85, os materiais produzidos com hidróxidos de lítio e sódio apresentam a banda de vibração da carbonila do ácido oleico (1710 cm^{-1}) mais intensa que a amostra 1.5 K. Na segunda perda de massa dos materiais 1.5 Na e 1.5 Li provavelmente acontece a evaporação/decomposição de ácido oleico livre e a decomposição dos carboxilatos, dificultando a visualização exata do início do processo.

Observa-se, ainda, que quanto maior a massa do metal utilizada, maior a massa restante ao final da análise termogravimétrica (5%, 13 % e 27% para os materiais 1.5 Li, 1.5 Na e 1.5 K, respectivamente) e menor é a terceira perda de massa.

Kim e Lee estudaram a decomposição térmica de carbonatos de lítio e sódio e observaram que os carbonatos de sódio (maior massa) se decompõem em temperaturas um pouco mais elevadas [134].

A catálise da decomposição de ácido carboxílico prossegue através de intermediários de carboxilato de metal e a atividade e seletividade de decomposição dependem do metal [120].

Apesar das pequenas diferenças nas temperaturas de perda de massa dos materiais, a decomposição térmica de todos eles foi feita a 550 °C pois nessa temperatura a segunda perda de massa já havia acontecido para todos eles.

Três frações foram obtidas: sólida, líquida e gasosa, e a proporção entre as frações produzidas estão exibidas na **Figura 86**.

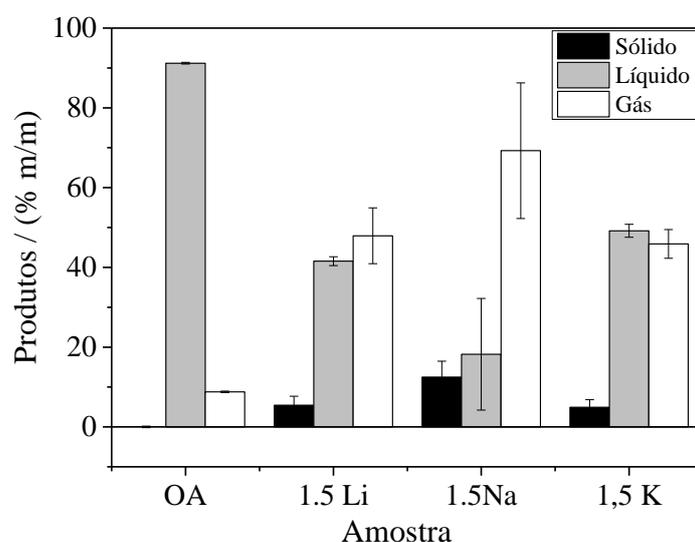


Figura 84. Distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da decomposição térmica dos substratos 1.5Li, 1.5Na e 1.5 K a 550 °C.

Para todos os materiais a menor fração é a sólida, não ultrapassando 13 % em massa. O material produzido com sódio produziu uma fração líquida muito pequena, quando comparados aos materiais de lítio e potássio.

Os sólidos produzidos de todos os matérias mostraram a presença de carbonatos e carbono, que puderam ser verificadas por Difração de Raios X e Espectroscopia Raman, respectivamente.

A fração líquida, em todos os casos, é composta por uma mistura complexa contendo produtos aromáticos, hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.

O espectros obtidos na região do ultravioleta-visível são mostrados na **Figura 87**.

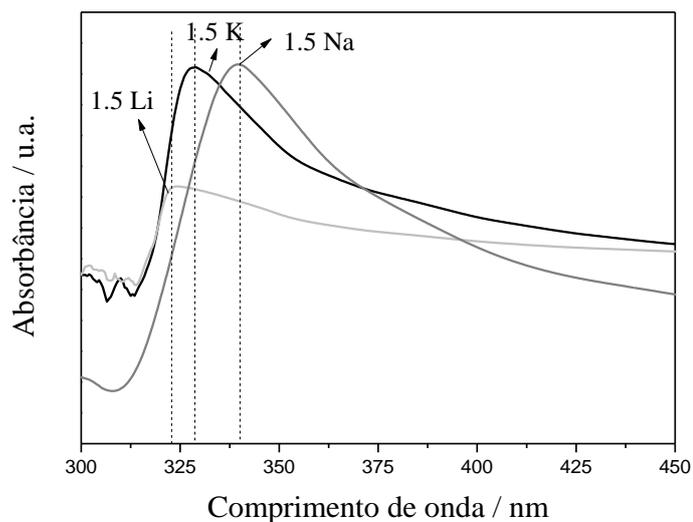


Figura 85. Espectros na região do UV-visível para as amostras 1.5 K, 1.5 Na e 1.5 Li líquidas obtidas a 550 °C.

