



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE GORDURAS RESIDUAIS DERIVADAS DE BIOMASSA
ANIMAL E VEGETAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRÉ LUIZ FERREIRA DOS SANTOS

**Bacharel em Química
Licenciado em Química**

**Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Co-orientador: Prof. Joel Camargo Rubim**

Brasília – DF

2007

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO
TÉRMICO DE GORDURAS RESIDUAIS DERIVADAS DE BIOMASSA
ANIMAL E VEGETAL**

*Dissertação de Mestrado, área de
concentração Físico-Química,
apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química.*

ANDRÉ LUIZ FERREIRA DOS SANTOS

**Bacharel em Química
Licenciado em Química**

**Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Co-orientador: Prof. Joel Camargo Rubim**

Brasília – DF

2007



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno André Luiz Ferreira dos Santos, intitulada "**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS RESIDUAIS DERIVADAS DE BIOMASSA ANIMAL E VEGETAL**", apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 2 de julho de 2007.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado
Membro Titular (IQ – UnB)

Dr.ª Tereza Cristina Monteiro Pastore
Membro Titular (IBAMA)

Brasília, 2 de julho de 2007.

DEDICATÓRIA

**Buda prega sobre o quanto devemos aos pais.
Ouvi todos, pois em verdade assim aconteceu:
Estava Buda certo dia na montanha Grdhrakuta,
Próxima à cidade de Rajagriha,
Em companhia de seus santos eleitos e de discípulos iluminados
Quando uma multidão composta por monges e monjas,
Fiéis de ambos os sexos,
Seres celestiais, dragões e espíritos demoníacos,
Juntou-se querendo ouvir sua pregação.
E ao redor do trono de lótus em que Buda se sentava,
Respeitosos reuniram-se todos, seu santo rosto contemplando
Sem ao menos piscar.
Foi então que Buda
Pregando, disse:
'Devotos do mundo inteiro ouvi-me:
Deveis muito à bondade do pai,
Deveis muito à compaixão da mãe.
Pois se o homem está neste mundo
Tem por causa o karma,
E por agentes do karma os pais.'**

“O Sermão do Filho Ingrato” (trecho extraído do livro *Musashi*, de Eiji Yoshikawa).

*Mente além;
Coração consternado
Triste fim embebe
As reminiscências de júbilos pretéritos.
Ante a efemeridade da estada
Havemos de admoestar-nos
E, acreditando no porvir,
Esperamos um dia nos reencontrarmos
Em gáudio eterno.*

Dedico o poema acima e este trabalho à memória de meus pais, em especial a meu pai que, em sua mais profunda sapiência popular, nunca pôde ver aonde chegara seu filho na altivez de sua ignorância científica.

AGRADECIMENTOS

À minha família: minha irmã, Cláudia e meu sobrinho Wilkon, agradeço-lhes por tê-los comigo;

Gostaria de agradecer à Gabriella por seu amor e compreensão, e dizer-te que a reciprocidade de meus sentimentos faz-se refletida aqui, nessas singelas palavras, que externam meu amor, carinho e admiração.

Aos professores Paulo Suarez e Joel Rubim sou-lhes grato pela orientação, confiança depositada em mim, além da oportunidade frutífera de fazer parte do Laboratório de Materiais e Combustíveis.

Não poderia tecer mais lacônico agradecimento ao meu amigo Caio César, a não ser dizer-lhe que este trabalho possivelmente não teria meu nome caso ele não convidasse-me para trabalhar no LMC.

Gostaria de agradecer de antemão aos professores Alexandre Prado, Tereza Pastore e Cláudia Nascimento, membros da banca examinadora, por aceitarem o convite.

Ao longo do percurso, foram inúmeras as pessoas que ajudaram nessa pesquisa, de forma que devo dar crédito aos alunos e colegas que trabalharam comigo aos quais devoto meu mais humilde obrigado: Rafael Quirino, Rafael Willow, Osvaldo Miyagi, Danilo Martins, Leonardo, Christian, Martha, Hugo e Rogério e aos que por ventura esqueci de mencionar, recebam também minhas desculpas e o meu obrigado.

A todos os colegas e funcionários do LMC e do Instituto de Química da UnB: obrigado.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos mais que especiais: Gustavo, Nil, JP, Júnior, Beto, James, Lucas, D2, Alex, Cabeça, Manú, Lívia, Buxexa, Melqui, Flávia, Juju, Vianney, Guilherme, Leila, Eric, Russo, Jean, Andréia Jardim, Oberdá, Ed, Jefferson e Poly, a todo o pessoal do banquinho e todos os outros amigos que eu possa ter esquecido e cujos nomes não caberiam nessas páginas.

Por fim, agradeço o apoio financeiro que nossa equipe tem tido do IQ-UnB, Embrapa, Finatec, FAP-DF, MDA, MCT, Finep-CTPETRO, Finep-CTAGRO e Finep-CTENERG. Agradeço também a Fundação Banco do Brasil pela bolsa concedida.

Um certo espadachim nos seus dias derradeiros disse o seguinte:
“Um especialista é como um tolo. Como consequência de sua determinação em se concentrar em apenas uma coisa, ele não pensa em mais nada e assim se torna um especialista. Mas isso é uma insensatez e não tem valor algum”.

Yamamoto Tsunetomo Sama

“A idade da pedra não acabou por falta de pedra” (Autor desconhecido).

RESUMO

Este trabalho relata a pesquisa de novas fontes alternativas utilizadas na produção de um combustível ecológico, renovável e de custo mais baixo do que os combustíveis de petróleo através do craqueamento térmico, denominado bio-óleo, semelhante ao óleo diesel. Na pesquisa foram utilizados subprodutos agroindustriais derivados de óleos e gorduras com baixo ou nenhum valor agregado: a borra de óleo de soja, a gordura de frango e o sebo de boi. Comparados ao diesel de petróleo, todos os combustíveis produzidos apresentaram propriedades muito superiores como um índice de cetano mínimo de 50 e a ausência de compostos aromáticos. Os bio-óleos denotaram ainda diversas características químicas apropriadas, tais como a ausência de compostos de enxofre e bom poder de combustão. Dentre os combustíveis sintetizados destacam-se o sebo bovino e a borra de soja como ótimas matérias-primas, fornecendo rendimentos acima de 50% em combustíveis, além de bio-óleos de ótima qualidade, principalmente o de borra que apresenta acidez de 5 mgKOH/g. O estudo também envolveu ensaios catalíticos na presença de ferro metálico e aluminas dopadas com óxidos de zircônio e titânio, cuja intenção foi melhorar a seletividade e qualidade do produto. Dentre os catalisadores testados, a Zr/Al-400 reduziu a acidez do bio-óleo de sebo em 57 %.

Palavras-chave: Energia, oleoquímica, biocombustíveis, pirólise, diesel.

ABSTRACT

This work reports the research made upon new alternative and sustainable resources through a clean process, by means of the production of an ecological, renewable and also low cost fuel when comparing it to petroleum diesel fuel. The biofuel was obtained through thermal cracking process in order to substitute petroleum diesel use. Agroindustrial byproducts derived from fats and oils with either low or none cost, such as soybean soapstock, chicken fat and beef tallow, were used in this research. Comparing to diesel fuel, all biofuels have shown far superior properties such a cetane index of at least 50 and also the absence of aromatic compounds. The bio-oils produced by thermal cracking yet present good physical and chemical characteristics, such as the absence of sulfur compounds and good combustion power as well. Among the biofuels synthesized, beef tallow and soybean soapstock present themselves as perfect raw materials, giving yields over 50 % and bio-oils with excellent features, such a 5 mgKOH/g acidity in the case of biofuel produced from soapstock. This study also involved catalytic tests run over doped alumina with either zirconium or titanium oxides, with the purpose of optimizing the results previously obtained. Among the catalysts tested, Zr/Al-400 reduced beef tallow bio-oil acidity in 57 %.

Keywords: Energy, oilchemistry, biofuels, pyrolysis, diesel.

SUMÁRIO

Lista de Acrônimos	10
Lista de Tabelas	11
Lista de Figuras	12
Proêmio e Objetivos	14
OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	18
Objetivos Específicos.....	19
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	20
1 ÓLEOS E GORDURAS.....	21
1.1 Definição.....	21
1.2. Obtenção de óleos e gorduras.....	25
1.2.1 <i>Processos de obtenção de óleos e gorduras animais</i>	25
1.2.2 <i>Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal</i>	27
1.2.3 <i>Características físico-químicas dos óleos e gorduras</i>	30
1.2.3.1 Ponto de fusão.....	30
1.2.3.2 Viscosidade.....	30
1.2.3.3 Acidez.....	30
1.2.3.4 Densidade.....	31
1.3 Uso de óleos e gorduras para obtenção de combustíveis.....	31
1.3.1 <i>Uso direto do óleo vegetal</i>	31
1.3.2 <i>Transesterificação do óleo ou gordura</i>	33
1.3.3 <i>Craqueamento de óleos e gorduras</i>	34
1.3.3.1 Mecanismos do craqueamento de óleos e gorduras.....	37
1.3.3.2 O processo H-BIO.....	41
Capítulo 2 - Materiais e Métodos	43
2.1 Reação de craqueamento.....	44
2.2 Análises da fração diesel.....	46
2.3 Ensaio catalíticos.....	49
Capítulo 3 - Resultados e Discussão	52
3.1 Reação de pirólise.....	53
3.2 Caracterização da fração diesel.....	54
3.3 Propriedades dos combustíveis.....	58

3.4 Ensaaios catalíticos.....	64
Conclusões e Perspectivas.....	68
Referências.....	72
Anexos.....	74

LISTA DE ACRÔNIMOS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - *American Standard Testing Methods*

DT - Faixa de temperatura de destilação

FID - Detector de ionização de chama

FTIR - Infravermelho médio com transformada de Fourier

GC - Cromatografia gasosa

GEE - Gases do efeito estufa

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MS - Espectrômetro de massa

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.	22
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal e animal.	25
Tabela 3 - Rendimentos obtidos para as três diferentes matérias-primas.	54
Tabela 4 - Resultados da espectrometria de massas.	57
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis.	60
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis de sebo.	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição da matriz energética brasileira, 2006.....	17
Figura 2 - Exemplos de ácidos graxos.....	21
Figura 3 - Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Caprício (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).....	23
Figura 4 - Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A), e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).....	23
Figura 5 - Fluxograma do processo de neutralização de óleos e gorduras... ..	29
Figura 6 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação.....	32
Figura 7 - Processo de obtenção de monoésteres de cadeia longa (biodiesel). .	33
Figura 8 - Craqueamento termo-catalítico de triacilglicerídeos.....	34
Figura 9 - Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.....	36
Figura 10 - Dímero de ácido carboxílico.....	37
Figura 11 - Reação global para o craqueamento primário.....	38
Figura 12 - Representação esquemática do processo de descarbonilação... ..	38
Figura 13 - Representação esquemática do processo de descarboxilação.. ..	38
Figura 14 - Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos.....	39
Figura 15 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. (A) Equilíbrio ceto-enólico.....	40
Figura 16 - Mecanismo da beta eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína... ..	41
Figura 17 - Esquema do processo H-BIO.....	42
Figura 18 - (A) Unidade de aço inoxidável com capacidade para 5 L para experimentos de pirólise de óleos e gorduras em bancada; (B) reator de desoxigenação do produto da pirólise catalítica.....	44
Figura 19 - Montagem utilizada na separação do produto líquido do craqueamento.	45
Figura 20 - Montagem utilizada na destilação do produto orgânico líquido.....	46

Figura 21 - Montagem utilizada no craqueamento termo-catalítico do sebo bovino.	51
Figura 22 - Rendimentos das reações de craqueamento. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango.	53
Figura 23 - Cromatogramas dos biocombustíveis. 1) Borra de Óleo de Soja; 2) Gordura de Frango; 3) Sebo de Boi.	55
Figura 24 - Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise.	58
Figura 25 - Curvas de destilação dos bio-óleos.....	61
Figura 26 - Curvas de titulação dos bio-óleos.	63
Figura 27 - Teste de corrosão ao cobre..	64
Figura 28 - Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise catalítica.....	67

Proêmio e Objetivos

A revolução industrial no século XIX modificou a matriz energética mundial, estabelecendo como combustíveis primários os combustíveis fósseis, no início o carvão mineral e posteriormente o petróleo. A principal desvantagem do petróleo reside no fato das reservas estarem concentradas em algumas poucas e conturbadas regiões do globo, juntamente com a iminência de esgotamento, além de ser o principal agente responsável pela emissão de gases poluentes na atmosfera (compostos aromáticos, CO_x, NO_x e SO_x)¹.

Devido à pressão internacional para que se reduza a emissão de poluentes, conjuntamente ligada a fatores econômicos e sociais (o aumento do preço do barril de petróleo e as suas recentes crises do séc. XX/XXI), têm-se pesquisado cada vez mais novos combustíveis alternativos, sendo uma das possibilidades o uso de biomassa². Cabe ressaltar que uma proposta concreta e brasileira tem sido a substituição de gasolina por álcool combustível obtido a partir da cana de açúcar. Tal programa, conhecido como Pró-álcool, foi desenvolvido entre as décadas de 1970 e 1980 durante uma forte crise de abastecimento de petróleo³.

Um outro programa brasileiro, o Pró-óleo, foi criado à mesma época, com o intuito de substituir o óleo diesel como fonte combustível por derivados de triacilglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais). Todavia, dada à normalização do mercado internacional de petróleo em 1986, este programa foi abandonado sem ser implantado³.

No início da década de 1990, diversas pesquisas envolvendo o estudo de óleos vegetais ressurgem na Europa com o nome de biodiesel, principalmente na Alemanha, França e Áustria. Outros países além do bloco europeu tais como Estados Unidos, Canadá, Malásia e Argentina, continuaram a desenvolver tecnologias exequíveis para a produção de combustíveis oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais. Hoje, em alguns destes países, bem como no Brasil, só que num estágio ainda inicial, a produção e uso comercial do biodiesel são uma realidade³.

As pesquisas com o uso de biomassa foram mantidas em alguns segmentos em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade, impulsionadas por um constante aumento na demanda por fontes de energia, juntamente com a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das

reservas de petróleo de fácil extração, aliadas também a um possível desenvolvimento econômico-social, incentivando o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial⁴.

Além do biodiesel, outras propostas foram feitas ao longo do século XX para o uso de óleos, gorduras e seus derivados como combustíveis. A própria história do motor diesel nos revela o interesse e o bom desempenho do óleo de amendoim testado pelo próprio Rudolf Diesel em seus motores³.

Uma dessas propostas é justamente a utilização de resíduos industriais derivados de óleos e gorduras (ou triacilglicerídeos) como fonte de produção de biocombustíveis renováveis. Hoje em dia esta proposta é impulsionada pela sociedade civil e a mídia especializada, as quais preocupam-se e pressionam cada vez mais para que o setor industrial adote técnicas de manejo dos resíduos industriais que privilegiem a minimização ou a não formação dos mesmos, buscando preferencialmente o reuso e/ou reciclagem do resíduo, apresentando benefícios energéticos e ambientais.

Pode-se afirmar que do ponto de vista energético, tal preocupação ambiental, fortemente impingida pela legislação do setor, implicou uma redução de produção e consumo de determinados produtos que envolvessem em sua fabricação a geração de grande carga residual. Quanto aos ganhos ambientais, observa-se a diminuição da carga poluente lançada no ecossistema, aumentando a vida útil das unidades de tratamento e destino final e a redução dos impactos decorrentes da produção e uso demasiado de energia.

Justamente partindo dessa perspectiva de alternativas ao petróleo e preservação dos recursos naturais, em janeiro de 2005 foi promulgada a lei que instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de garantir a viabilidade econômica do biocombustível, aliada a inclusão social e ao desenvolvimento regional⁵.

A Figura 1 representa a distribuição⁶ da matriz energética brasileira⁶. Depreende-se que a oferta de biomassa e outros recursos renováveis é bastante grande. Contudo, grande parcela da oferta de biomassa é devido à produção de etanol a partir da cana de açúcar, como substituto à gasolina. No tocante a alternativas ao óleo diesel, a participação de óleos e gorduras e seus derivados

ainda é pequena. Estima-se que conforme o mercado produtor de biodiesel expanda essa fatia aumente.

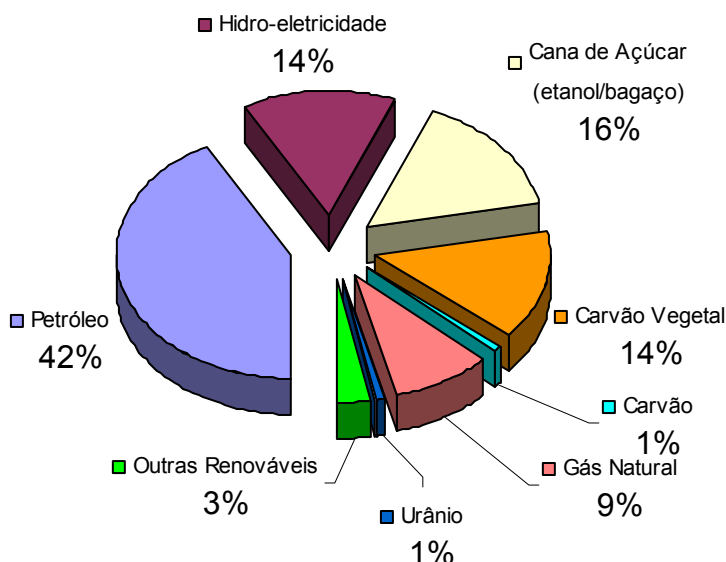


Figura 1 – Distribuição da matriz energética brasileira, 2006.

