

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA DESOXIGENAÇÃO DO PRODUTO DE CRAQUEAMENTO
CATALÍTICO DE ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*) NA PRESENÇA
DE DIVERSOS CATALISADORES**

ERIC BORGES RIBEIRO
BACHAREL EM QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

BRASÍLIA
2006

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo exemplo de trabalho e pelas palavras de apoio e incentivo.

A todos os meus familiares, minha namorada e meus amigos que sempre valorizaram meu trabalho.

Aos colegas que me ajudaram diretamente no trabalho – Leila, Fernando, Rafael, Guilherme, Betânia, Ana Cláudia, Alexandre, Elaine, Jocilene e Aline – em análises, experimentos, sínteses e estudos em tantas ocasiões que precisei de apoio.

A todos os meus colegas do Lapren e do LMC que participaram de alguma forma para que esse trabalho fosse realidade.

Ao Prof. Dr. Paulo Suarez que me orientou, não só na pós-graduação, mas em praticamente toda a minha trajetória na ciência até aqui.

Ao Instituto de Química e aos membros da Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química da UnB, pela oportunidade dada a mim para realizar este trabalho.

À Fundação Banco do Brasil por financiar meus estudos.

A Deus pela saúde, paz e disposição presenteada a mim para poder realizar este trabalho.

RESUMO

O craqueamento puramente térmico do óleo de mamona produz uma mistura de compostos com propriedades combustíveis insatisfatórias, como alto índice de acidez, alta viscosidade e baixo índice de cetano. Esta baixa qualidade do produto está relacionada com o alto teor de produtos oxigenados na composição do produto obtido.

Este trabalho teve como objetivo melhorar as propriedades físico-químicas do produto de craqueamento (pirólise) do óleo de mamona pela presença de diversos catalisadores.

São apresentadas as propriedades físico-químicas do craqueado do óleo de mamona na presença de sílica pura e dopada com óxido de titânio(IV), alumina pura e dopada com óxidos de zinco(II), estanho(II), titânio(IV) e zircônio(IV). Todos os catalisadores testados apresentaram atividade na desoxigenação, sendo os melhores resultados alcançados com alumina pura e dopada.

Palavras-chave: Craqueamento, óleo de mamona, pirólise, catálise, desoxigenação, biodiesel.

ABSTRACT

The purely thermal cracking of castor oil produces a mixture of compounds with unsatisfactory fuel properties, as high viscosity, high acid value and low cetane index. This low quality is associated with high value of oxygenated products in obtained product composition.

The aim of this work was to improve the physical-chemical properties of cracking product (pyrolysis) of castor oil using different catalysts, such as silica and silica doped with titanium(IV) oxide, and alumina and alumina doped with zinc(II), tin(II), titanium(IV) and zirconium (IV) oxides. The study of the physical-chemical properties of the castor oil cracking products showed that all these catalysts have activity in the deoxygenation, being the better results reached using pure and doped alumina.

Keywords: Cracking, castor oil, pyrolysis, catalysis, deoxygenation, biodiesel.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
1. Introdução e objetivos	1
2. Revisão bibliográfica	5
2.1 Óleos vegetais	5
2.1.1 Características físico-químicas dos óleos vegetais	6
2.2 Óleo de mamona	7
2.2.1 Composição química do óleo de mamona	9
2.3 Craqueamento (pirólise)	10
2.3.1 Efeito da temperatura em craqueamento	11
2.3.2 Aparatos experimentais	14
2.4. Catalisadores	18
3. Experimental	22
3.1 Materiais e métodos	22
3.1.1 Óleo vegetal	22
3.1.2 Catalisadores	22
3.1.3 Reagentes de análises	22
3.2 Reação de craqueamento	22
3.3 Análises	23
3.3.1 Índice de acidez	23
3.3.2 Densidade	23
3.3.3 Viscosidade cinemática	24
3.3.4 Destilações	24
3.3.5 Índice de cetano	24
3.3.6 Espectroscopia de infravermelho	25
3.3.7 Cromatografia gasosa	26
4. Resultados e discussões	27
4.1 Craqueamentos	27
4.2 Espectroscopia no infravermelho	28

4.3 Cromatografia	37
4.4 Propriedades físico-químicas dos produtos	39
5. Conclusão	43
6. Referências Bibliográficas	44
7. Anexo	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Viscosidade cinemática de óleos vegetais a 40 °C

Tabela 2 – Relação de massas de craqueado, água e resíduos entre cada catalisador utilizado

Tabela 3 – Tempos de retenção (RT), intensidades, teores e identificação dos picos analisados no craqueado térmico do óleo de mamona

Tabela 4 – Relação entre teor de compostos oxigenados e hidrocarbonetos que puderam ser identificados em cada amostra

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas obtidas das amostras de craqueado térmico e catalítico