Apesar da semelhança e da complexidade dos líquidos obtidos observa-se um deslocamento no comprimento de absorção máxima sendo que o líquido produzido com hidróxido de sódio apresentou o maior comprimento de onda (340 nm) e o menor comprimento de onda foi observado para o líquido produzido com hidróxido de lítio (325 nm).

Os espectros na região do infravermelho dos líquidos 1.5Li, 1.5 Na e 1.5K também foram comparados e são mostrados da **Figura 88**.

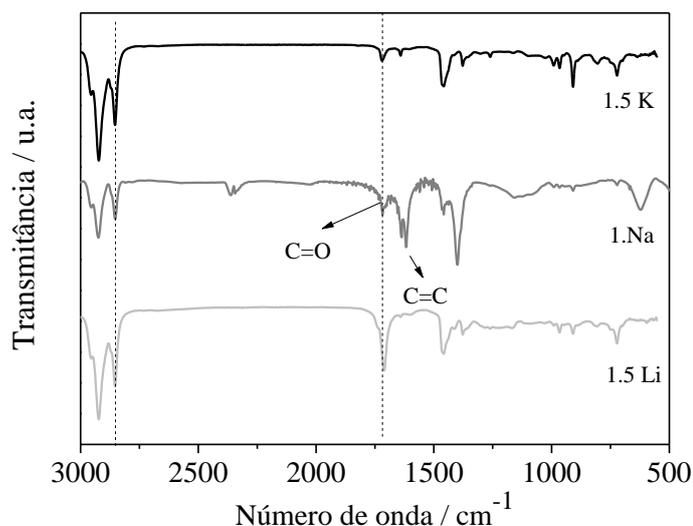


Figura 86. Espectro na região do infravermelho dos produtos líquidos obtido da decomposição térmica das amostra 1.5 K, 1.5 Na e 1.5 Li a 550°C.

Para os espectros de todas as amostras, apareceram as bandas em 2923 e 2851 relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétrico de CH_2 .

A banda de absorção referente a carbonila pode ser vista em 1718 cm^{-1} para as amostras 1.5K e 1.5Na, indicando possivelmente a presença de cetonas. Já para a amostra 1.5 Li essa banda é vista em 1710 cm^{-1} que possivelmente está relacionada ao ácido oleico.

Os produtos gasosos obtidos pela decomposição térmica dos materiais a 550°C são formados principalmente por óxidos de carbono, hidrocarbonetos e hidrogênio.

A **Figura 88** mostra a composição gasosa para as amostras 1.5 Li, 1.5 Na e 1.5 K.

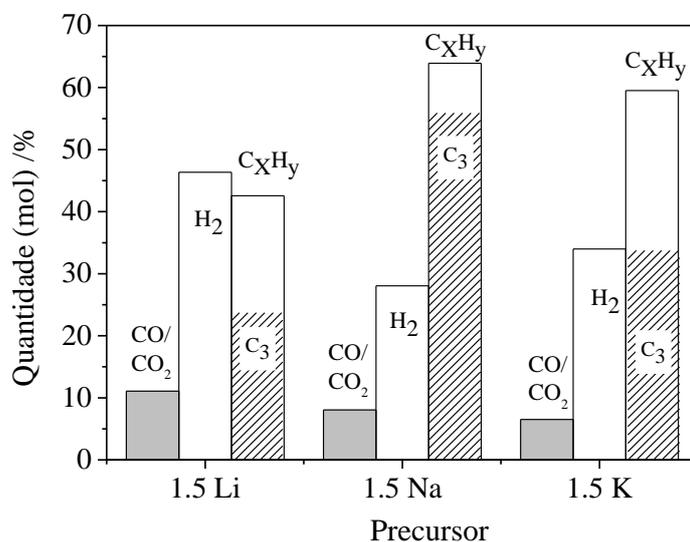


Figura 87. Composição da fração gasosa (mol%) obtida a partir das decomposições dos precursores 1.5 Li, 1.5 Na e 1.5 K a 550°C .

Os óxidos de carbono (CO/CO_2) são produzidos em menor quantidade para todos os materiais, seguido de hidrogênio e hidrocarbonetos. A quantidade de óxidos de carbono produzida aumenta com a diminuição do raio do metal alcalino.

O propano é o principal hidrocarboneto produzido em todos os casos, e a amostra de sódio (1.5 Na) mostrou uma seletividade para a produção de propano de 90 % entre os hidrocarbonetos.