É possível então depreender que a utilização de resíduos industriais derivados da indústria de óleos e gorduras vegetais e animais para obtenção de energia pode constituir uma forma direta ou indireta de melhora na matriz energética, apresentando vantagens energéticas e ambientais, reduzindo o consumo de recursos energéticos não renováveis como o petróleo e alguns outros recursos naturais, constituindo-se numa contribuição para a busca de maior sustentabilidade ambiental na sociedade.

A questão ambiental com relação às indústrias de óleos e gorduras tem sido pouco discutida. Países da Europa e da Ásia têm mostrado uma preocupação específica com relação a este assunto. Diversos são os problemas que podem advir da criação e do processamento industrial de animais, como os de contaminação ambiental por disposição indevida de resíduos, que podem até mesmo ocasionar problemas graves de comprometimento do ecossistema.

Todas as etapas do processamento industrial contribuem de alguma forma

para a carga de resíduos potencialmente impactantes para o meio ambiente. Nesse caso, os resíduos são sangue, vísceras, penas, carne e tecidos gordurosos, perdas de processo, detergentes ativos e cáusticos, dentre outros. Em muitas fábricas já adotam-se procedimentos preventivos, como a separação mecânica dos componentes, com vistas à recuperação dos resíduos, de modo a serem comercializados como rações, óleos, sebo, etc.

OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo principal deste trabalho é a pesquisa de novas fontes alternativas e economicamente viáveis e sustentáveis, juntamente com o desenvolvimento de processos para craqueamento de óleos e gorduras para a obtenção de biocombustíveis que possam no futuro abastecer pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia, de forma a substituir, de forma parcial ou ainda que total, o diesel de petróleo, para torná-los auto-suficientes energeticamente.

Tais comunidades são fortemente dependentes do diesel mineral para mover o maquinário agrícola, como meio de transporte e gerar eletricidade, além de se localizarem em regiões de difícil acesso, longe dos centros de produção e/ou distribuição de combustíveis. De modo que, além das alternativas relacionadas com o cultivo de oleaginosas, essas comunidades poderão lançar mão do uso de subprodutos agroindustriais na produção de combustíveis renováveis, fortalecendo a agricultura familiar.

O presente trabalho consistiu no estudo do craqueamento na ausência de catalisador para obtenção de combustíveis líquidos (bio-óleo) a partir de derivados de fontes vegetais e animais: a borra de óleo de soja (subproduto da etapa industrial de neutralização do óleo com NaOH 5%); a gordura de frango (subproduto da indústria do frango, consistindo das vísceras, penas e partes não comestíveis do animal); e o sebo de boi (também subproduto e gordura não comestível de bovinos). A importância dessa pesquisa é o fato de que todas as amostras são subprodutos industriais com baixo ou nenhum valor agregado, em muitos casos sem destino algum, restando às fábricas armazená-los.

Objetivos Específicos

- Avaliar a potencialidade da utilização de gorduras residuais (sebo bovino, gordura de frango e borra de óleo de soja) no craqueamento térmico, a fim de se produzir misturas combustíveis semelhantes ao óleo diesel;
- Analisar a composição química e determinar aspectos físico-químicos dos bio-óleos produzidos.
- Estudar a performance de catalisadores conhecidos para a reação de pirólise de outros materiais, visando melhorar algumas propriedades indesejáveis.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1 ÓLEOS E GORDURAS

1.1 Definição

Óleos e gorduras são formados principalmente por ácidos graxos e seus derivados. Ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono). Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Estas duplas podem ainda gerar isômeros *cis* (Z) ou *trans* (E)⁷. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo alguns exemplificados na Figura 2 e os mais importantes listados na Tabela 1.

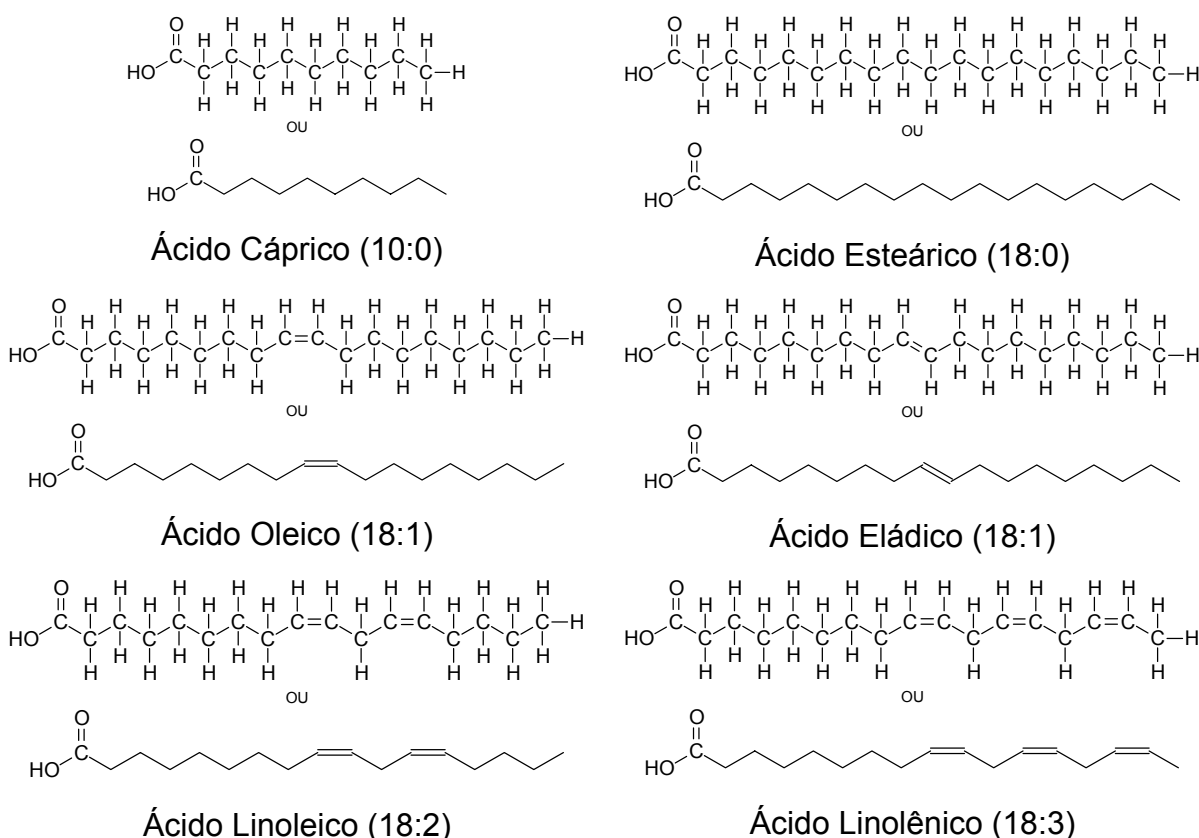


Figura 2 - Exemplos de ácidos graxos.

Tabela 1 – Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Caprótico	Hexanóico	C6 ou C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanóico	C10 ou C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Tsuzuico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Petroselínico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C18:1(n6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C18:1(tn9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C18:1(n11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C20:1(n11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicosatetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C22:1(n11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-Docosenóico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Os ácidos graxos podem ser encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres e fosfatídios⁷.

Uma das principais formas de se encontrar ésteres de ácidos graxos na natureza é na forma de acilglicerídeos, os quais são ésteres formados pela condensação de ácidos graxos e do tri-álcool conhecido popularmente por glicerina ou glicerol. Estes compostos são chamados de mono, di ou triacilglicerídeos, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam à glicerina,

respectivamente. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes⁷. A Figura 3 ilustra o processo de formação de um triacilglicerídeo.

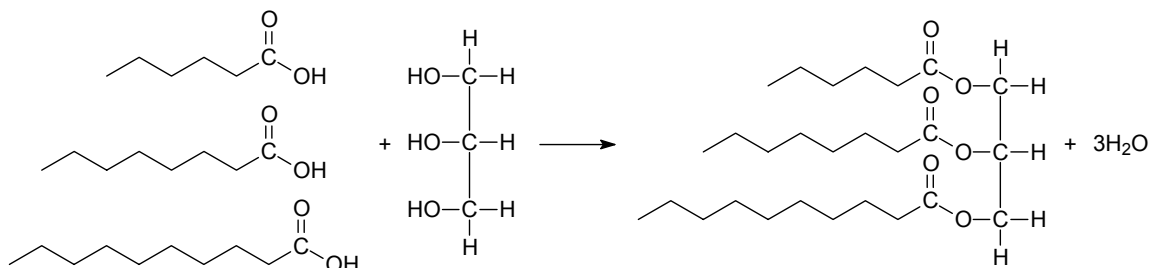


Figura 3 – Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Capríco (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).

Já os fosfatídios são derivados do ácido fosfatídico (ver letra A da Figura 4), o qual é um composto obtido pela condensação de um poli-álcool, comumente a glicerina, com dois ácidos graxos, podendo ser iguais ou diferentes, e com o ácido fosfórico. A condensação do ácido fosfatídico pode ocorrer com diferentes espécies químicas, dando origem a diversos fosfatídios, como as lecitinas (derivados da colina, exemplificados na letra B da Figura 4), as cefalinas (derivados da etanolamina, exemplificados na letra C da Figura 4) e as serinas (derivados da L-serina, exemplificados na letra D da Figura 4)^{7,8}.

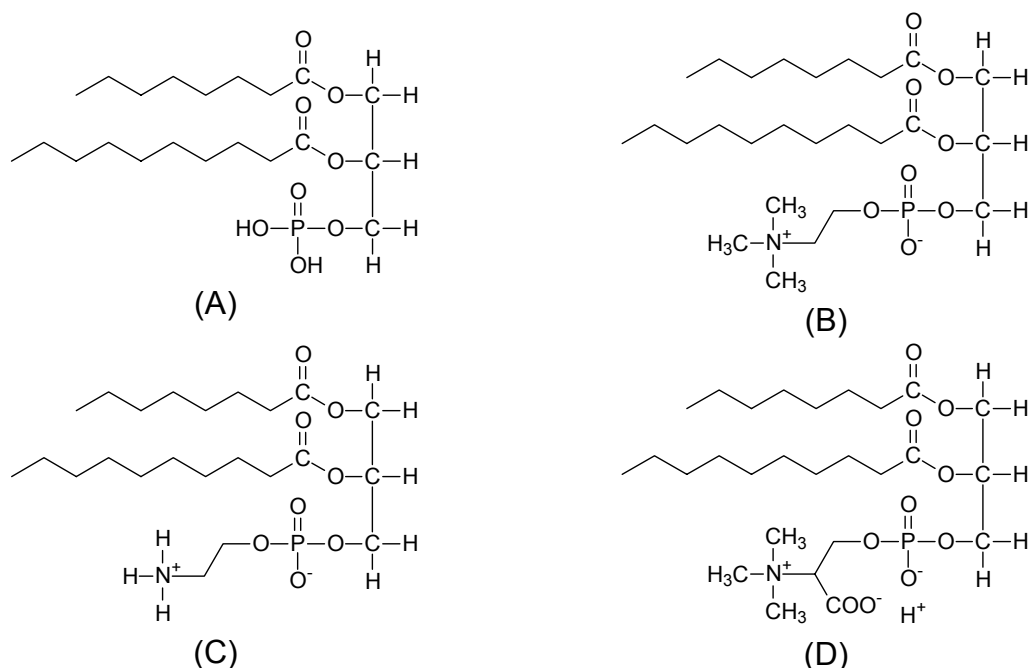


Figura 4 – Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A), e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).

Estas moléculas possuem uma região de grande afinidade pela água (hidrofílica) e outra hidrofóbica, representada pela cadeia hidrocarbonada. Devido à presença das regiões hidrofílica e hidrofóbica, os fosfatídios agem como surfactantes naturais, ou seja, como compatibilizantes entre ambientes orgânicos (apolares) e aquosos (polares). Na indústria de alimentos esses compostos são largamente usados como emulsificantes⁷.

Em suma, os óleos e as gorduras pertencem à classe química dos lipídeos. Esta é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e fosfatídios. A relação entre estas três classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidos⁷.

Na Tabela 2 são mostradas composições típicas em ácidos graxos para diversos óleos e gorduras de origem vegetal e animal. É importante ressaltar que o grau de insaturação, ou número de ligações duplas entre os carbonos que formam os ácidos graxos, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um bom exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações, fazendo que os triacilglicerídeos saturados (sem duplas) sejam sólidos a temperatura ambiente, como os que compõem o sebo animal, e que os insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente) sejam líquidos à temperatura ambiente, como os do óleo de soja. Note que a diferença entre as gorduras e os óleos é apenas a sua aparência sólida ou líquida, respectivamente, na temperatura de 20 °C⁷.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal e animal.

Fonte do óleo ou gordura	Ácido graxo (%)													
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1(n7)	C18	C18:1(n9)	C18:2(n9,12)	C18:3(n9,12,15)	C18:1(n9):OH(n12)	C20	C22	Outros
Algodão ⁹				1	31		2	14	52					
Amendoim ¹⁰					9		3	49	35			1	3	
Andiroba ¹⁰			-	-	27	1	7	49	16					-
Babaçu ¹⁰			48	16	10	-	2	14	5					5
Buriti ¹¹					17	1	1	79	1	1				
Colza ⁹					3		2	74	13	7		1		
Cumarú ¹⁰			-	-	23	-	7	37	29					4
Dendê ¹⁰			-	-	35	-	7	44	14					-
Girassol ⁹					5		4	18	73					
Indaiá ¹¹	9	10	44	12	6		3	13	2					
Linhaça ¹²					5		3	18	15	54				5
Macaúba ¹¹					25	6	5	52	11	1				
Mamona ¹¹					2		1	3	5		88	1		
Pinhão-bravo ¹¹					14		6	23	57					
Pinhão- manso ¹¹					16		5	44	35					
Piqui ¹⁰			-	-	40	-	2	47	4					7
Soja ¹⁰			-	-	14	-	4	24	52					6
Borra de soja ¹³					17		4	16	56	7				
Tingui ¹¹					7	6	1	48	6	11			5	6
Tucum ¹¹	12	8	43	16	6		3	9	3					
Gordura de frango ¹⁴				2	22	6	6	40	20	2				2
Banha de porco ¹⁵				3	24		10	51	11	-				1
Sebo Bovino ¹⁵				3	30		20	45	2					

1.2. Obtenção de óleos e gorduras⁷

Como dito anteriormente, os óleos e gorduras podem ser obtidos a partir de fontes animais e vegetais. Os processos industriais utilizados para obtenção de óleos e gorduras de origem animal (aves, suínos, bovinos, ovinos, entre outros), beneficiam essencialmente tecidos gordurosos, sendo também empregados peles e ossos. Já os de origem vegetal são obtidos a partir de frutos, sementes, castanhas e folhas de diversas espécies vegetais (palmeiras, leguminosas, cereais, gramíneas, etc). A seguir, serão detalhados os processos industriais envolvidos na obtenção de óleos e gorduras de origem animal e vegetal.

1.2.1 Processos de obtenção de óleos e gorduras animais

Não existe um processamento geral de óleos e gorduras comestíveis de bovinos, suínos, ovinos, aves, etc. Produtos como banha e óleo de mocotó são obtidos a partir do beneficiamento de gorduras animais, considerados subprodutos da indústria de carne, mas de grande importância na indústria de alimentos. Além de minimizar o impacto ambiental, diminuindo assim a quantidade de resíduos, o aproveitamento em volume expressivo dos subprodutos, tanto os comestíveis quanto os não comestíveis, desonera de modo significativo o produto principal da indústria da carne, ou seja: a própria carne.

O processo mais empregado na indústria é o cozimento úmido em autoclave sob pressão, na qual desenvolve-se a operação de extração e fusão dentro da técnica usual de autoclavagem. Comumente, a gordura fundida é descarregada em um tanque de sedimentação, onde fica em repouso, para separação de impurezas mais grosseiras e de água. Essa operação pode ser acelerada com o uso de centrífugas especiais. Esse conjunto de processos, denominado depuração, é completado pela filtração, geralmente feita por meio de filtro-prensa.

Na tecnologia das gorduras podem-se distinguir duas classes distintas de tratamentos com vistas à purificação: a depuração e o refino. A depuração consiste na eliminação da água, das impurezas e das várias substâncias estranhas grosseiras, compreendendo geralmente as operações de sedimentação, filtração e, às vezes, centrifugação. Já o refino é um conjunto de operações que se efetua sobre a gordura previamente depurada, com o intuito de se obter um melhor produto para

fins alimentares ou industriais delicados. Este processo envolve a retirada de mucilagem e a desacidificação, descoloração e desodorização.

Caso se deseje um produto de qualidade superior, procede-se o refino: tratamento com materiais adsorventes (fosfatídios) que visa eliminar substâncias estranhas dissolvidas. Em seguida procede-se à clarificação, secagem e desodorização do produto, seguido, caso haja necessidade, da desacidificação, onde geralmente faz-se uso de hidróxido de sódio. O uso de antioxidantes é permitido para proteger o produto contra a oxidação provocada pela exposição ao ar e à luz. Acabado o processo de depuração ou refino, segue-se o trabalho de cristalização, que dará a consistência e homogeneidades necessárias ao produto, permitindo assim o envasamento. Outros processos podem ser utilizados, como o cozimento a seco sob pressão atmosférica ou a vácuo, e processos contínuos, cujas técnicas operacionais dependem do equipamento.