Considerações

Embora o mecanismo da reação não seja claro, aparentemente, uma reação complexa que envolve diferentes processos acontece durante a decomposição dos precursor oleatos de lítio, sódio e potássio. A **Figura 89** mostra algumas reações possíveis.

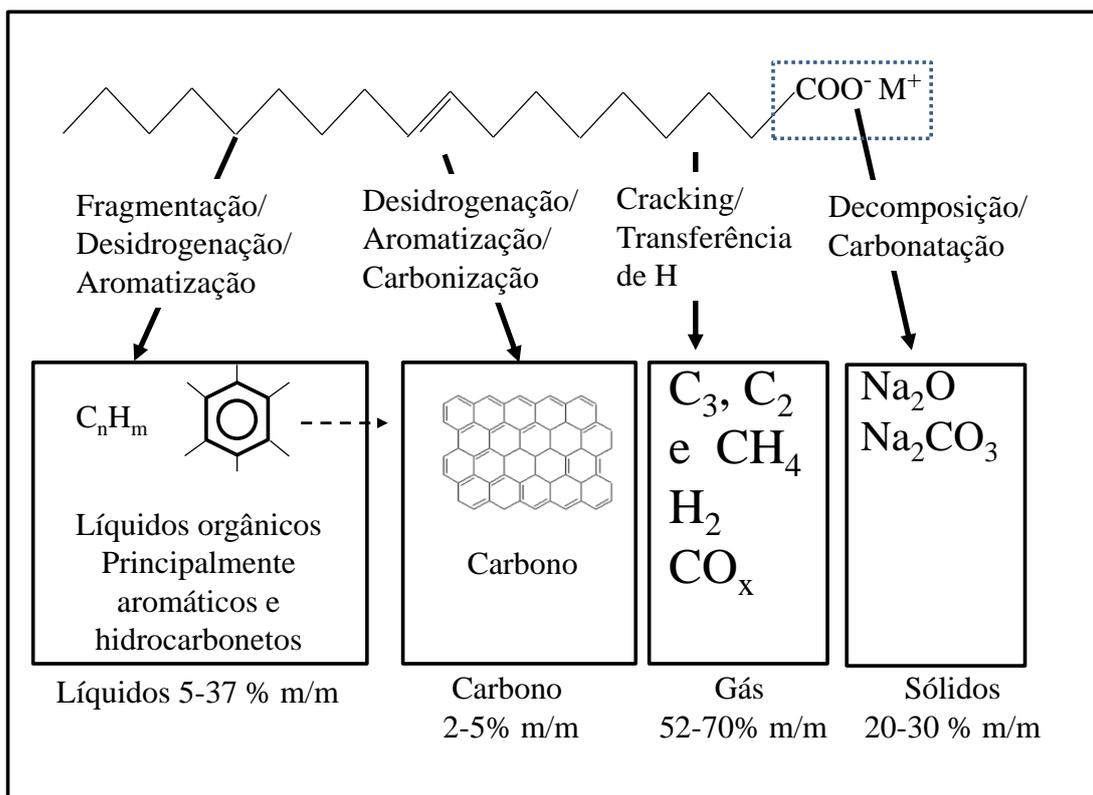


Figura 88. Esquema dos produtos formados (% em massa) durante a decomposição térmica do precursor 2.0Na e a seletividade obtida (mol%).

Uma breve comparação entre o uso dos metais lítio, sódio e potássio e na decomposição térmica dos respectivos oleatos pode ser vista na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação entre o uso de lítio, sódio e potássio na decomposição dos respectivos oleatos indicando os fatores positivos (+) e negativos (-) para cada metal.

	Conversão do ácido oleico	Custo do Metal	Produção de GLP (C3)	Hidrocarbonetos (Saturados / aromáticos)
Li	-	-	+	- (Contém ácido oleico)
Na	+	+	+ +	+
K	+	+ -	+	+

De uma forma geral, a decomposição térmica de carboxilatos de metais alcalinos produz uma fração gasosa, composta principalmente de hidrocarbonetos leves, hidrogênio e óxidos de carbono. Uma fração líquida de composição química complexa, contendo cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos e uma fração sólida, que pode ser hidratada e regenerar o hidróxido que poderá ser utilizado em um novo ciclo de reação (Figura 90).