O consumo de gordura animal vem caindo nos últimos anos, devido principalmente à preocupação da população com níveis de colesterol e doenças cardíacas. Entretanto, a produção de gordura suína ainda é apreciável. Para gorduras de origem bovina, há necessidade de se distinguir os termos “gordura” e “sebo”. Gordura é o produto comestível, enquanto sebo é gordura não comestível. O sebo é empregado na indústria de sabões, na preparação de lubrificantes, na obtenção de ácidos graxos, na alimentação animal e em muitas outras circunstâncias. Dados da literatura¹⁶ relatam que apenas no primeiro semestre de 2006, o volume de produção de intermediários para detergentes foi de aproximadamente 185 kton, enquanto a produção de sebo girou em torno de 345 kton para todo o período de 2006.

1.2.2 Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal

A industrialização das sementes oleaginosas compreende a produção de óleo bruto e de torta ou farelo residual e o refino dos óleos brutos produzidos.

A produção de óleo bruto segue as seguintes etapas: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria-prima e extração do óleo bruto. A extração do óleo bruto pode ocorrer por prensagem mecânica, por solvente ou pela combinação de ambos.

A extração mecânica é efetuada basicamente através de prensas contínuas. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangulares distanciados por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente a ser processada. Esse espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e agir como filtro para as partículas da chamada “torta”. Dentro desse cesto gira uma rosca helicoidal (ou rosca sem fim) para comprimir o material.

Para a extração com solvente via de regra é utilizada uma mistura de hidrocarbonetos denominada “hexana” (fração do petróleo) com ponto de ebulição em torno de 70 °C. A penetração do solvente no interior dos grãos triturados é facilitada pela exposição de uma área superficial maior. O óleo no material triturado pode estar na superfície, sendo retirado por simples dissolução, e o óleo presente no interior de células intactas são removidos por difusão. Assim, a velocidade de extração do óleo decresce com o decurso do processo. A extração não é completa, pois o farelo geralmente apresenta ainda um teor de 0,5 a 0,6 % de óleo. A solução de óleo no solvente é chamada de micela e o equilíbrio no sistema óleo-micela-solvente é o fator que determina a velocidade de extração. A difusão do solvente será mais rápida quanto menores forem os flocos de semente laminada, quanto maior for a temperatura (próximo à temperatura de ebulição do solvente) e menor for a umidade apropriada.

A extração do óleo bruto também pode ser realizada por um processo misto. Neste caso, o processo envolve uma pré-prensagem com posterior extração com solvente.

Como descrito na seção anterior, o óleo bruto obtido é uma mistura de triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e fosfatídeos, sendo o teor de cada classe dependente da fonte de óleo. Quando o óleo vegetal é destinado para fins comestíveis ou para finalidades técnicas, muitas vezes é necessário refinar o óleo para obter um produto final que atenda as especificações. Por exemplo, o óleo de soja bruto possui um elevado teor de ácidos graxos livres e de fosfatídeos (principalmente a lecitina) que devem ser retirados, além de outras impurezas, como os tocoferóis (vitamina E), que conferem cor e odor desagradável. Assim, são necessárias as etapas de degomagem (retirada da lecitina), neutralização (retirada dos ácidos graxos livres), clarificação e desodorização (retirada de tocoferóis e

outros contaminantes).

A neutralização dos ácidos graxos livres se faz em geral com uma solução de hidróxido sódico, levando à formação de sais de derivados de ácidos graxos denominada borra. A borra consiste numa mistura de sabão, óleo arrastado, substâncias insaponificáveis e impurezas como os fosfatídeos⁷. O produto original contém 50 % de água e para uma redução nos custos com transporte (geralmente para a indústria de sabão), obtêm-se a matéria graxa a partir da acidificação com ácidos minerais, de forma a recuperar os ácidos graxos. Usualmente chama-se o produto desta etapa de borra ácida. O esquema proposto na Figura 5 ilustra o processo.

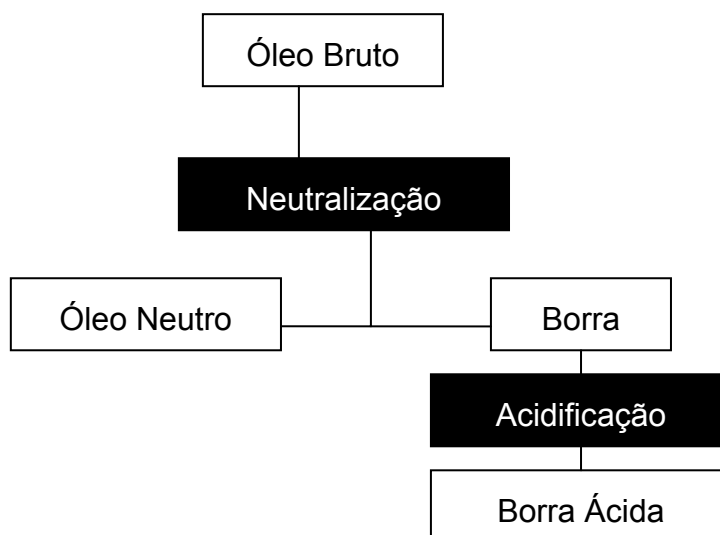


Figura 5 – Fluxograma do processo de neutralização de óleos e gorduras.

A denominação azeite é usada para óleos obtidos a partir de frutos, como o dendê. A denominação de óleos ou azeites virgens é dada para aqueles óleos que são obtidos apenas por prensagem e que não necessitam de nenhuma etapa de refino, pois já apresentam especificações adequadas para o consumo sendo exemplo o azeite de oliva. Quando a prensagem é feita a frio, o azeite é denominado

extra virgem.

1.2.3 Características físico-químicas dos óleos e gorduras

1.2.3.1 Ponto de fusão

O grau de insaturação e o tamanho das cadeias dos ácidos graxos que compõem os óleos e as gorduras estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas dos mesmos⁷. Um bom exemplo é o ponto de fusão, que sofre considerável queda quando há aumento de insaturações e um aumento quando a cadeia é saturada, típico das gorduras, que são sólidas em temperatura ambiente. Esse comportamento pode ser explicado quando se entende que cadeias carbônicas saturadas podem se agrupar mais facilmente. As forças de van der Waals estabelecidas entre essas cadeias (moléculas alifáticas permitem melhor aproximação entre si) mantêm o nível de agregação do material e por isso há o aumento no ponto de fusão.

Uma vez que as cadeias que têm duplas ligações dos óleos vegetais não resultam em formas tridimensionalmente livres como as saturadas, há menor nível de agregação das moléculas e por isso as forças intermoleculares terão menos intensidade. Diante disso, o ponto de fusão de óleos insaturados será mais baixo.

1.2.3.2 Viscosidade

Essa grandeza expressa a resistência de um líquido ao escoamento e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes. Os fatores citados anteriormente que interferem diretamente no ponto de fusão dos óleos (vide seção 1.2.3.1) também contribuem na sua viscosidade. A viscosidade aumenta com o aumento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos, ao mesmo passo que diminui com o número de insaturações⁷.

1.2.3.3 Acidez

Essa característica está diretamente relacionada à quantidade de ácidos livres presentes na matéria-prima. Essa acidez decorre da hidrólise parcial dos acilglicerídeos, podendo variar conforme as condições de armazenagem do óleo,

natureza e qualidade da fonte de onde foi extraído e qualidade do processamento⁷. Tal característica não é uma constante no material, mas é de grande importância o seu conhecimento para a rotulação da qualidade de um óleo. É geralmente medida pela quantidade de miligramas de KOH necessárias para a neutralização da acidez de 1 grama do produto. Como há presença de fosfatídeos no óleo, sua acidez também pode ser aumentada pela presença deles devido à possibilidade da liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato.

1.2.3.4 Densidade

Essa grandeza sempre é menor que a unidade, permitindo concluir que óleos e gorduras são menos densos que a água. A variação é pequena, mas vale ressaltar que a densidade de ácidos graxos cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e decresce com o número de insaturações, podendo ser realizadas considerações semelhantes às feitas para o ponto de fusão para explicar este comportamento⁷ (vide seção 1.2.3.1).

1.3 Uso de óleos e gorduras para obtenção de combustíveis

A idéia do uso de óleos e gorduras, sejam de origem animal ou vegetal, como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. É importante dizer que o próprio Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e óleos vegetais, como o de amendoim³.

A partir de então, diversos estudos foram realizados com o intuito de utilizar óleos e gorduras como combustíveis, bem como o uso de derivados dos mesmos. Estes estudos foram direcionados seguindo três diferentes estratégias: (a) uso direto do óleo ou gordura^{17,18}; (b) a transesterificação¹⁹ e (c) o craqueamento do material²⁰. Em particular, estas duas últimas rotas visavam obter derivados de triacilglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão interna, tanto aqueles do ciclo Otto quanto do Diesel, conforme ilustra a Figura 6⁴.

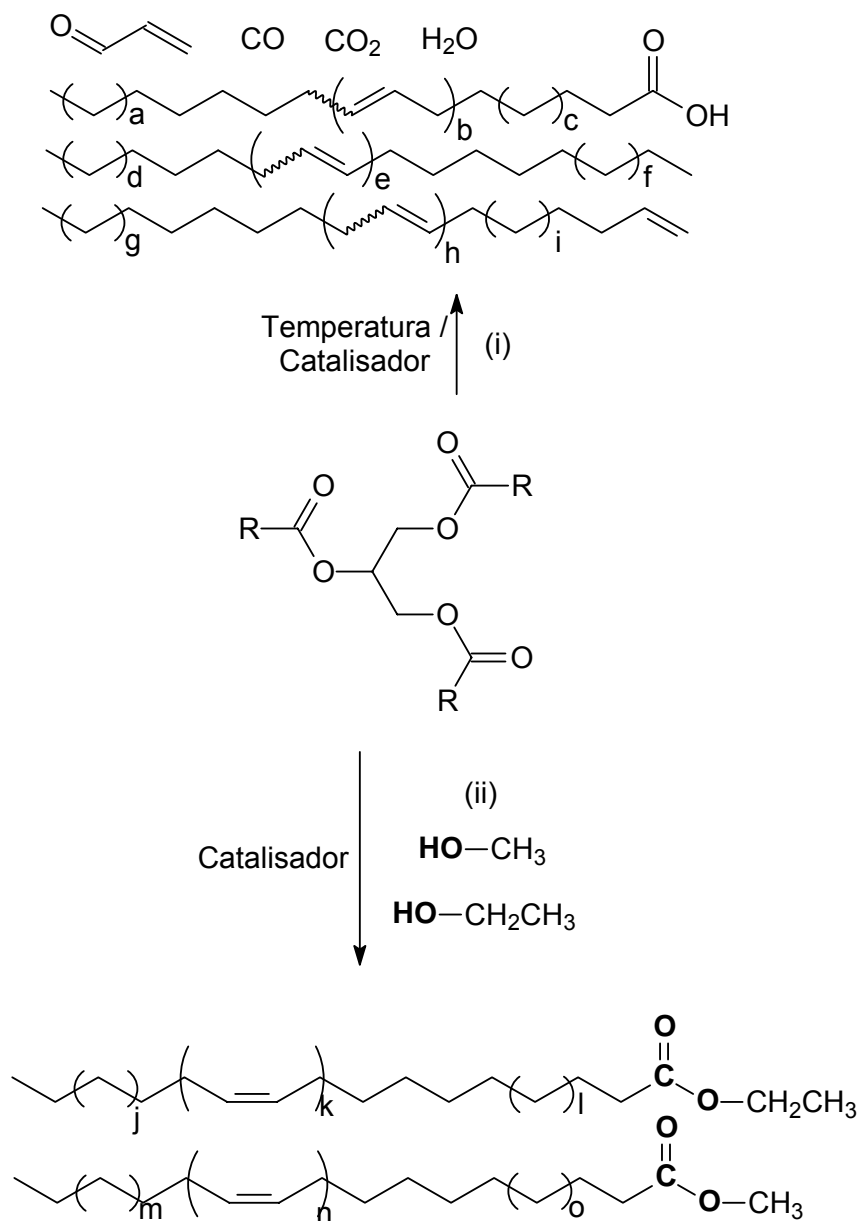


Figura 6 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação. Note que as equações não estão balanceadas.

1.3.1 Uso direto do óleo vegetal

O uso direto do óleo vegetal como combustível apresenta, como principal vantagem, a simplicidade do processo, uma vez que não se faz necessária nenhuma etapa de alteração química. No entanto, as altas viscosidade e temperatura de evaporação dificultam o emprego em motores convencionais, sendo necessários motores adaptados, como o motor ELSBETT¹⁷. Outro problema apresentado por esta alternativa é a formação de depósitos de coque e grafite nos motores e

sistemas de injeção, o que acaba por danificar os mesmos minimizando a sua vida útil.

Infelizmente o uso do óleo vegetal não modificado como combustível também não é recomendado para operações de longas durações, pois compromete o funcionamento do motor. As eficiências de motores que utilizam óleo vegetal quando comparados com o diesel também são relativamente díspares, mostrando que o rendimento energético para o óleo vegetal é menor que o diesel fóssil.

1.3.2 Transesterificação do óleo ou gordura

O processo de transesterificação consiste na transformação de um óleo ou gordura em produtos químicos conhecidos por monoésteres de cadeia longa, os quais são popularmente sabidos como biodiesel. Esta transformação química envolve a reação do óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador, conforme a Figura 7²¹.

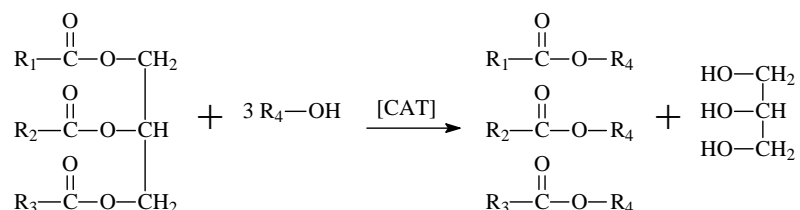


Figura 7 – Processo de obtenção de monoésteres de cadeia longa (biodiesel).

O biodiesel tem como principal vantagem o fato de apresentar propriedades próximas àquelas do diesel de petróleo. Porém, apresenta duas desvantagens: (a) viscosidade um pouco acima da do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; e (b) solidificam a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso em regiões de clima frio. Outro fator limitante ao uso do biodiesel é o custo de sua produção, que é superior ao da produção do diesel de petróleo.

Dentre as formas de minimizar o custo de produção do biodiesel, podem ser citadas: (a) uso de matérias-primas alternativas, tais como óleos residuais de fritura, gorduras animais residuais do beneficiamento de carnes, uso direto de grãos de soja, entre outras; e (b) recuperação de subprodutos de alto valor agregado, como a

glicerina e vitaminas.

1.3.3 Craqueamento de óleos e gorduras

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo e da gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, mistura essa que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel³ (combustão interna com ignição por compressão). Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, conforme ilustrado na Figura 8. A pirólise de diferentes triacilglicerídeos foi usada em diferentes países durante as Primeira e Segunda Guerras Mundiais como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional^{22,23}.

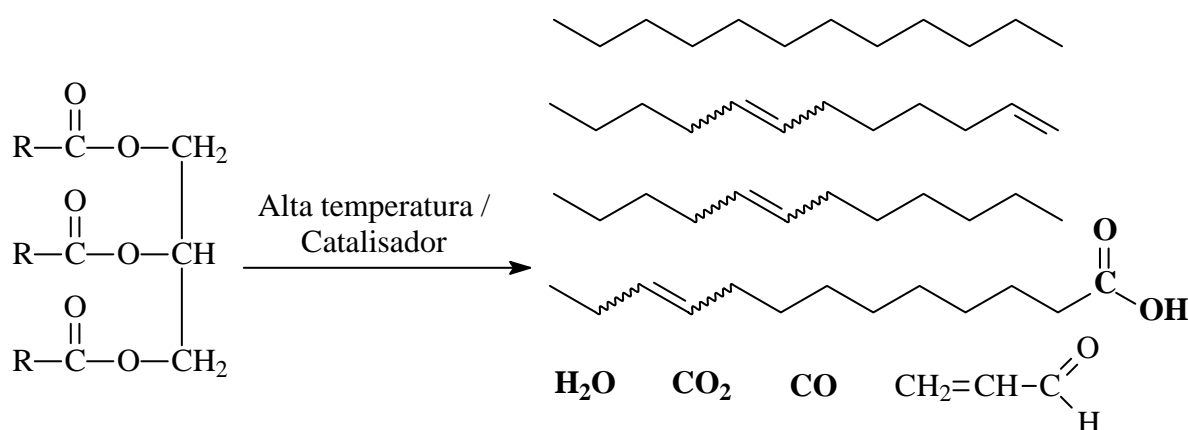


Figura 8 - Craqueamento termo-catalítico de triacilglicerídeos.

Por exemplo, na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra^{22,23}, sendo esta provavelmente a aplicação mais relevante dentre as mais antigas que se tem notícia na literatura especializada. Desde então, diferentes estudos no uso desse processo para obtenção de produtos químicos e combustíveis têm sido conduzidos e relatados na literatura²⁴⁻²⁸, tendo sido reconhecido que a seletividade dos produtos da reação é fortemente influenciada pela presença e natureza de catalisadores heterogêneos e/ou de vapor de água.

Apesar da simplicidade de se usar apenas alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados são eliminados. Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, tais como argilas, zeólitas e sílica^{24,28,29}.