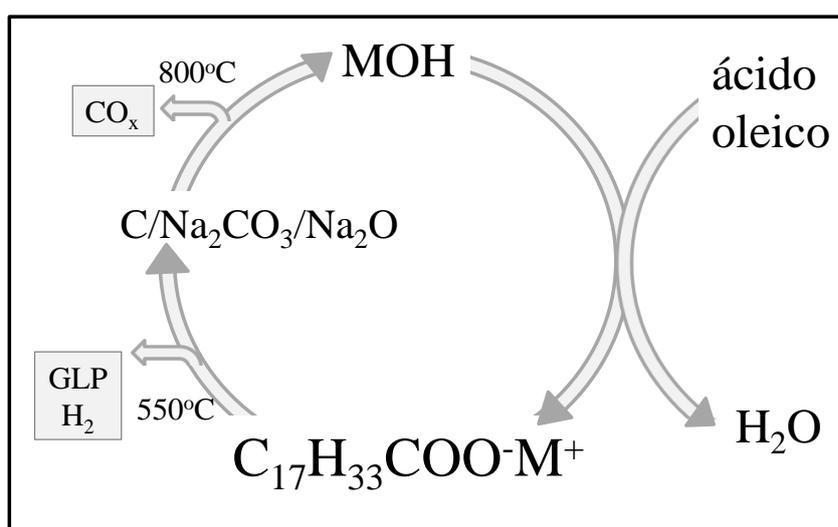


Figura 89. Esquema geral de decomposição térmica de oleatos de metais alcalinos

Capítulo 7

Conclusões

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos produtos de interesse a partir da desoxigenação do ácido oleico, sendo possível a obtenção de hidrocarbonetos e outras funções orgânicas a partir da função ácido carboxílico do ácido graxo.

O ácido graxo livre, um comum e indesejável contaminante presente em óleos vegetais, pode ser convertido a hidrocarbonetos por uma reação com hidróxidos de metais alcalinos (LiOH, KOH e NaOH) seguido de decomposição térmica controlada.

A variação da proporção de hidróxido metálico: ácido graxo utilizada interferiu mais na quantidade de produtos formadas do que no tipo de produtos, com exceção dos materiais produzidos com lítio que mostraram que é necessário excesso de LiOH para reagir com o ácido graxo e formar o carboxilato.

No processo de decomposição térmica, o oleato de metal alcalino é convertido em uma mistura gasosa composta por óxidos de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos com uma seletividade notável a propano e, C1, C2, C4 em pequenas quantidades, o que é semelhante em vários aspectos para o gás de petróleo liquefeito.

Este processo também resulta em uma mistura líquida com compostos aromáticos, cetonas e aldeídos com potencial para utilização como combustíveis, aditivos e precursores químicos.

Os resultados obtidos com hidróxido de sódio se mostraram mais promissores devido a elevada seletividade para a produção de propano além do menor cursto.

A fração sólida obtida a 550°C pode ser decomposta para formar óxido de metal alcalino que pode ser hidratado e regenerado a temperaturas superiores a 800 °C e reutilizado para um novo ciclo de reação.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Balat, H. Balat, *Appl. Energy*. 87 (2010) 1815–1835.
2. ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br> Rio de Janeiro: ANP, 2013. Acessado em agosto de 2017.
3. M.Y. Choo, L.E. Oi, P.L. Show, J.S. Chang, T.C. Ling, E.P. Ng, et al., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 79 (2017) 116–124.
4. Opec. Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook 2012. Disponível em <www.opec.org> Vienna, Austria, 2012. Acessado em Agosto de 2017.
5. L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1223–1233.
6. N.H. Abu-Hamdeh, K. a. Alnefaie, *Fuel*. 150 (2015) 318–324.
7. P. Girard, A. Fallot, *Energy Sustain. Dev.* 10 (2006) 92–108.
8. A. Demirbas, *Appl. Energy*. 86 (2009) S108–S117.
9. B. Smith, H.C. Greenwell, A. Whiting, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 262.
10. E.G. Shay, *Biomass and Bioenergy*. 4 (1993) 227–242.
11. T.K. Phung, A.A. Casazza, P. Perego, P. Capranica, G. Busca, *Fuel Process. Technol.* 140 (2015) 119–124.
12. M.S. Graboski, R.L. McCormick, *Prog. Energy Combust. Sci.* 24 (1998) 125–164.
13. A. Srivastava, R. Prasad, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 111–133.
14. M. Romero, A. Pizzi, G. Toscano, A.A. Casazza, G. Busca, B. Bosio, et al., *Fuel Process. Technol.* 137 (2015) 31–37.
15. B.P. Pattanaik, R.D. Misra, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 545–557.
16. L. Coniglio, J.A.P. Coutinho, J. Clavier, F. Jolibert, J. Jose, I. Mokbel, et al., *Prog. Energy Combust. Sci.* 43 (2014) 1–35.
17. S. Torres, G. Acien, F. García-cuadra, R. Navia, *Algal Res.* 28 (2017) 30–38.
18. Y. Liu, Q. Tu, G. Knothe, M. Lu, *Fuel*. 199 (2017) 157–161.
19. J.J. Lin, Y.W. Chen, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 75 (2017) 43–50.
20. S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, *Bioresour. Technol.* 102 (2011)