Estudos referentes à pirólise na ausência de catalisadores foram realizados usando como matéria-prima óleos de soja (*Glycine max*)^{24,30}, dendê (*Elaeis guineensis*)^{25,30}, babaçu (*Orbignya phalerata*)²⁵, pequi (*Caryocar brasiliense*)²⁵, macaúba (*Acrocomia aculeata*)^{26,27}, canola (*Brassica napus*)²⁸, mamona (*Ricinus communis*)³⁰ e banha de porco (*Sus domesticus*)³¹. Nesses trabalhos, a caracterização dos produtos líquidos e gasosos foi relatada, e alguns mecanismos reacionais foram propostos.

A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos foi observada durante a decomposição térmica²⁴⁻³¹. Entretanto, as diversas rotas mecanísticas para a reação de pirólise configuram uma alta complexidade no controle da formação de produtos, dependente de diversos fatores tais como, temperatura, atmosfera, presença de catalisador, etc., acarretando uma miríade de compostos. No entanto, é largamente aceito que os triacilglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos graxos, cetenos e acroleína, conforme reação (i) da Figura 9. Os cetenos e a acroleína reagem formando ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Já os ácidos carboxílicos se decompõem formando hidrocarbonetos e água e monóxido ou dióxido de carbono, conforme as reações (ii) e (iii) da Figura 9⁴. Uma descrição mais detalhada dos mecanismos envolvidos no processo de pirólise é dada mais adiante.

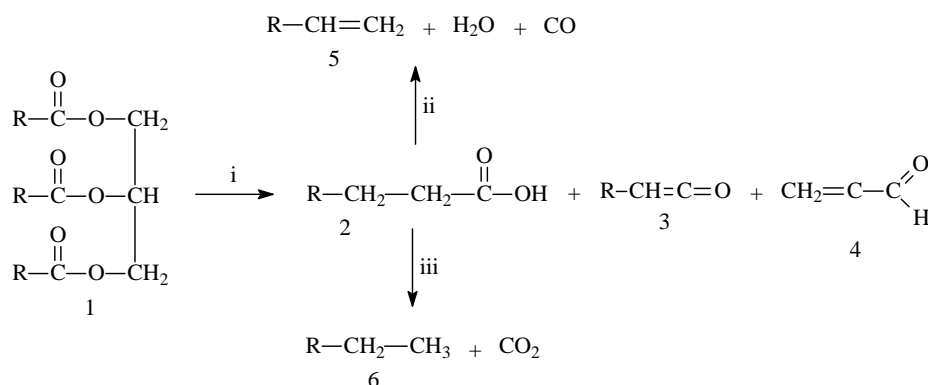


Figura 9 - Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso.

O craqueamento térmico de óleo de soja diretamente em um aparelho de destilação foi também estudado, e as propriedades do produto líquido como combustível foram determinadas²⁴. Foi observado que o produto possuía menor viscosidade e maior número de cetano se comparado com o óleo de soja *in natura*.

Em sistemas de craqueamento puramente térmico, os produtos obtidos são formados por hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos, água, monóxido e dióxido de carbono³². Dependendo dos sistemas de aquecimento^{24,32} também se observa a formação de compostos cíclicos e aromáticos devido à desidrogenação das cadeias carbônicas em função da alta temperatura. Ácidos carboxílicos de diferentes tipos também são formados. Estes compõem grande parcela na composição obtida por craqueamento térmico e catalítico de várias oleaginosas (algodão, canola, soja, dendê), sendo os grandes responsáveis por propriedades específicas do produto como a acidez total e a viscosidade.

Cabe ratificar que o teor de ácidos do craqueado final depende também da composição química do óleo em questão, pois cada fonte de óleo ou gordura apresenta uma composição distinta, que quando submetida ao aquecimento, resultará em produtos distintos.

Outros fatores determinantes no aumento da acidez são a faixa de temperatura de trabalho²⁴ e a presença de catalisadores^{28,33-36}. A viscosidade é aumentada pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da mistura, levando a formação de dímeros³⁷, como representado na Figura 10. A presença de ácidos livres e o resultante aumento da viscosidade afetam no

desempenho do craqueado quando utilizado como biocombustível, devido à ação corrosiva de ácidos em componentes metálicos³⁸ e a sua dificuldade de fluidez.

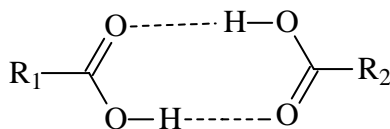


Figura 10 – Dímero de ácido carboxílico.

O uso de catalisadores em processos de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras pode resultar na otimização do tempo da reação química e também induzir os reagentes para a formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador²⁸. O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores físico-químicos ligados aos materiais usados como catalisadores ou precursores catalíticos contribuem para a seletividade verificada após análises químicas dos produtos de craqueamento³². Como o produto de craqueamento resulta em uma nova mistura de compostos, a catálise nesses processos pode também permitir a atenuação de compostos indesejáveis na mistura combustível final, dando orientação à reação como citado anteriormente e permitindo melhorar a qualidade do combustível. Pode-se comparar que diversos estudos mostram como as qualidades de combustíveis fósseis são atualmente melhoradas devido à ação de catalisadores³⁹.

1.3.3.1 Mecanismos do craqueamento de óleos e gorduras

Como já mencionado, estudos mostram que a reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas⁴⁰⁻⁴⁴. Na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C–O da parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. A Figura 11 mostra a reação global do craqueamento primário⁴⁴.

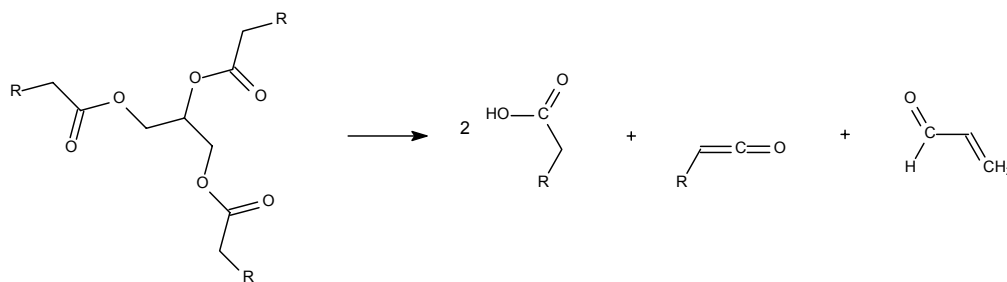


Figura 11 - Reação global para o craqueamento primário.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário (Figuras 12 e 13, respectivamente). Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono.

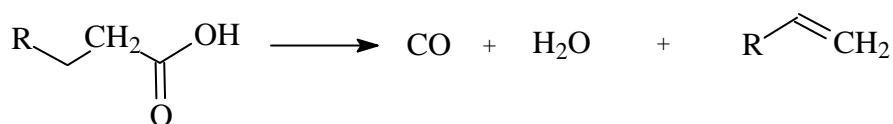


Figura 12 - Representação esquemática do processo de descarbonilação.

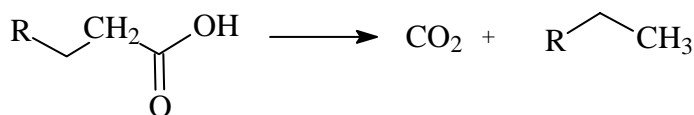


Figura 13 - Representação esquemática do processo de descarboxilação.

Dependendo da faixa de temperatura na qual o craqueamento ocorre, os produtos orgânicos de cadeia longa podem sofrer ciclizações^{30,45,46}, formando cicloalcanos e cicloalcenos. Craqueamentos como esses, operando em temperaturas bem elevadas podem também formar compostos aromáticos pelas ciclizações combinadas com processos de desidrogenações. Polimerizações (Figura 14) também podem ocorrer devido à insaturações presentes nos ácidos graxos, levando a formação de compostos de alta massa molecular^{19,24,28}.

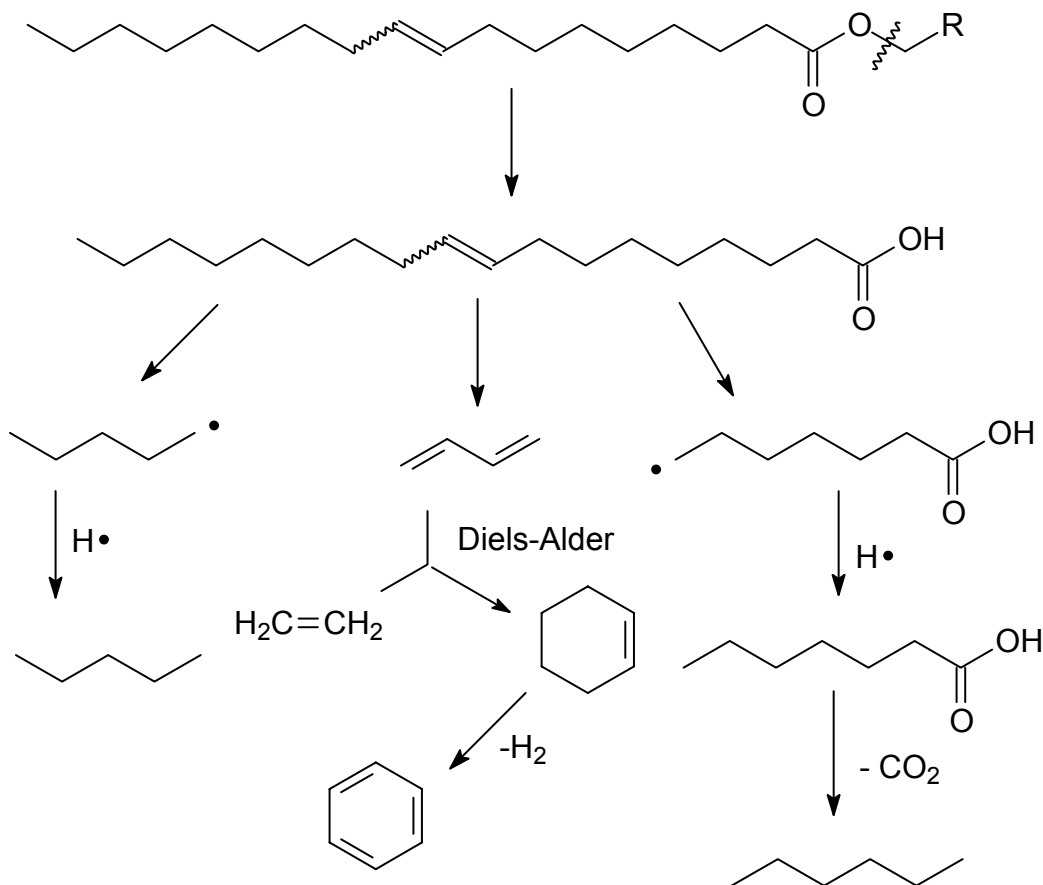


Figura 14 - Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos.

Na literatura relatam-se diversas propostas mecanísticas que concernem ao entendimento de como os triacilglicerídeos sofrem degradação com o aumento da temperatura, aumentando por conseguinte a energia cinética das moléculas. De forma genérica, aceita-se que a reação proceda através dos mecanismos de β -eliminação e transferência do hidrogênio- γ e os processos de descarboxilação e descarbonilação.

Pelo mecanismo de transferência do hidrogênio gama, um alceno terminal é eliminado por cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo. O subproduto da reação é uma molécula de triacetin. Na literatura verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final, porém o triacetin não está entre os produtos, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações^{40,42,45}. A Figura 15 mostra o mecanismo da transferência do hidrogênio gama⁴⁴.

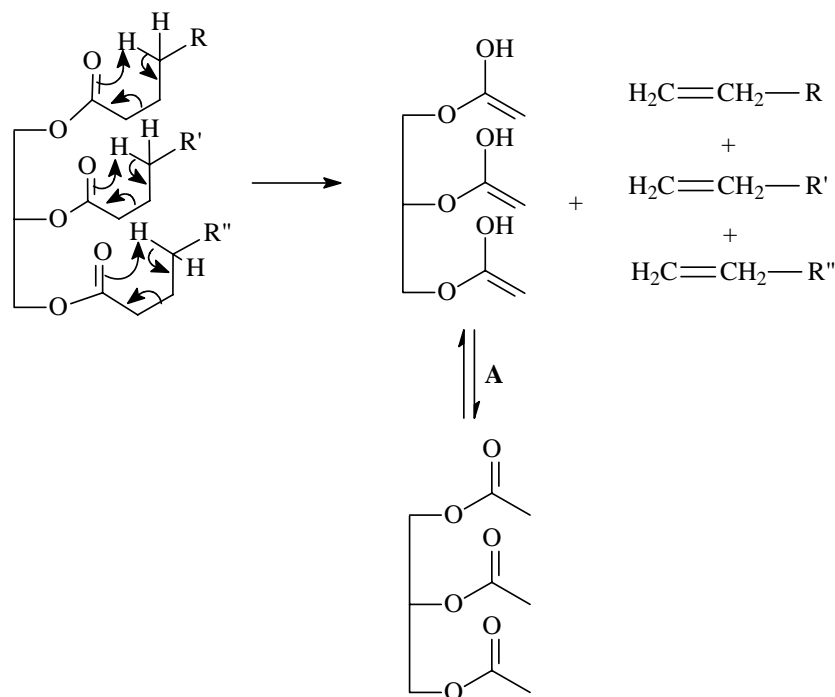


Figura 15 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. (A) Equilíbrio ceto-enólico.

No outro mecanismo proposto, o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Então, uma estrutura intermediária estável de seis membros é formada. Duas eliminações beta seqüenciais e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triacilglicerídeo e, ainda, uma molécula de acroleína⁴⁴. A Figura 16 mostra o mecanismo da beta eliminação⁴⁴.

Trabalhos relatados na literatura mostram, por análises cromatográficas, a presença de produtos formados pelas duas rotas indicando que ambas podem acontecer durante o processo de craqueamento^{40,45}.

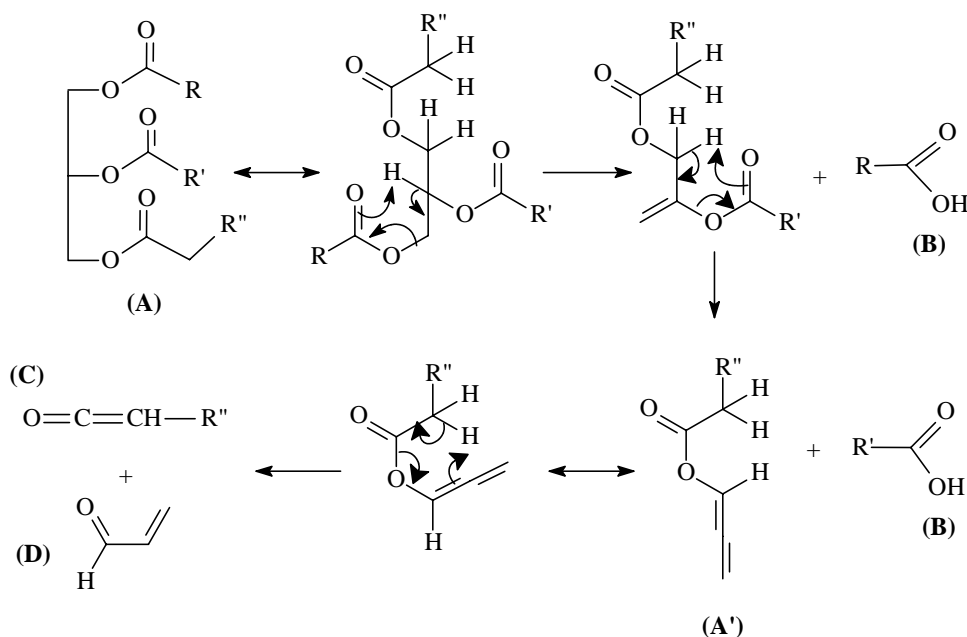


Figura 16 - Mecanismo da beta eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.

1.3.3.2. O processo H-BIO

O uso combinado de processos de craqueamento, seguidos de hidrogenação, foi relatado como método eficiente para melhorar a seletividade nos produtos de decomposição de óleos e gorduras. Foi verificado que, empregando óxidos de molibdênio e níquel, suportados sobre alumina, a pirólise dos óleos de babaçu e de soja na presença de hidrogênio molecular levou à formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos²⁰.

Recentemente, a Petrobras testou em algumas refinarias o co-processamento do diesel conjuntamente com óleos e gorduras na presença de hidrogênio molecular, processo denominado H-BIO. Admitindo-se que a composição final do craqueamento de óleos e gorduras fornece produtos químicos semelhantes ao diesel de petróleo, esse processo permite que se aumente a participação daquelas matérias-primas na composição final do óleo diesel comercializado no Brasil, de forma que uma mistura B2 (2 % biodiesel, 98 % diesel) pode conter mais do que 2 % de biocombustíveis. A Figura 17 resume o referido processo⁴⁷.

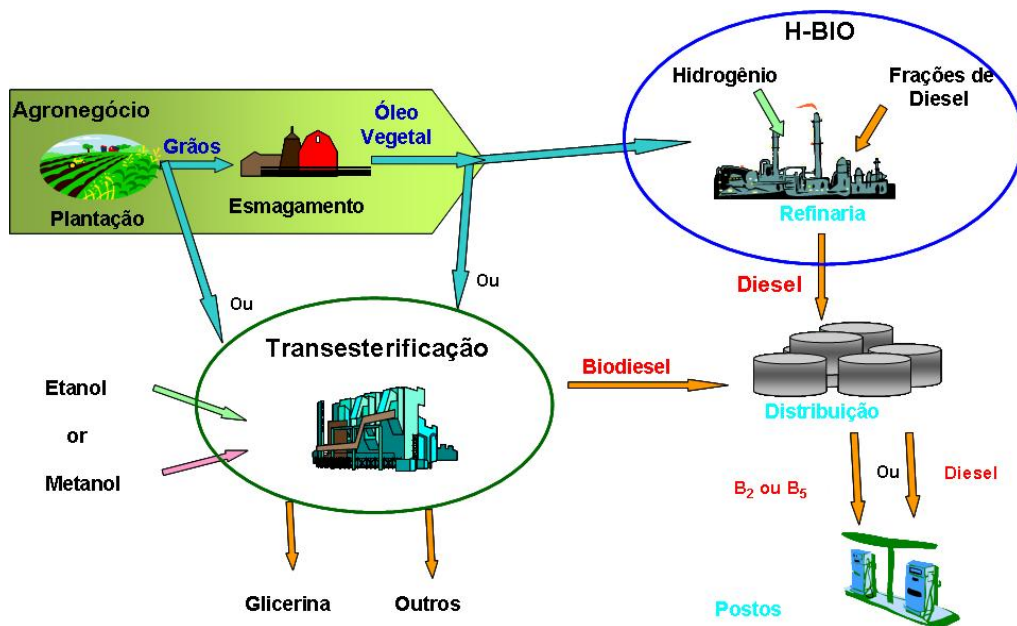


Figura 17 – Esquema do processo H-BIO.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Reação de craqueamento

Os testes foram realizados em um protótipo de reator de bancada para craqueamento térmico de óleos e gorduras⁴⁸. Tal protótipo é descrito abaixo na Figura 18.

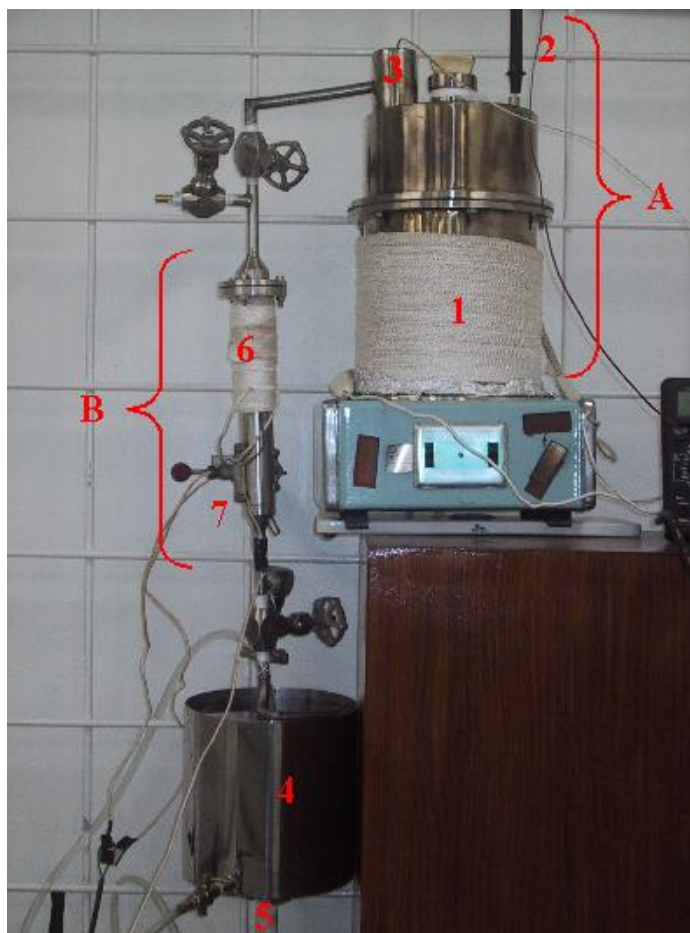


Figura 18 - (A) Unidade de aço inoxidável com capacidade para 5 L para experimentos de pirólise de óleos e gorduras em bancada; (B) reator de desoxigenação do produto da pirólise catalítica. (1) Reator de pirólise; (2), (3) e (7) entrada para termopares; (4) serpentina; (5) coletor do produto líquido; (6) tubo para inserção do catalisador e desoxigenação dos produtos (note que os experimentos ocorreram na ausência de catalisador, de modo que (6) estava vazio).

As matérias-primas – sebo de boi, gordura de frango e borra de soja – foram obtidas gratuitamente de indústrias locais do centro-oeste, sendo introduzidas no reator de pirólise (1 da Figura 18A) e então aquecidas por uma chapa elétrica. A temperatura foi medida nos dois sítios (ver 2 e 3 da Figura 18A) do reator usando-se termopares. Os vapores deixaram o reator pela saída superior, sendo condensados na serpentina imersa em água (4 da Figura 18B).

Ao final da reação, a formação de vapores cessou e uma certa quantidade de um líquido viscoso permaneceu no reator. Como resultado, duas frações líquidas foram obtidas no recipiente de coleta (5 da Figura 18B): uma fração aquosa e uma fração orgânica. A fração aquosa foi separada por decantação da fase orgânica de acordo com o esquema mostrado na Figura 19.

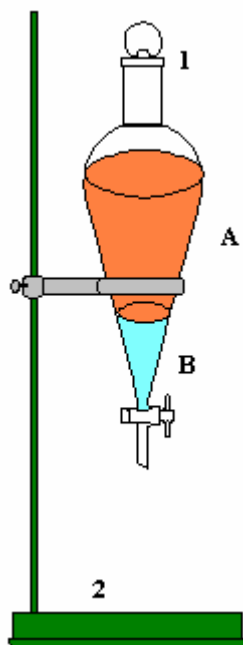


Figura 19 – Montagem utilizada na separação do produto líquido do craqueamento. (1) funil de separação; (2) haste universal. (A) fase orgânica contendo os produtos combustíveis; (B) fase aquosa contendo alguns compostos solúveis.

A fase orgânica (A) foi destilada com a montagem exposta na Figura 20, separando-se em quatro diferentes frações com temperaturas de destilação (DT) diferentes: (a) $DT < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT < 140\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $140\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq DT$ (fração pesada). A fração (d) corresponde àquela com propriedades semelhantes às do diesel de petróleo.

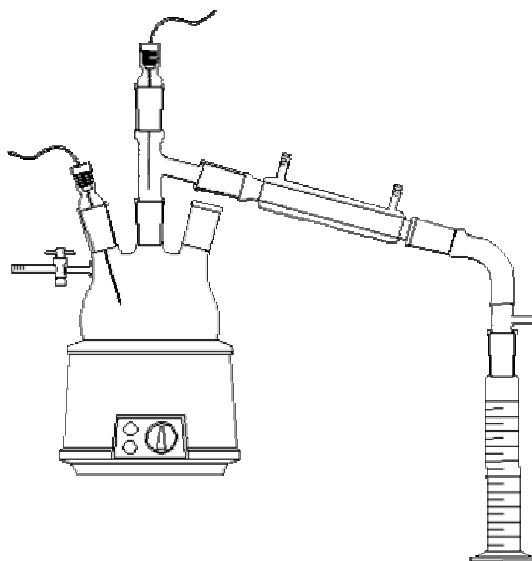


Figura 20 - Montagem utilizada na destilação do produto orgânico líquido.

2.2 Análises da fração diesel

As frações pesadas de cada amostra ($200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{DT}$) tiveram suas características físico-químicas analisadas por cromatografia gasosa (GC) (ASTM D6584), infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), e os principais métodos ASTM (*American Standard Testing Methods*) recomendados tanto na Portaria N° 15 de 2006 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o diesel mineral⁴⁹, como na literatura especializada: índice de cetano calculado (ASTM D4737), viscosidade (ASTM D445), massa específica (ASTM D4052), destilação (ASTM D86), corrosividade ao cobre (ASTM D130), resíduo de carbono (ASTM D189), ponto de entupimento a frio (ASTM D6371), índice de acidez (ASTM D664), ponto de fulgor (ASTM D93) e capacidade calorífica (ASTM D240).

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042) diâmetro interno 0,15 mm, espessura de filme de 0,42 μm ; e um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com um detector espectrômetro de massas GCMS-QP5050 utilizando uma coluna idêntica à anterior. O método utilizado para aquecimento, injeção de analito, fluxo de gás e todos os outros parâmetros utilizados em GC-MS e GC-FID foram os mesmos. Temperatura de injeção de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,5\text{ mL min}^{-1}$ de fluxo em coluna, razão de split

em 200, aquecimento da coluna de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cada cromatograma obtido em GC-MS forneceu vários picos com tempos de retenção presentes no intervalo de 10 a 100 minutos aproximadamente, variando de acordo com o tipo de amostra. Os cromatogramas e o tratamento dos mesmos foram registrados e analisados em microcomputador pelos softwares Shimadzu LabSolutions Real Time Analysis e Postrun Analysis versão 1.01 para GC-MS e Shimadzu LabSolutions Real Time Analysis e Postrun Analysis versão 2.10.00, acoplados ao cromatógrafo utilizado para as análises. Para cada pico analisado foi registrado seu tempo de retenção e a identificação do composto foi feita de acordo com a biblioteca do software, baseando-se na similaridade do pico obtido com picos padrões do banco de dados da biblioteca inclusa no software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, sexta edição) com mais de 95 % de similaridade.

Os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bruker modelo Equinox 55. Cada amostra foi acondicionada na forma de filmes líquidos entre pastilhas de NaCl, incidindo radiação através das mesmas. Cada espectro obtido foi registrado em microcomputador acoplado ao espectrômetro e o tratamento dos espectros foi feito pelo auxílio do software OPUS 3.1. Os espectros foram normalizados para comparação dos picos e bandas presentes que são referentes aos modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento. Os espectros de FTIR correspondem a média de 64 scans com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Cada espectro foi normalizado pela intensidade de absorção da banda localizada em 2930 cm^{-1} , a banda mais intensa.

O índice de cetano (ASTM D4737) foi calculado de acordo com a seguinte equação de quatro variáveis:

$$\begin{aligned} \text{CCI} = & 45.2 & (1) \\ & + (0.0892) (T_{10N}) \\ & + [0.131 + (0.901) (B)] [T_{50N}] \\ & + [0.0523 - (0.420) (B)] [T_{90N}] \\ & + [0.00049] [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\ & + (107) (B) + (60) (B)^2 \end{aligned}$$

Onde:

D = densidade a 15 °C, (g/cm³)

$DN = D - 0,85$

$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1$

T_{10} = Temperatura de destilação a 10 % de recuperado, com correção barométrica.

$T_{10N} = T_{10} - 215$

T_{50} = Temperatura de destilação a 50 % de recuperado, com correção barométrica.

$T_{50N} = T_{50} - 260$

T_{90} = Temperatura de destilação a 90 % de recuperado, com correção barométrica.

$T_{90N} = T_{90} - 310$

O índice de acidez (ASTM D664) foi obtido através de titulação potenciométrica dos bio-óleos utilizando solução alcoólica de KOH como solução titulante de aproximadamente 0,1 mol.L⁻¹ padronizada com biftalato de potássio. O índice de acidez é então calculado pela fórmula:

$$IA = V_{KOH} \cdot c \cdot 56,1/m \quad (2)$$

Onde V = volume de titulante gasto, c = concentração do titulante e m = massa de amostra titulada.

Para a densidade (ASTM D4052) utilizou-se o densímetro digital Anton Paar (DMA 35N), sendo medidas as densidades em triplicata dos bio-óleos a 15 °C e 20 °C. As amostras foram acondicionadas em banhos térmicos mantidos nas temperaturas acima, segundo a norma supracitada, para que se determinasse suas densidades nessas temperaturas.

A viscosidade cinemática de cada amostra foi determinada por meio de viscosímetro de ubbelohde certificado em banho térmico para determinação de viscosidade Herzog modelo HVB-438 de acordo com a norma ASTM D445. O tempo de escoamento do combustível pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela equação 3. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras:

$$v = t \cdot C \quad (3)$$

onde t = tempo de escoamento em segundos e $C = 0,005385$ (constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado).

A destilação de cada amostra foi feita em um destilador automático Herzog modelo HDA 627. O método consiste na destilação de 100 mL do produto de cada reação, segundo a norma ASTM D86. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou-se em microcomputador os resultados obtidos.

O ponto de fulgor (ASTM D93) dos combustíveis foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada. O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a ignição dos vapores, registrando-se, então, o ponto de fulgor.

A corrosividade ao cobre (ASTM D130) foi determinada a partir do ensaio em que uma lâmina de cobre é polida e mergulhada em 30 mL de amostra, em um tubo que em seguida é submetido a banho-maria a 50 °C, por 3 h. Após esse tempo, a lâmina é retirada e interpretada com a comparação da placa de referência de corrosão.

Para determinação do resíduo de carbono (ASTM D189), pesou-se 10 g do óleo a ser analisado em um cadinho de porcelana previamente pesado. O óleo assim pesado é aquecido a altas temperaturas com o auxílio de um bico de Bunsen apropriado até que se perceba fumaça saindo dos cadinhos. Em seguida, desloca-se a chama do bico para as laterais dos cadinhos para haver ignição dos vapores. Uma vez iniciada a combustão, desliga-se o aquecimento e espera-se a extinção natural da chama. Novamente, liga-se o bico até que o suporte se torne incandescente, mantendo-se essa situação por exatos 7 minutos. Quando não houver mais fumaça, desliga-se a chama e se espera o resfriamento do sistema e então mede-se a massa de resíduos calculando-se a porcentagem em relação à massa inicial de óleo.

As medidas calóricas dos bio-óleos (ASTM D240) foram feitas através do teste de bomba calorimétrica e os demais métodos ASTM foram realizados em

equipamentos comerciais adquiridos especificamente para essas análises.

2.3 Ensaio catalíticos

Os ensaios catalíticos com vistas à melhora das propriedades dos combustíveis foram feitos baseando-se em materiais já descritos na literatura^{34,50}. Procurou-se apenas observar se algum dos catalisadores relatados na pirólise de outros materiais poderia melhorar algumas das propriedades indesejáveis (principalmente a acidez) do bio-óleo de sebo bovino, que apresentou resultados mais satisfatórios (vide resultados e discussão). Os catalisadores utilizados foram aluminas dopadas com óxidos de titânio ou zircônio preparadas no laboratório e ferro metálico em pó obtido comercialmente (Aldrich) e usado como recebido.

Preparação dos catalisadores

Os sólidos (alumina dopada com óxido de zircônio ou óxido de titânio) testados nesse estudo foram sintetizados pelo método da co-precipitação a partir de soluções aquosas de sais dos metais desejados no material final. Os sais empregados no preparo dessas soluções foram: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (oxicloreto de zircônio octahidratado – como fonte de zircônio), $TiCl_4$ (tetracloreto de titânio – como fonte de titânio) e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de alumínio nonahidratado – como fonte de alumínio). Os catalisadores $(ZrO_2)_x(Al_2O_3)_y$ e $(TiO_2)_x(Al_2O_3)_y$ foram preparados numa razão molar 4:1, e calcinados a 400 °C de acordo com a literatura⁵⁰, e doravante serão reportados com as notações Zr/Al-400 e Ti/Al-400, respectivamente.

Reação de Craqueamento

As reações de pirólise de sebo foram feitas de acordo com a aparelhagem descrita na Figura 21, com e sem a presença do catalisador sintetizado. O sebo bovino (aproximadamente 100 g) foi adicionado no balão e aquecido por uma manta térmica. A temperatura de craqueamento foi monitorada por um termopar em contato com o meio reacional. As reações foram interrompidas após 70 mL do produto craqueado serem recolhidos em uma proveta acoplada a um condensador. A razão mássica de catalisador/sebo utilizada nas reações foi de 1:100.

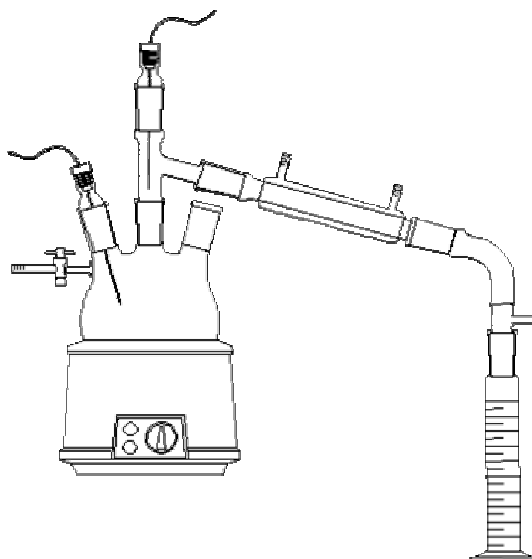


Figura 21 - Montagem utilizada no craqueamento termo-catalítico do sebo bovino.

Caracterização dos produtos

Após cada reação, o produto líquido foi separado por decantação de sua fração aquosa, sendo isoladas suas respectivas frações orgânicas líquidas (craqueado). Não separou-se as frações diesel, objetivando-se apenas avaliar o comportamento global dos produtos. Os craqueados foram caracterizados através das normas já descritas na seção análise dos biocombustíveis.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Reação de pirólise

As três amostras de biomassa mostraram a formação de vapores orgânicos sendo gerados quando a temperatura de 350 °C foi atingida, ocorrendo então, a pirólise dos materiais. Os vapores deixaram o reator pela saída superior sob temperaturas variando de 200 a 250 °C. Quando testada a gordura de frango, houve ainda a formação de vapor de água, a qual começou ao redor de 110 °C. Ao final da reação a formação de vapores cessou, deixando uma certa quantidade de resíduo viscoso no leito do reator, semelhante ao piche, com exceção da borra de óleo de soja, que gerou um resíduo sólido carbonizado, o que deve-se possivelmente ao fato desta matéria-prima ser constituída de sais de sódio derivados de ácidos graxos.