- 2151–2161.
21. S. Marx, *Fuel Process. Technol.* 151 (2016) 139–147.
 22. E. Martinez-guerra, V.G. Gude, 101 (2016) 1–7.
 23. S.A. Pacca, T. Bicalho, *Renew. Energy.* 89 (2016) 588–597.
 24. Gov. Minas E Energ. (2016). <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html> (acessado em Maio, 2017).
 25. F.C. De Oliveira, S.T. Coelho, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (2016) 0–1.
 26. Lei N ° 13.263, de 23 de março de 2016. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
 27. M.A. Conejero, A.D.S. César, A.P. Batista, *Energy Policy.* 110 (2017) 461–470.
 28. C.A.G. Garcez, J.N. de S. Vianna, *Energy.* 34 (2009) 645–654.
 29. M.R. Avhad, J.M. Marchetti, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 696–718.
 30. N.M. Daud, S.R. Sheikh Abdullah, H. Abu Hasan, Z. Yaakob, *Process Saf. Environ. Prot.* 94 (2014) 487–508.
 31. E.M. Santos, A.P.D.C. Teixeira, F.G. da Silva, T.E. Cibaka, M.H. Araújo, W.X.C. Oliveira, et al., *Fuel.* 150 (2015) 408–414.
 32. H.V. Lee, J.C. Juan, Y.H. Taufiq-Yap, *Renew. Energy.* 74 (2015) 124–132.
 33. L. Wang, X. Dong, H. Jiang, G. Li, M. Zhang, *Bioresour. Technol.* 158 (2014) 392–395.
 34. D.A. Teixeira, C.R. da Motta, C.M.S. Ribeiro, A.M. de Castro, *Process Biochem.* 53 (2017) 188–193.
 35. M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500–518.
 36. A.A. Shankar, P.R. Pentapati, R.K. Prasad, *Egypt. J. Pet.* (2016) 125–133.
 37. A. Guldhe, P. Singh, S. Kumari, I. Rawat, K. Permaul, F. Bux, *Renew. Energy.* 85 (2016) 1002–1010.
 38. A.P.C. Teixeira, E.M. Santos, A.F.P. Vieira, R.M. Lago, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 104–110.
 39. C. Vieira Grossi, E. de Oliveira Jardim, M.H. de Araújo, R.M. Lago, M.J. da Silva, *Fuel.* 89 (2010) 257–259.
 40. R. Wang, L. Sun, X. Xie, L. Ma, Z. Liu, X. Liu, et al., *Ind. Crops Prod.* 62 (2014) 8–13.
 41. R. Hernández-Montelongo, J.P. García-Sandoval, A. González-Álvarez, D.