Todas as amostras apresentaram taxas de conversão de até 56 % em combustíveis líquidos (craqueado), como mostra a Figura 22.

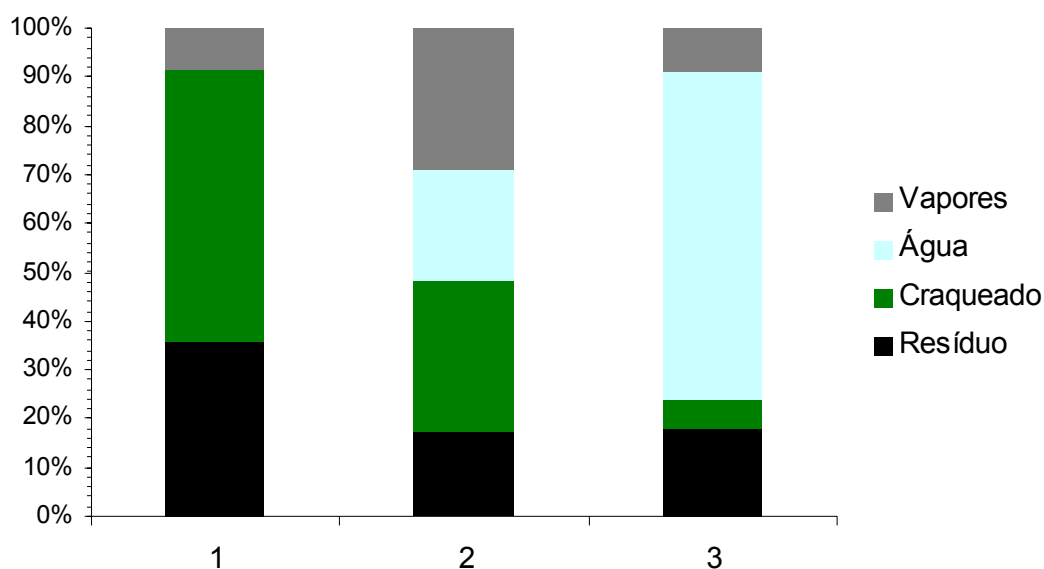


Figura 22 – Rendimentos das reações de craqueamento. 1) Sebo de boi; 2) Borra de soja; 3) Gordura de frango.

Após o craqueamento, a fração orgânica foi destilada, apresentando rendimentos de até 56 % na fração semelhante ao diesel (DT>200 °C). A Tabela 3 resume os resultados obtidos para as respectivas destilações.

Tabela 3 – Rendimentos obtidos para as três diferentes matérias-primas.

Amostra	Faixa de temperatura de pirólise (°C)	Rendimentos (%massa)			
		Faixa de destilação da fração orgânica (°C)			
		<80	80-140	140-200	>200
Sebo de boi	350-400	4	31	14	51
Gordura de frango	350-400	5	40	35	20
Borra de soja	350-400	2	13	29	56

É importante salientar que os rendimentos para a reação de craqueamento e destilação são fortemente influenciados pelo efeito da temperatura, presença de catalisador, bem como por uma maior tendência para formação de vapores e água. Reitera-se que os rendimentos dependem da natureza da amostra, explicando-se o baixo rendimento para a pirólise da gordura de frango, que é um material com aproximadamente 70 % (em massa) de água.

Ademais, apesar de não detalhadamente explicitado neste trabalho, as frações com DT abaixo de 200 °C assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina, confirmando dados da literatura²². Essas frações podem ser reutilizadas como fonte de energia para reatores de craqueamento em larga escala nas propriedades agrícolas, diminuindo o consumo de energia durante o processo.

3.2 Caracterização da fração diesel

As três frações pesadas (DT>200 °C) das diferentes amostras foram caracterizadas por FTIR, GC-FID e GC-MS. A Figura 23 mostra os resultados da cromatografia gasosa (GC-FID) para as três matérias-primas pirolisadas.

Os perfis dos cromatogramas são bastante similares, mostrando produtos com tempos de retenção bastante parecidos.

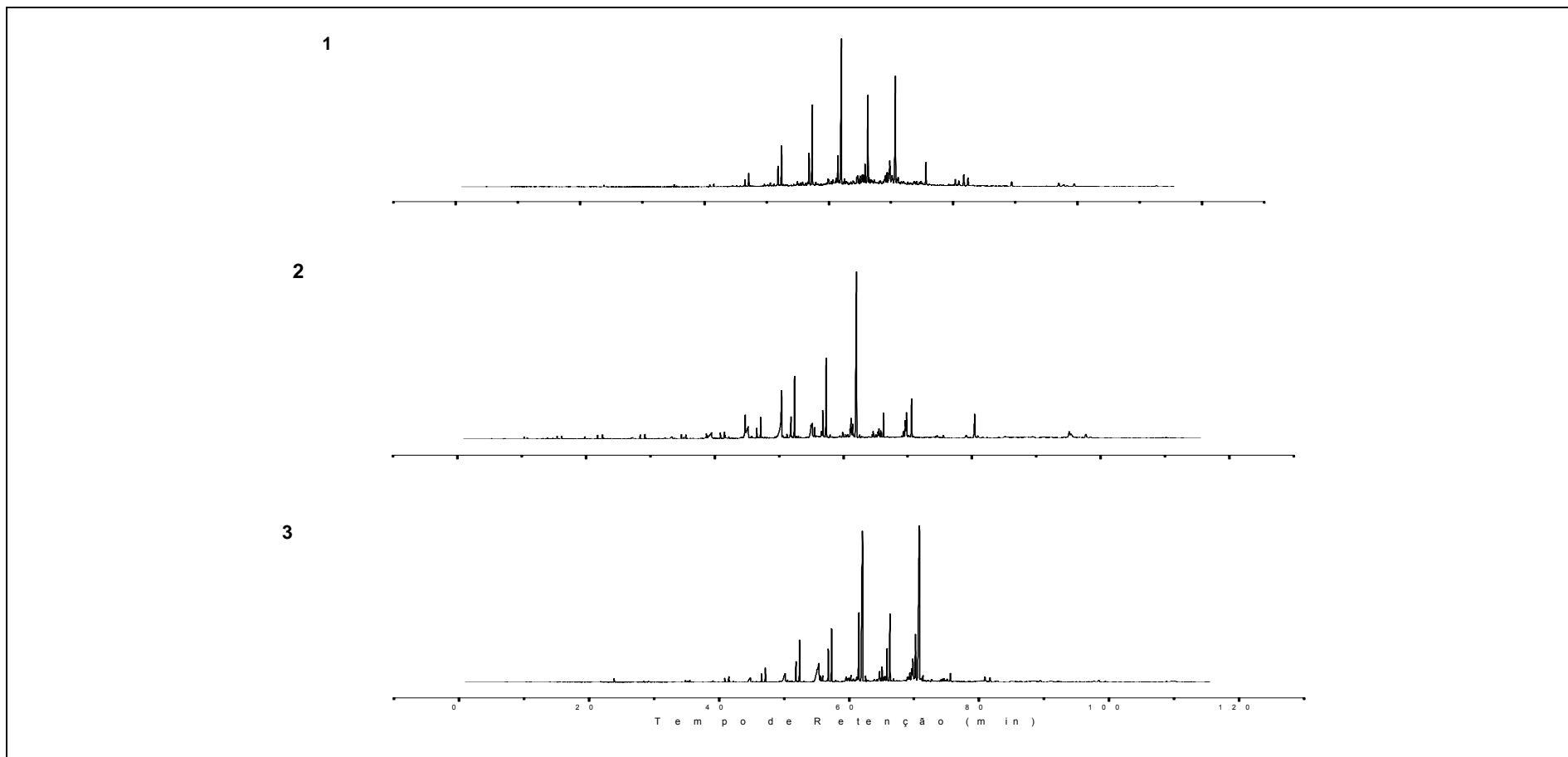


Figura 23 – Cromatogramas dos biocombustíveis. 1) Borra de Óleo de Soja; 2) Gordura de Frango; 3) Sebo de Boi.

Para identificar os produtos da pirólise, procedeu-se à análise de espectrometria de massas (GC-MS). A Tabela 4 mostra a identificação dos compostos presentes nas frações pesadas e seus respectivos tempos de retenção.

Dentre as classes de compostos formados estão hidrocarbonetos, principalmente os de cadeia longa, como alcanos, alcenos e compostos orgânicos oxigenados, como ésteres, ácidos carboxílicos, e alguns álcoois.

As três amostras apresentam grande quantidade de hidrocarbonetos, com estruturas químicas de cadeia variando de 10 a 20 carbonos, enquanto os ácidos graxos variam de 6 a 18 carbonos na cadeia, corroborando o que foi observado na análise por GC-FID. Entretanto, ressalta-se que apenas uma parcela dos picos dos cromatogramas pôde ser identificada, razão pela qual não se pode considerar a análise como quantitativa, ainda assim tendo sido de grande valia ao se correlacionar as informações com outros métodos de caracterização.

Tabela 4 - Resultados da espectrometria de massas.

Borra de Soja			Gordura de Frango			Sebo de Boi		
Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula	Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula	Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula
46	n-Dodec-1-eno	C ₁₂ H ₂₄	33.4	Ácido Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	40.9	Undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O
47.1	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	34.8	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	44.8	Ácido Octanóico (ácido caprílico)	C ₈ H ₁₆ O ₂
52.4	3-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	35.5	Decano	C ₁₀ H ₂₂	46.5	1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O
61.5	3-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	39.5	Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	47.1	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
62	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	45.2	Ácido Octanóico (ácido caprílico)	C ₈ H ₁₆ O ₂	50.2	Ácido Nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂
65.8	3-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	46.5	n-Dodec-1-eno	C ₁₂ H ₂₄	51.9	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆
66.3	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	47.1	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	52.4	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈
69.7	Heptadec-8-eno	C ₁₇ H ₃₄	50.4	Nonanonitrila	C ₉ H ₁₇ N	55.4	Ácido Decanóico (ácido cáprico)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
70.7	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	51.9	3-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	55.6	n-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂
81.7	n-Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	52.4	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	56.8	n-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
82.4	Hexadecanoato de Metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	55.1	Ácido Decanóico (ácido cáprico)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	57.3	3-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
89.4	n-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	57.3	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	57.9	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆
97	9,12-Octadecadienoato de metila (éster linoleico)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	61.2	9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	59.6	Ácido 9-Octadecenóico (ácido oleico)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
97.8	6-Octadecenoato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	62	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	60.2	2-Metil tetradecano	C ₁₅ H ₃₂
-	-	-	65.5	3-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	61.4	1-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂
-	-	-	65.8	3-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	62	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
-	-	-	66.3	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	64.7	7-Hexil-docosano	C ₂₈ H ₅₈
-	-	-	69.6	Heptadec-8-eno	C ₁₇ H ₃₄	65.1	3-Metil-pentadecano	C ₁₆ H ₃₄
-	-	-	69.8	9-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	65.8	3-Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀
-	-	-	70.6	n-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	66.3	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
-	-	-	80.4	Hexadecanonitrila (Palmitonitrila)	C ₁₆ H ₃₁ N	69.8	Heptadec-8-eno	C ₁₇ H ₃₄
-	-	-	-	-	-	70.2	3-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆
-	-	-	-	-	-	70.8	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀

A Figura 24 mostra os espectros normalizados de FTIR obtidos para o produto do craqueamento térmico dos três materiais.

Os modos vibracionais observados correspondem a estiramentos C-H olefínicos (acima de 3000 cm^{-1}), alifáticos ($2800\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$), C=C (1460 cm^{-1}) e C=O (1750 cm^{-1}). Esses modos vibracionais são observados para todas as três amostras, exceto para a borra de soja que praticamente não possui intensidade na banda em $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$, caracterizando possivelmente uma baixa concentração de compostos carbonilados, o que está totalmente de acordo com os resultados apresentados por cromatografia e espectrometria de massas, que sinalizam a inexistência de ácidos carboxílicos.

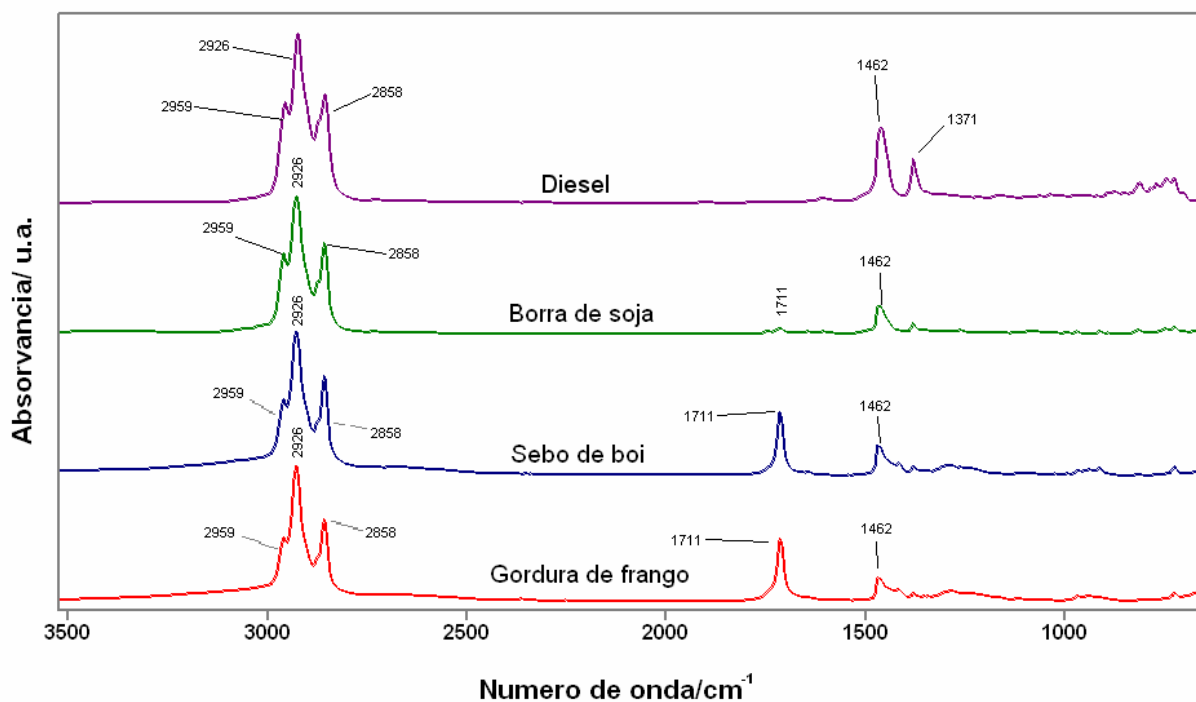


Figura 24 - Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise.

3.3 Propriedades dos combustíveis

As principais propriedades físico-químicas especificadas para o diesel de petróleo comercializado no Brasil foram determinadas para os bio-óleos das frações mais pesadas ($DT > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), obtidas pelo craqueamento térmico das três amostras de biomassa e seus resultados estão resumidos na Tabela 5, assim como os valores

especificados para o diesel mineral, a título de comparação. Os resultados denotam que os combustíveis derivados dos agro-resíduos apresentam valores perfeitamente dentro dos parâmetros analisados, comparando-se com os valores estabelecidos para o petrodiesel. Estes resultados evidenciam que as misturas preparadas por craqueamento atendem as especificações estudadas.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis.

Propriedade Físico-Química	Unidade	Amostra			Diesel de petróleo⁴⁹	Método de ensaio
		Sebo de boi	Borra de soja	Gordura de frango		
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	822	844	840	820-880	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt (mm ² /s)	4,83	3,02	4,93	2,0-5,0	ASTM D445
Destilação	Ponto inicial	87,9	52,6	87,6	†	ASTM D86
	50 %	272,7	275,3	265,3	245,0-310,0	
	85 %	307,7	302,8	341,7	370,0 (max)	
	Ponto final	323,1	313,2	343,7	†	
Resíduo de carbono	% massa	0,06	0,3	0,46	0,25	ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	1	1	2	1	ASTM D130
Índice de Cetano	-	63,03	53,07	50,57	45	ASTM D4737
Ponto de entupimento a frio	°C	-1,0	-15,0	1,0	0-12 [‡]	ASTM D6371
Índice de acidez	mgKOH/g	87,07	4,54	114,43	-	ASTM D664
Capacidade calorífica	cal/g (kJ/g)	10 841 (45,3)	11 037 (46,1)	10 365 (43,3)	10 000 (41,8)	ASTM D240

† A norma supracitada apenas determina que se anotem tais valores, não estabelecendo limites específicos.

‡ Os limites para essa propriedade variam conforme a região do território brasileiro e a época do ano.

Por exemplo, pode-se inferir que as amostras com maiores viscosidades – sebo e gordura de frango – apresentam maiores temperaturas de destilação, o que pode ser visto na Figura 25, evidenciando a presença de compostos de cadeias maiores.