- Dochain, E. Aguilar-Garnica, *Renew. Energy*. (2017).
42. Abdullah, R.N. Rahmawati Sianipar, D. Ariyani, I.F. Nata, *Sustain. Environ. Res.* 27 (2017) 291–295.
 43. T.M.M. Marso, C.S. Kalpage, M.Y. Udugala-Ganehenege, *Fuel*. 199 (2017) 47–64.
 44. Y. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 5 (2011) 69–92.
 45. K. Sudsakorn, S. Saiwuttikul, S. Palitsakun, A. Seubsai, J. Limtrakul, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2845–2852.
 46. J.M. Encinar, N. Sánchez, G. Martínez, L. García, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10907–10914.
 47. C.C.A. Loures, M.S. Amaral, P.C.M. Da Rós, S.M.F.E. Zorn, H.F. de Castro, M.B. Silva, *Fuel*. 211 (2018) 261–268.
 48. R.Z. Raia, L.S. da Silva, S.M.P. Marcucci, P.A. Arroyo, *Catal. Today*. 289 (2017) 105–114.
 49. L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248–268.
 50. F. Ullah, L. Dong, A. Bano, Q. Peng, J. Huang, *J. Energy Inst.* 89 (2016) 282–292.
 51. N. Gaurav, S. Sivasankari, G.S. Kiran, A. Ninawe, J. Selvin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 205–214.
 52. M.C. Vásquez, E.E. Silva, E.F. Castillo, *Biomass and Bioenergy*. 105 (2017) 197–206.
 53. J. San José, M.A. Sanz-Tejedor, Y. Arroyo, *Fuel Process. Technol.* 130 (2015) 20–30.
 54. V.V. Kuss, A.V. Kuss, R.G. Da Rosa, D. a. G. Aranda, Y.R. Cruz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1013–1020.
 55. F.D. Gunetone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, *The lipid handbook*, 3 ed, Flórida, 2007.
 56. C.C. Osawa, L.A.G. Gonçalves, *Quim. Nova*. 29 (2006) 593–599.
 57. H.J. Navarro-Díaz, S.L. Gonzalez, B. Irigaray, I. Vieitez, I. Jachmanián, H. Hense, et al., *J. Supercrit. Fluids*. 93 (2014) 130–137.
 58. A.B. Evaristo, J.A.S. Grossi, L.D. Pimentel, S. de Melo Goulart, A.D. Martins, V.L. dos Santos, et al., *Ind. Crops Prod.* 85 (2016) 63–73.
 59. S.I. Akinfalabi, U. Rashid, R. Yunus, Y.H. Taufiq-Yap, *Renew. Energy*. 111 (2017) 611–619.

60. L.I. Farfan-Cabrera, E.A. Gallardo-Hernández, J. Pérez-González, *Tribol. Int.* 116 (2017) 1–8.
61. M.S. Luskin, M.D. Potts, *Basic Appl. Ecol.* 12 (2011) 540–551.
62. Y.D. Rivera-Méndez, D.T. Rodríguez, H.M. Romero, *J. Clean. Prod.* 149 (2017) 743–750.
63. R. Sun, L. Gao, X. Yu, Y. Zheng, D. Li, X. Wang, *Gene.* 591 (2016) 21–26.
64. S.H. Teo, U. Rashid, S.Y. Thomas Choong, Y.H. Taufiq-Yap, *Energy Convers. Manag.* 141 (2017) 20–27.
65. S. Kok, M. Ong-abdullah, G. Chenglian, P. Namasivayam, *Food Chem.* 129 (2011) 1343–1347.
66. A. Demirbas, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 14–34.
67. Embrapa, *Zoneamento Agroecológico , Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia*, Rio de Janeiro, 2010.
68. N. Contran, L. Chessa, M. Lubino, D. Bellavite, P. Paolo, G. Enne, *Ind. Crop. Prod.* 42 (2015) 202–215.
69. A.N. Pambudi, T. Laukkanen, M. Syamsiro, M.I. Gandidi, *J. Energy Inst.* 90 (2017) 1–8.
70. F.S. Navarro-pineda, S.A. Baz-rodríguez, R. Handler, J.C. Sacramento-rivero, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 247–269.
71. G. Corro, N. Tellez, F. Bañuelos, M.E. Mendoza, *Fuel.* 97 (2012) 72–79.
72. F. Al, S. Datta, P. Kumar, *Fuel.* 158 (2015) 503–511.
73. M.A. Noriega, P.C. Narváez, C. Heinz, *Fuel.* 134 (2014) 244–249.
74. <www.pinhaomanso.com.br/> Acessado em julho de 2017.
75. C.M.T. Santin, S. Michelin, R.P. Scherer, A. Valério, M. di Luccio, D. Oliveira, et al., *Ultrason. Sonochem.* 35 (2017) 525–528.
76. M.R.G. Araújo, A.F. de Melo Júnior, E.V. Menezes, M.M. Brandão, L.G. Cota, D.A. de Oliveira, et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 71 (2017) 147–154.
77. L.N. Silva, I.C.P. Fortes, F.P. De Sousa, V.M.D. Pasa, *Fuel.* 164 (2016) 329–338.
78. C.P. Trentini, K.A. Santos, E. Antonio da Silva, V.A. dos S. Garcia, L. Cardozo-Filho, C. da Silva, *J. Supercrit. Fluids.* 126 (2017) 72–78.
79. H.O.N. Altino, B.E.S. Costa, R.N. da Cunha, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4895–4905.
80. A. da S. César, F.D.A. Almeida, R.P. Souza, G.C. Silva, A.E. Atabani, *Renew.*