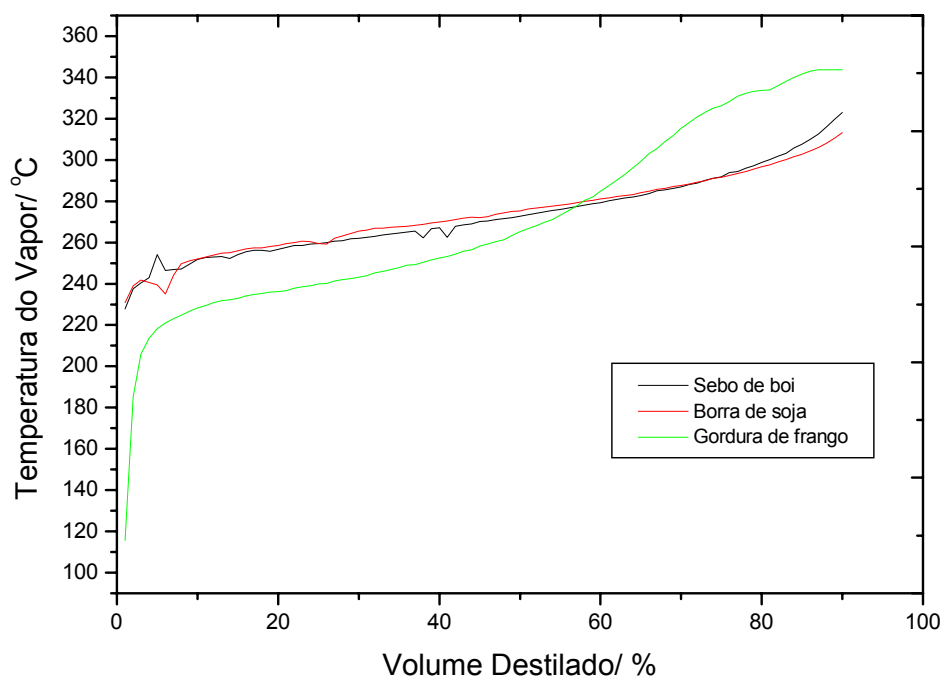


Figura 25 – Curvas de destilação dos bio-óleos.

Tal afirmação é corroborada pelos resultados do ponto de entupimento a frio. À medida que a viscosidade aumenta, as amostras passam a congelar sob temperaturas mais altas, que conforme explanado anteriormente está intimamente ligado à presença de compostos de cadeia longa e possíveis interações entre moléculas de ácidos carboxílicos.

As medidas caloríficas dos bio-óleos podem ser diretamente relacionadas com os resultados de GC-MS e FTIR, uma vez que o bio-óleo de borra de soja aparenta ser a amostra com mais hidrocarbonetos em sua composição, razão pela qual o combustível produzido a partir dessa matéria-prima denota possuir o maior poder de combustão.

Numa primeira análise, os fatos relatados acima confrontam-se com os

valores para o índice de cetano, pois o índice de cetano para o sebo bovino é maior do que o da borra. Porém, deve-se levar em conta que o índice de cetano é uma propriedade diretamente ligada a variáveis como densidade e temperatura de destilação e não necessariamente a quantidade de hidrocarbonetos, de modo que quanto menor a densidade e/ou mais alta a curva de destilação, maior será o índice de cetano. Portanto, a partir dessas variáveis, entende-se porque o bio-óleo de sebo de boi possui o maior índice de cetano, mas não respectivamente um maior poder calorífico.

Para os resultados do teste de resíduo de carbono poder-se-ia admitir que aquelas amostras com menor teor de triacilglicerídeos, ou maior teor de impurezas, como a gordura de frango e a borra, que possuem muita matéria orgânica, lipoproteínas e fosfatídeos levam a uma combustão incompleta, aumentando a quantidade de partículas de fuligem. A cor opaca dos bio-óleos das referidas matérias-primas é mais um indício desta hipótese. Outra explicação seria o fato dessa propriedade decorrer do grau de insaturação, levando a polimerizações, incorrendo em má combustão.

Quanto a acidez dos combustíveis, a Figura 26 dispõe as curvas das titulações para cada uma das amostras, caracterizando típicas curvas de titulação ácido fraco/base forte.

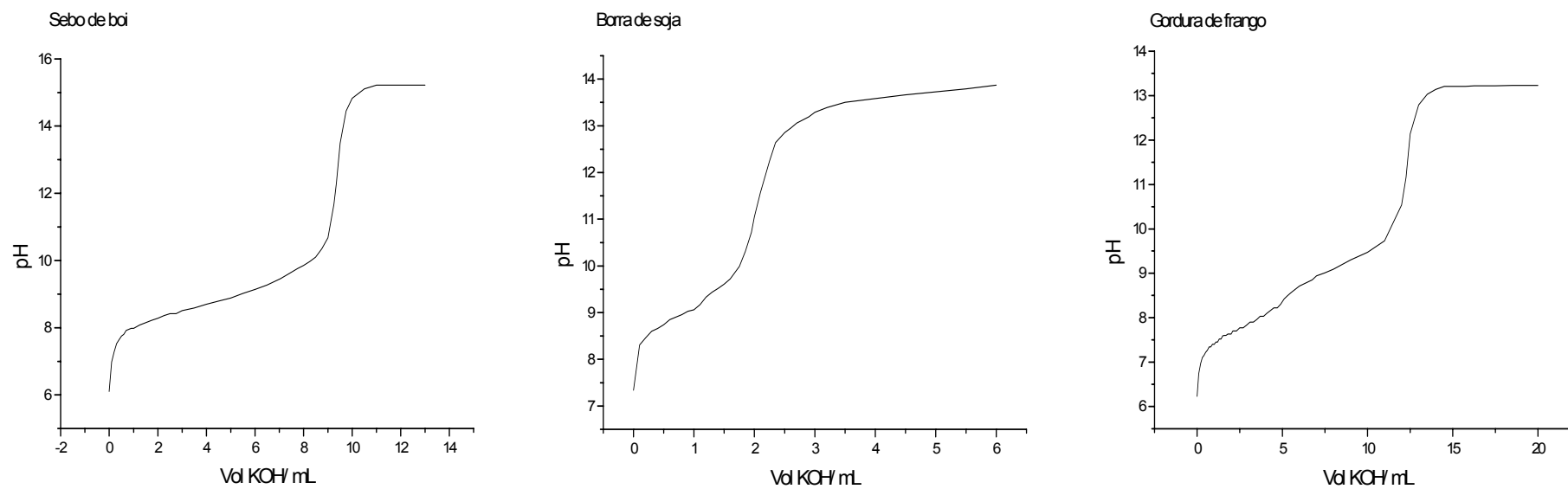


Figura 26 – Curvas de titulação dos bio-óleos.

Deve-se ressaltar que, embora a presença de ácidos carboxílicos eleve o índice de acidez, o teste de corrosão ao cobre das misturas, Figura 27, atende ao especificado pela legislação, o que é de se esperar se levado em conta que são ácidos com cadeias longas e baixas constantes de dissociação. Outra possibilidade é a utilização de catalisadores para diminuir tanto a acidez, bem como para diminuir a formação de parafinas que aumentam consideravelmente o ponto de entupimento, além de melhorar os rendimentos.



Figura 27 – Teste de corrosão ao cobre. A) Padrão ASTM de corrosão das placas de cobre; 1) borra de soja; 2) gordura de frango; 3) sebo de boi.

3.4 Ensaio catalítico

Esta etapa, como dito anteriormente, foi realizada após o estudo do craqueamento térmico ter apresentado resultados conclusivos. No tocante a acidez, tem-se que a borra de soja foi o material que forneceu o melhor combustível. Todavia, os rendimentos e demais propriedades do bio-óleo de sebo são relativamente superiores. Baseado nisso, testou-se a performance do craqueamento de sebo com alguns catalisadores.

As reações se completaram em aproximadamente 3 horas e meia, com temperaturas de reação variando entre 350 e 400 °C.

A Tabela 6 mostra os resultados dos parâmetros físico-químicos analisados nos biocombustíveis obtidos pelos craqueamentos térmico e catalítico.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis de sebo.

Propriedade Físico-Química	Unidade	Amostra				Diesel de petróleo⁴⁹	Método de ensaio
		Térmico	Zr/Al-400	Ti/Al-400	Fe		
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	834	829	855	887	820-880	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt (mm ² /s)	3,09	3,38	8,7	11,7	2,0-5,0	ASTM D445
Destilação	Ponto inicial	51,1	48,4	71,8	80,3	†	ASTM D86
	50%	265,9	275,5	331,4	324,4	245,0-310,0	
	85%	335,5	335,6	346,5	317,5	370,0 (max)	
	Ponto final	345,4	335,9	343,0	315,4	†	
Resíduo de carbono (max)	% massa	0,15	0,19	0,48	0,54	0,25	ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	1	1	1	1	1	ASTM D130
Índice de Cetano	-	48,43	58,74	43,66	41,8	45	ASTM D4737
Ponto de Fulgor	°C	82	68	108	55	38 (min)	ASTM D56
Índice de acidez	mgKOH/g	172,4	99,1	117,3	161,9	-	ASTM D664

† A norma supracitada apenas determina que se anotem tais valores, não estabelecendo limites específicos.

O biocombustível sintetizado na presença do catalisador Zr/Al-400 demonstrou ótima eficiência na redução do índice de acidez, além do ponto de fulgor suscitar a presença de compostos mais voláteis na amostra. Observa-se também um leve aumento na viscosidade, possivelmente aumentada por um alto teor de parafinas, o que por consequência elevou o índice de cetano. Os incrementos nos valores da destilação e do resíduo de carbono reforçam esta hipótese.

Para o caso do teste com o catalisador Ti/Al-400, este além de reduzir razoavelmente a acidez dos combustíveis, converteu os produtos em misturas com alto teor de parafinas, gerando resultados não conformes com a norma da ANP, com elevada densidade (que abaixou drasticamente o índice de cetano), altíssima viscosidade, alta formação de fuligem, e temperatura de volatilização muito alta, o que também contribui para o aumento da formação de depósitos no motor.

Infelizmente, a tentativa de utilizar um catalisador metálico de fácil separação do sistema reacional (Fe) foi infortuita no objetivo primário do teste que tinha como condição *sine qua non* reduzir a acidez dos craqueados. Entretanto, o que se observou foi uma redução pífia do índice de acidez e a conversão em uma mistura combustível sólida a temperatura ambiente com altíssimos níveis parafínicos, confirmando tentativas anteriores na literatura em que se tentou utilizar metais no estado de oxidação 0 e obtiveram-se os mesmos tipos de produtos³⁴.

Os espectros de FTIR normalizados com referência à banda C-H em 2920 cm^{-1} , mostrados na Figura 28, indicam que a acidez do produto realmente diminuiu com o uso do catalisador Zr/Al-400, o que pode ser observado pelo abaixamento da linha base na região compreendida entre 3.300 e 2.500 cm^{-1} no espectro do produto obtido com catalisador quando comparado ao espectro do produto obtido por craqueamento térmico. A absorção nesta região é típica da dimerização de ácidos carboxílicos via ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila.

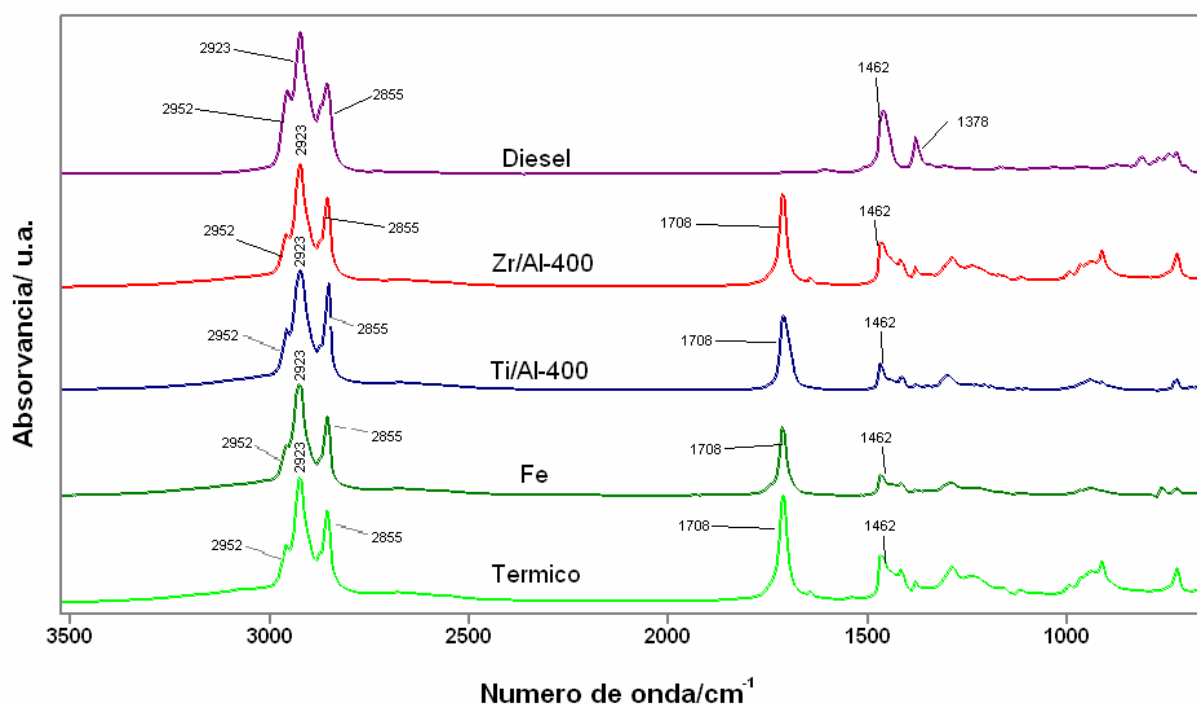


Figura 28 - Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise catalítica.

Percebe-se também uma grande diminuição da intensidade da banda em torno de 1708 cm^{-1} (referente ao estiramento C=O da carbonila) em relação à banda em 2920 cm^{-1} (referente ao estiramento C–H alifático), indicando também uma redução da quantidade de ácidos carboxílicos no produto obtido por craqueamento catalítico.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foi possível demonstrar que a utilização de resíduos agroindustriais derivados de óleos e gorduras, sejam elas animais ou vegetais, é perfeitamente viável para a produção de biocombustíveis. A geração de tais resíduos tem acarretado problemas tanto de ordem ambiental, como de ordem financeira para as indústrias do setor agrícola. Nesse sentido, mostrou-se que através do craqueamento térmico de derivados de triacilglicerídeos é possível obter combustíveis cujas propriedades físico-químicas atendam perfeitamente às especificações da ANP para o diesel de petróleo, sendo estes constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, fato atestado pelas diversas análises feitas em laboratório, sendo que a seletividade dos produtos obtidos pode ser ajustada pela adição de catalisadores, como já descrito na literatura e testados aqui neste trabalho com Zr/Al-400, Ti/Al-400 e Fe(s).

Comparados ao diesel de petróleo – e até mesmo ao próprio biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos produtos da rota de transesterificação) –, os biocombustíveis sintetizados demonstraram, em muitos dos ensaios, possuírem desempenhos superiores aos demais como no caso do índice de cetano, em que o sebo, a borra e a gordura de frango apresentaram valores de 63, 53 e 50, respectivamente, quando comparados ao valor mínimo de 45 especificado para o petrodiesel⁴⁹. Os bio-óleos produzidos apresentaram, ainda, outras diversas características químicas apropriadas como a ausência de compostos de enxofre e compostos aromáticos, bom poder de combustão, acidez de apenas 5 mgKOH/g para o bio-óleo de borra de soja.

Os testes catalíticos realizados durante o craqueamento do sebo bovino revelaram o catalisador Zr/Al-400 como um ótimo agente na diminuição da acidez do bio-óleo de sebo, única propriedade indesejável deste combustível, reduzindo em 57 % o valor daquela propriedade.

No tocante aos rendimentos do processo, a formação de produtos com faixas de destilação menores que 200 °C não inviabiliza o mesmo, pois estas poderiam ser utilizadas para retroalimentar o reator de craqueamento *in loco*, reduzindo a demanda de energia e aumentando o balanço energético do processo. Outrossim, reitera-se que os rendimentos satisfatórios obtidos na produção dos bio-óleos podem

ser aumentados, bem como suas propriedades melhoradas, caso façam-se uso de catalisadores durante o processo de craqueamento térmico, como o caso da Zr/Al-400.

PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados neste trabalho encorajam a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para obtenção de combustíveis renováveis. Comparada com a pesquisa de insumos petroquímicos, poucos esforços da comunidade mundial vêm sendo dados para a oleoquímica. Todavia, a iminência do esgotamento das reservas mundiais de petróleo e a crescente consciência do impacto ambiental do uso desta matéria-prima fóssil certamente estão impulsionando a pesquisa e uso de óleos, gorduras e seus derivados na obtenção de combustíveis alternativos. Portanto, neste contexto, essa pesquisa poderá contribuir para o desenvolvimento de novas fontes e processos para a obtenção de combustíveis alternativos e renováveis.

Ressalta-se, ainda, que aquelas misturas combustíveis que durante os testes catalíticos não tiveram suas propriedades melhoradas, podem não ser utilizadas diretamente em motores diesel como único tipo de combustível, todavia podem certamente ser misturadas ao óleo diesel de forma que os valores médios das propriedades atendam às especificações.

Sabe-se que a utilização de óleos e gorduras para fabricação do bio-óleo por pirólise não eliminará totalmente a dependência de diesel mineral em grandes metrópoles, contudo a produção desses combustíveis para suprimento de comunidades isoladas, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia tem sido o foco de nossas pesquisas, de forma que no futuro esses biocombustíveis possam substituir o diesel de petróleo, tornando-os auto-suficientes energeticamente, causando um aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais que preservem a biodiversidade, pois a aquisição de matérias-primas tais como gorduras residuais implicam uma não-necessidade do aumento de área para plantio, sendo essa uma das grandes críticas ao caso de culturas de oleaginosas para produção de biocombustíveis em

detrimento do cultivo de alimentos, por exemplo.

Mais uma vez, os bio-óleos de sebo de boi, gordura de frango e borra de soja revelaram estas matérias-primas como ideais para este fim, principalmente os combustíveis feitos a partir de sebo ou de borra de soja, já que cada boi abatido rende em média 15 quilos de sebo aproveitável e dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) relatam o abate de aproximadamente 23 milhões de cabeças no ano passado. Associando-se um baixo custo das matérias-primas ao alto custo que essas comunidades pagam pelo litro do diesel de petróleo, acredita-se que é possível adaptar esta tecnologia para a produção de biocombustíveis em diferentes regiões do país.

É nesse sentido que tais materiais tornam-se úteis na produção de combustíveis alternativos. Além de desonerarem significativamente as fábricas, reduzindo o impacto ambiental e os custos com sua disposição, representam excelentes fontes renováveis e em muitos casos sem qualquer valor agregado, de modo que tornariam o custo de produção de biocombustíveis, em especial via pirólise, praticamente auto-sustentado.

Desta forma, sua produção em comunidades isoladas contribuiria de diversas formas: retirando passivo ambiental das indústrias, reduzindo a emissão de gases poluentes causadores do efeito estufa (GEE), contribuindo para diminuir a dependência que essas comunidades têm dos combustíveis vindos dos grandes centros urbanos, além de serem ecologicamente interessantes, pois o gás carbônico liberado na combustão faz parte do ciclo curto do carbono, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera de CO₂ vindo de combustíveis fósseis.

Referências

1. Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A.; *Process Biochem.* **2001**, *37*, 65.
2. Muniyappa, P.R.; Brammer, S.C.; Nouredдини, H.; *Bioresource Technol.* **1996**, *56*, 19.
3. Suarez, P. A. Z. em: Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, 2005.
4. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Química Nova*, aceito para publicação.
5. Brasil, Lei N° 11097; 2005.
6. Pousa, G.P.A.G.; Santos, A.L.F.; Suarez, P.A.Z. *Energy Policy*, aceito para publicação.
7. Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela: São Paulo, 1998.
8. <http://www.lipidlibrary.co.uk>, acessado em maio de 2007.
9. Szpiz, R. R.; Jablonka, F. H.; Pereira, D. A.; Hartman, L.; Boletim de Pesquisa N° 008, Embrapa – Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar: Rio de Janeiro, 1984.
10. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 29.
11. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial: Brasília, 1985.
12. Overeem, A., Buisman, G. J. H.; Derksen, J. T. P.; Cuperus, F. P.; Molhoek, L.; Grisnich, W.; Goemans, C.; *Industrial Crops and Products* **1999**, *10*, 157.
13. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1207
14. Ming, C. C; *Dissertação de mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
15. O'Brien, R. D.; Farr, W. E.; Wan, P. J.; *Introduction to Fats and Oils Technology*, 2ª ed., AOCS Press, 2000.
16. ABIQUIM, *Relatório do SDI*, 2006.
17. Mellde, R. W.; Maasing, I. M.; Johansson, T. B. *Annu. Rev. Energy* **1989**, *14*, 425.
18. Jones, S.; Peterson, C. L. *Using Unmodified Vegetable Oils as Diesel Fuel Extender - A Literature Review*.
19. Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technol.* **1999**, *70*, 15.
20. Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R.; *Catal. Today* **1989**, *5*, 533.
21. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. *Química Nova* **2000**, *23*, 531.
22. Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
23. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2003**, *44*, 2093
24. Schwab, A. W.; Dykstra, G.; Selke, E.; Sorenson, S.; Pryde, E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
25. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A.; *J. Agr. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
26. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 153.
27. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.

28. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels*, **1996**, *10*, 1150.
29. Bakhshi, N. N.; Prasad, Y. S.; Mathews, J. F.; Eager, R. L.; *Can. J. Chem. Eng.* **1986**, *64*, 278
30. Suarez, P. A. Z.; Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 989.
31. Dalai, A. K.; Adebajo, A. O.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1735.
32. Vonghia, E; Boocock, D.G.B.; Konar, S.K.; Leung, A. *Energy and Fuels*. **1995**, *9*, 1090.
33. Klopogge, J.T.; Duong, L.V.; Frost, R.L. *Environmental Geology*. **2005**, *47*, 967.
34. Otto, R.B. *Boletim do Instituto de Óleos*. **1945**, *3*.
35. Charusiri, W.; Vitidsant, T. *Energy and Fuels*. **2005**, *19*, 1783.
36. Adjaye, J.D.; Bakhshi, N.N. *Fuel Processing Technology*. **1995**, *45*, 161.
37. Silverstein, W. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. State University of New York. 6ª ed. LTC, **1998**.
38. ASTM D 130 - Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test. *American Standard Testing Methods*. **2000**.
39. Stocker, M. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *82*, 257.
40. Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. *J. Chromat.* **2005**, *1100*, 218.
41. Katikaneni, S. P. R.; Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 599.
42. Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; Mao, V.; Liu, J. *Fuel* **1994**, *5*, 642.
43. Macêdo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Braz. Chem. Soc.*, aceite para publicação.
44. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, John Willey & Sons: New York, 1992.
45. Santos, A. L. F.; Quirino, R. L.; Ribeiro, R. A. M.; Martins, D. U.; Iha, O. K.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; submetido.
46. Ooi, Y.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. *Energy and Fuels* **2005**, *3*, 736.
47. <http://www.petrobras.com.br/tecnologia>, acessado em maio de 2007.
48. Suarez, P. A. Z.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; *PI BR 0.204.019-0*, **2002**.
49. BRASIL, Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2006, Portaria nº 15.
50. Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006.

Anexos

- Trabalhos Publicados -

Bio-óleo obtido pela pirólise de fontes animais e vegetais

Rafael A. M. Ribeiro¹ (IC), André L. F. dos Santos¹ (IC), Rafael L. Quirino¹ (PG), Joel C. Rubim (PQ), Paulo A. Z. Suarez^{1*} (PQ).

1. Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, 70919-970. *psuarez@unb.br

Palavras Chave: biocombustíveis, biomassa, craqueamento.

Introdução

Devido a razões econômicas, sociais e ecológicas, vários estudos foram feitos com o propósito de se obter fontes alternativas de combustíveis (1). A pirólise de diferentes triglicerídeos foi usada em vários países, e tem se mostrado um meio simples e eficaz para a obtenção de combustíveis (2). Neste trabalho, é reportado o estudo da pirólise de quatro amostras de compostos derivados de ácidos graxos livres, sendo na sua maioria subprodutos agroindustriais com baixo ou nenhum valor agregado, na ausência de catalisador. O produto obtido foi separado por destilação fracionada, sendo isoladas misturas com faixas de destilação (DT) semelhantes a do diesel. Estas frações foram caracterizadas por FTIR, GC e as principais características físico-químicas especificadas pela Portaria ANP 310 de 2001 para o diesel de petróleo.

Resultados e Discussão

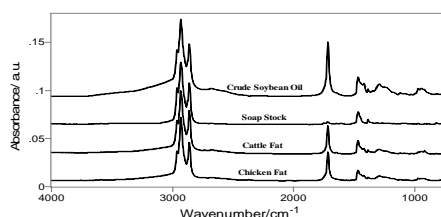
O processo de craqueamento térmico apresentou rendimentos de até 60 % na fração semelhante ao diesel (DT>200°C). A caracterização dos produtos líquidos mostra a formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. A figura 1 mostra os espectros de FTIR normalizados pela intensidade da banda em 2930 cm⁻¹, obtidos para o produto de craqueamento das quatro amostras de biomassa. Os modos vibracionais observados correspondem a estiramentos C-H olefínicos, alifáticos, C=C e C=O. A Tabela 1 mostra os valores especificados na Portaria ANP 310 de 2001 para o diesel de petróleo e os resultados obtidos para os diferentes combustíveis preparados por craqueamento. Estes resultados evidenciam que as misturas preparadas por craqueamento atendem as especificações

Tabela 1. Propriedades dos combustíveis obtidos.

Propriedade Físico-Química	Unidade	Amostra				Diesel de petróleo	Método de ensaio
		Óleo de soja bruto	Sebo de boi	Borra de óleo de soja	Gordura de frango		
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	865	822	844	840	820-880	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	5,18	4,83	3,02	4,93	2,5-5,5	ASTM D445
Destilação	Ponto inicial	79,8	87,9	52,6	87,6	Tomar nota	ASTM D86
	50%	282,1	272,7	275,3	265,3	245,0-310,0	
	85%	341,5	307,7	302,8	341,7	370,0 (Max)	
	Ponto final	350,9	323,1	313,2	343,7	Tomar nota	
Resíduo de carbono	%massa	1,5	0,6	3,0	4,6	1,0	ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	1b	1a	1a	2a	1a	ASTM D130
Índice de Cetano	-	57,72	45,33	50,40	50,07	45	ASTM D976
Ponto de entupimento a frio	°C	19,0	-1,0	-15,0	1,0	-	ASTM D6371
Índice de acidez	mgKOH/g	150,86	87,07	4,54	114,43	-	ASTM D664
Capacidade calorífica	cal/g	10 060	10 841	11 037	10 365	10 000	ASTM D4809

estudadas. Deve-se ressaltar que, embora a presença de ácidos carboxílicos eleve o índice de acidez, o teste de corrosão ao cobre das misturas atende ao especificado pela legislação, o que é de se esperar se levado em conta que são ácidos com cadeias longas e baixas constantes de dissociação.

Figura 1. Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise.



Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho encorajam a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para obtenção de combustíveis renováveis. As análises dos produtos obtidos confirmam a presença de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, que possuem propriedades físico-químicas que atendem as especificações da ANP para o diesel de petróleo.

Agradecimentos

Ao Ministério do Desenvolvimento Agrário, Fundação Banco do Brasil, CNPq-CTNERG, FINEP-CTNERG pelo apoio financeiro e CNPq pelas bolsas concedidas e àqueles que têm nos incentivado.

¹ Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C. e Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.

² Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Mundim, K. C.; Rassi, F. C.; Cardoso, E. C. V.; Carvalho, D.A.; Ribeiro, E. B.; Soares, V. C. D. e Lima, D. G.C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2004**, *71*, 987.



Estudo termo-catalítico do craqueamento do sebo bovino.

Juliana P. Rodrigues¹, André L. F. Santos¹, Flávia C. C. Oliveira¹, Christian R. R. Brandão¹, Hugo de F. Ramalho¹, Martha B. Ramos¹, Osvaldo K. Iha¹, Rogério de S. Martins¹, Joel C. Rubim¹, Paulo A. Z. Suarez^{1*}.

1- Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70910-970 Brasília – Distrito Federal, Brasil.

**psuarez@unb.br*

Resumo - Abstract

Considerando a matriz energética brasileira, percebe-se que o Brasil possui um grande potencial para a produção de energia derivada de biomassa. A crise do petróleo, que vem se agravando nas últimas 3 décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental tem levado o mundo a uma busca por fontes alternativas de energia.

O craqueamento de óleos vegetais, uma reação que modifica as propriedades do óleo vegetal e é amplamente estudada, consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. A ausência de catalisador permite a presença de compostos oxigenados indesejáveis no produto, aumentando ligeiramente a acidez deste. Este trabalho estuda a pirólise de uma gordura residual (sebo bovino) e os efeitos da presença de um catalisador.

Considering the huge potential Brazil has for energy supply especially when it concerns to the usage of biomass, the continuous petroleum crisis plus an increase for fuel supply have put Brazil on a major role on search for alternative energy resources.

In addition to other forms of vegetable oils and fats' transformation in order to obtain fuels more similar to petroleum's, pyrolysis gives products much more alike hydrocarbons than the largely known Biodiesel reaction with the disadvantage that products may show the presence of oxygenated compounds when carried out in absence of a catalyst. This work, thus, focuses on the pyrolysis of beef tallow and the effects when reaction is run over a catalyst.

Palavras-Chave: Biocombustíveis, catálise, pirólise, energia, oleoquímica.

**CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE BIOMASSA DERIVADA
DE FONTES ANIMAIS E VEGETAIS - UTILIZAÇÃO DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

TECNOLOGIA DE ENERGIA

MESTRADO

**ANDRE LUIZ FERREIRA DOS SANTOS, UNIVERSIDADE
DE BRASÍLIA - UNB**

**RAFAEL ABDALA MENDONÇA RIBEIRO, RAFAEL
LOPES QUIRINO, DANILO HUMBERTO MARTINS,
OSVALDO KOJIRO IHA**

**PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ, UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA - UNB**

A geração de resíduos representa problemas tanto de ordem ambiental, como financeira para as indústrias do setor agrícola. Nesse sentido, este trabalho mostra que através do craqueamento térmico de resíduos derivados de óleos e gorduras é possível obter biocombustíveis cujas propriedades físico-químicas atendem às especificações da ANP para o diesel de petróleo.

Nosso trabalho consistiu no estudo do craqueamento na ausência de catalisador para obtenção de combustíveis líquidos a partir de subprodutos agroindustriais com baixo ou nenhum valor agregado: a borra de óleo de soja (subproduto da etapa industrial de neutralização do óleo); a gordura de frango (subproduto da indústria do frango, consistindo das vísceras, penas e partes não comestíveis do animal); e o sebo de boi (também subproduto e gordura não comestível de bovinos).

O objetivo principal deste trabalho é a pesquisa de novas fontes alternativas e sustentáveis, juntamente com o desenvolvimento de processos para craqueamento de triglicerídeos para a obtenção de biocombustíveis que possam no futuro abastecer pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia, de forma a substituir o diesel de petróleo, para torná-los auto-suficientes energeticamente.

palavras-chave: biocombustíveis, bio-óleo, craqueamento.

Contribuições do LMC-UnB para a Pesquisa em Biocombustíveis 2: Desenvolvimento de Processos Termo-Catalíticos para o Craqueamento de Óleos e Gorduras

Ribeiro, E. B. (PG)^a; Quirino, R. L. (PG)^a; Rodrigues, J. P. (PG)^a; Lavich, R. R. (PG)^a; Iha, O. K. (IC)^a; Aguiar, G. H. M. (IC)^a; Tavares, A. P. (IC)^a; Lima, D. G. (IC)^a; dos Santos, A. L. F. (IC)^a; Ribeiro, R. A. M. (IC)^a; Soares, V. C. D. (IC)^a, Cardoso, É. C. V. (IC)^a; Rassi, F. C. (IC)^a; Peres, A. C. (IC)^a; Carvalho^b, D. A. (TQ); Santos, A. C. S. F. (PQ)^a; Rubim, J. C. (PQ)^a; Suarez, P. A.Z. (PQ)^{a,*}.

a) Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970, Brasília-DF, Brasil, *autor para correspondência: psuarez@unb.br.

b) CEPAT-ANP, Brasília-DF, Brazil.

1 Introdução

Devido a razões econômicas, sociais e ecológicas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de obtenção de fontes alternativas de combustíveis. Dentre as diversas opções, o craqueamento ou pirólise de matérias-primas derivadas de ácidos graxos parece ser um método simples e eficiente para a produção de biocombustíveis (Ma, 1999). Este processo foi muito estudado no início do século vinte, chegando a ser usado para o suprimento de combustíveis líquidos durante a década de 1940 na China (Chang, 1947), sendo inclusive publicado um artigo de revisão no Brasil ainda na década de 1940 (Otto, 1945), onde são abordadas diversas pesquisas realizadas entre as 1^a e 2^a Guerras Mundiais. A partir de então, numerosos estudos sobre a pirólise térmica (Alencar, 1983; Fortes, 1994; Fortes, 1999; Idem, 1996; Schwab, 1988) e catalítica (Costa, 1998; Prasad, 1986; Katikaneni, 1998) têm aparecido. A caracterização dos produtos gasosos e líquidos indicou a presença de parafinas e olefinas lineares e cíclicas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, sendo notado que esta composição é alterada pela presença de catalisadores heterogêneos. Deve-se notar que os ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas são subprodutos do craqueamento proveniente das clivagens da parte glicerídica dos triglicerídeos, sendo que o tamanho e o grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono do triglicerídeo e de reações consecutivas dos produtos formados. O mecanismo reacional foi inicialmente proposto por (Chang, 1947) e confirmado, mais recentemente, por Gusmão (Gusmão, 1989). Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Os cetenos e a acroleína são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência ocorre a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos, que pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação, tendo-se, no primeiro caso, a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, e no segundo, a de CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações.

No caso do óleo de soja, o craqueamento direto em um aparelho de destilação levou à formação de uma mistura com índices de cetano entre 37,9 e 43 e viscosidade em 10,2 cSt a 38 °C (Schwab, 1988). É válido mencionar que, apesar da mistura conter aproximadamente 10 % em massa de ácido carboxílico (índice de acidez de 132), o combustível líquido obtido está dentro dos padrões de corrosão do cobre (Schwab, 1988). Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triacilglicerídeos, visando essencialmente eliminar os oxigenados, diferentes estratégias vêm sendo adotadas, principalmente o uso de catalisadores heterogêneos. Foi observado que a presença de zeólitas favorece a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleos, mas foi também observado que são favorecidas reações consecutivas de craqueamento das cadeias alifáticas, produzindo produtos de menor ponto de ebulição, notadamente na faixa da gasolina e aromáticos