- Sustain. Energy Rev. 49 (2015) 1213–1220.
81. C.A. de O. Castro, R.T. Resende, K.N. Kuki, V.Q. Carneiro, G.E. Marcatti, C.D. Cruz, et al., *Ind. Crops Prod.* 108 (2017) 806–813.
 82. M. Plath, C. Moser, R. Bailis, P. Brandt, H. Hirsch, A.M. Klein, et al., *Biomass and Bioenergy*. 91 (2016) 186–195.
 83. E.C.G. Aguiéiras, E.D. Cavalcanti-Oliveira, A.M. De Castro, M.A.P. Langone, D.M.G. Freire, *Fuel*. 135 (2014) 315–321.
 84. O.Y.A. Costa, J.R.M. Almeida, C.C. Barreto, B.F. Quirino, J.C. Bergmann, D.D. Tupinamba, 21 (2013) 411–420.
 85. A.K.F. Carvalho, P.C.M. Da, L.F. Teixeira, G.S.S. Andrade, G.M. Zanin, H.F. De Castro, *Ind. Crop. Prod.* 50 (2013) 485–493.
 86. Y.H. Hui, *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, 5th ed., New York, 1996.
 87. X. Zhao, G. Gong, S. Wu, *Food Chem.* 239 (2018) 781–788.
 88. A.F.L. Filho, A. Demito, M.B.D.S. Volk, *Nota Técnica*. (n.d.) 5. www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf (accessed June 15, 2015).
 89. D. Barrera-Aurellano, *Estabilidade em óleos e gorduras. Óleos e Grãos*, 6, 1993.
 90. M. Rafiq, Y.Z. Lv, Y. Zhou, K.B. Ma, W. Wang, C.R. Li, et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 308–324.
 91. L. Li, Z. Ding, K. Li, J. Xu, F. Liu, S. Liu, et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. (2015).
 92. D. Chiaramonti, M. Prussi, M. Buffi, A.M. Rizzo, L. Pari, *Appl. Energy*. 185 (2017) 963–972.
 93. J. Xue, G. Dou, E. Ziade, J.L. Goldfarb, *Energy Convers. Manag.* 142 (2017) 143–152.
 94. F. Motasemi, A.G. Gerber, *Fuel*. 211 (2018) 649–660.
 95. Y. Yang, Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, G. Li, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 165–174.
 96. D. Garraín, I. Herrera, Y. Lechón, C. Lago, *Biomass and Bioenergy*. 63 (2014) 239–249.
 97. M.C. Alvarez-Galvan, G. Blanco-Brieva, M. Capel-Sanchez, S. Morales-delaRosa, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Catal. Today*. in press (2017) 0–1.
 98. R. Kumar, S.A. Farooqui, M. Anand, R. Kumar, R. Joshi, A. Khan, et al., *Catal. Commun.* 98 (2017) 102–106.
 99. K. Hengst, M. Arend, R. Pfützenreuter, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. B Environ.*

- 174–175 (2015) 383–394.
100. S. Sahebdehfar, M.T. Ravanchi, *Renew. Energy*. 114 (2017) 1113–1122.
 101. S. Janampelli, S. Darbha, *Catal. Today*. (2017) 0–1.
 102. N. Asikin-Mijan, H. V. Lee, G. Abdulkareem-Alsultan, A. Afandi, Y.H. Taufiq-Yap, *J. Clean. Prod.* 167 (2016) 1048–1059.
 103. A. Aboulkas, H. Hammani, M. El Achaby, E. Bilal, A. Barakat, K. El harfi, *Bioresour. Technol.* 243 (2017) 400–408.
 104. E.E.S. Lora, R.V. Andrade, J.D.M. Ángel, M.A.H. Leite, M.H. Rocha, C.A.V.B. de Sales, et al., *Gaseificação E Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis*, in: *Biocombustíveis*, Itajubá, n.d.
 105. L. Fan, Y. Zhang, S. Liu, N. Zhou, P. Chen, Y. Cheng, et al., *Bioresour. Technol.* 241 (2017) 1118–1126.
 106. H. Jo, H. Prajitno, H. Zeb, J. Kim, *Energy Convers. Manag.* 148 (2017) 197–209.
 107. D.P. Cole, Y.J. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 112 (2015) 129–134.
 108. P. Roy, G. Dias, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 59–69.
 109. T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 126–1140.
 110. W.S. Carvalho, I.F. Cunha, M.S. Pereira, C.H. Ataíde, *Ind. Crops Prod.* 74 (2015) 372–380.
 111. V. Dhyani, T. Bhaskar, *Renew. Energy*. (2017).
 112. S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 761–780.
 113. X. Wu, P. Jiang, F. Jin, J. Liu, Y. Zhang, L. Zhu, et al., *Fuel*. 188 (2017) 205–211.
 114. C. Gutiérrez-Antonio, F.I. Gómez-Castro, J.A. de Lira-Flores, S. Hernández, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 709–729.
 115. S. Xiu, A. Shahbazi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4406–4414.
 116. P.J. Becker, B. Celse, D. Guillaume, H. Dulot, V. Costa, *Fuel*. 139 (2015) 133–143.
 117. R.W. Gosselink, S.A.W. Hollak, S.-W. Chang, J. van Haveren, K.P. de Jong, J.H. Bitter, et al., *ChemSusChem*. 6 (2013) 1576–1594.
 118. A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 12–23.
 119. C. Boscagli, K. Raffelt, J.D. Grunwaldt, *Biomass and Bioenergy*. 106 (2017) 63–73.
 120. N.M. Sánchez, A. De Klerk, *Thermchimica Acta*. 645 (2016) 31–42.

121. F. Yu, Y. Wang, L. Zhang, G. Zhu, *Miner. Eng.* 71 (2015) 7–12.
122. V.M. Benites, C.E.G.R. Schaefer, L.M. Neto, R. Bras. Ci. Solo. 23 (1999) 543–551.
123. N.M. Mahmoodi, J. Abdi, F. Najafi, *Fibers Polym.* 15 (2014) 446–456.
124. P. Vinkler, B. Lakatos, J. Meisel, *Geoderma.* 15 (1976) 231–242.
125. M. Hartman, K. Svoboda, M. Pohořelý, M. Šyc, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 10619–10626.
126. S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 892–899.
127. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.
128. A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107.
129. B. Holt, R. Lam, F.C. Meldrum, S.D. Stoyanov, V.N. Paunov, *Soft Matter.* 3 (2007) 188–190.
130. J. Jiang, M.-R. Gao, Y.-H. Qiu, G.-S. Wang, L. Liu, G.-B. Cai, et al., *CrystEngComm.* 13 (2011) 952.
131. M. Wang, H.K. Zou, L. Shao, J.F. Chen, *Powder Technol.* 142 (2004) 166–174.
132. A. de S. Maia, V.K.L. Osorio, *Quim. Nova.* 26 (2003) 595–601.
133. J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, C. a. Furtado, S. Oliveira, A. S. Ferlauto, et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 3477–3486.
134. J.-W. Kim, H.-G. Lee, *Metall. Mater. Trans. B.* 32 (2001) 17–24.
135. L.C. de A. Barbosa, *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, 1st ed., Viçosa, 2007.
136. M. Snåre, P. Mäki-Arvela, I.L. Simakova, J. Myllyoja, D.Y. Murzin, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 3 (2009) 1035–1043.
137. A W. Schwab, G.J. Dykstrab, E. Selkeo, S.C. Sorensonb, E.H. Prydeo, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 1781–1786.
138. L. Li, K. Quan, J. Xu, F. Liu, S. Liu, S. Yu, et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 110 (2014) 313–317.
139. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, R. Vyvyan, James, *Introdução a Espectroscopia*, 2º, São Paulo, 2015.
140. A. Marcilla, A. Gómez, M. Beltrán, D. Berenguer, I. Martínez, I. Blasco, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 125 (2017) 144–152.
141. W. Li, K.D. Kwon, S. Li, B.L. Beard, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 214 (2017) 1–

- 13.
142. D. Zhao, Y. Dai, K. Chen, Y. Sun, F. Yang, K. Chen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 102 (2013) 114–123.
143. M. Sevilla, A.B. Fuertes, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 13738.
144. W.A.P.J. Premaratne, W.M.G.I. Priyadarshana, S.H.P. Gunawardena, A.A.P. De Alwis, *J. Sci. Kelaniya*. 8 (2013) 33–48.
145. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed., 1998.
146. G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, et al., *Organometallics*. 29 (2010) 2176–2179.
147. J.A.B. da S. Camila Coelho Guimarães, Vivianni Marques Leite dos Santos, *Sci. Eng. J.* 25 (2016) 43–48.
148. A.A. Christy, Z. Xu, P. de B. Harrington, *Chem. Phys. Lipids*. 158 (2009) 22–31.
149. H. a Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307–2310.
150. P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, *Hydrometallurgy*. 150 (2014) 192–208.
151. C. Yang, X. Wang, L. Shen, W. Deng, H. Liu, S. Ge, et al., *Biosens. Bioelectron.* 80 (2016) 17–23.
152. D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, *Fuel*. 86 (2007) 2389–2402.