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Reação de craqueamento (i) e transesterificação (ii)
- Figura 2.** Estruturas de ácidos graxos presente em óleos vegetais
- Figura 3** – Estrutura química do ácido ricinoleico
- Figura 4** - Degradação do triglicerídeo formando ácido carboxílico, 2-propenal e cetenos
- Figura 5** - Proposta mecanística da beta-eliminação. Formação dos produtos observados na Figura 2, quando acontece repetidamente no mesmo triglicerídeo
- Figura 6** - Proposta mecanística da transferência do hidrogênio gama em craqueamento
- Figura 7** - Representação esquemática do processo de descarbonilação
- Figura 8** - Representação esquemática do processo de descarboxilação
- Figura 9** - Reator em aço inox para craqueamento catalítico contínuo
- Figura 10** - Reator para craqueamento em batelada com catalisador em leito fixo
- Figura 11** - Reator para craqueamento em batelada com catalisador em contato direto
- Figura 12** - Outro exemplo de reator em batelada para craqueamento
- Figura 13** - Superfície de um catalisador iônico, evidenciando um sítio vacante e a ocupação de outro com H^+
- Figura 14** - Superfície de um catalisador covalente, por exemplo SiO_2 , evidenciando sua acidez pela presença de hidrogênio ácido
- Figura 15** - Superfície de catalisadores dopados com outros metais com maior estado de oxidação (M^+), por exemplo TiO_2 em alumina
- Figura 16** - Comparação entre os espectros obtidos do óleo de mamona e soja, mostrando uma das evidências da presença do grupo hidroxila na mamona pela absorvância de 3700 a 2500 cm^{-1}
- Figura 17** - Comparação entre as misturas de ácidos presentes nos óleos de soja e mamona
- Figura 18** - Espectro de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona

Figura 19 - Espectros de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona, na presença de catalisadores de sílica pura e dopada com óxido de titânio(IV) em diferentes proporções

Figura 20 - Espectros de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona, na presença de catalisadores de alumina dopada com outros óxidos metálicos

Figura 21 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento térmico

Figura 22 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (25:1)

Figura 23 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de SiO_2

Figura 24 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (4:1)

Figura 25 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de estanho(II).

Figura 26 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxidos de zinco(II) e estanho(II).

Figura 27 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de titânio(IV).

Figura 28 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina

Figura 29 - Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de zircônio(IV).

1 – Introdução e Objetivos

A busca de métodos e técnicas para a produção de energia e a escassez de fontes de materiais não renováveis para este fim resumem um dos principais desafios hoje estabelecidos pelas diversas áreas da ciência e tecnologia^{1,2}, acionando grupos de pesquisa nas ciências puras e aplicadas a fim de encontrar soluções que satisfaçam as situações socioeconômicas atuais. Em virtude disso, a atenção das comunidades científicas cada vez mais se volta para o uso energético dos recursos naturais renováveis até então esquecidos – como os vegetais. Diante disso, percebe-se que trabalhos que se dedicam a estudar e melhorar o aproveitamento da imensa riqueza vegetal disponível em diversas regiões do planeta é de grande importância, não só pelo ponto de vista econômico como também pelo ponto de vista ambiental^{1,2}.

Processos químicos de produção geralmente estão suscetíveis a utilização de materiais que melhorem o desempenho das mesmas e/ou viabilizem novas rotas produtivas. A este tipo de idéias e ao estudo dedicado ao processamento de biomassa é dada hoje muita relevância no sentido de aumentar o leque de aproveitamento energético disponível por diversos recursos naturais de acordo com cada região do planeta¹⁻⁵. A idéia do uso de óleos vegetais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. Neste sentido, cabe salientar que Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e o óleo de amendoim⁵. No entanto, a alta disponibilidade e baixo custo do petróleo nessa época o consagraram como principal fonte de combustíveis líquidos. Apesar de não haver preocupações ambientais internacionais ao longo das primeiras décadas do último século quanto ao uso de biomassa para fins energéticos (como hoje é evidente), há registros do uso de óleos vegetais como combustíveis nestas épocas¹⁵. Trabalhos citados nesse artigo dão informações quanto ao aproveitamento de óleos vegetais como combustíveis em alguns momentos, por exemplo, no Brasil. O uso de óleos vegetais também cresceu em outros países, e o que se vê hoje são produtores desses combustíveis como resultado de pesquisa e desenvolvimento tecnológico que já era aprimorado há tempos atrás.

Atualmente no Brasil, vê-se o incentivo do governo quanto a implementação do óleo de mamona na conversão do mesmo em combustível (biodiesel), que caracteriza a tendência existente hoje no aproveitamento de recursos naturais.

Desde tempos atrás, estudos para aproveitamento de óleos vegetais foram direcionados seguindo três diferentes estratégias: (a) o seu uso direto em motores^{5,6}; (b) a sua transesterificação⁷ e (c) o seu craqueamento (ou pirólise)⁸. Na China, o aproveitamento do óleo de tungue⁹ se deu no século passado, década de 1940, no sentido de submeter o óleo ao craqueamento e utilizá-lo como combustível. O óleo de canola tem sido amplamente explorado¹⁰ como matéria-prima para o craqueamento e transesterificação na Europa, como também diversas outras fontes oleaginosas em outros países¹¹. A Figura 1 esclarece a diferença entre o processo de craqueamento e transesterificação, a fim de diferenciá-los de acordo com as estruturas presentes em seus produtos e o princípio de cada reação.

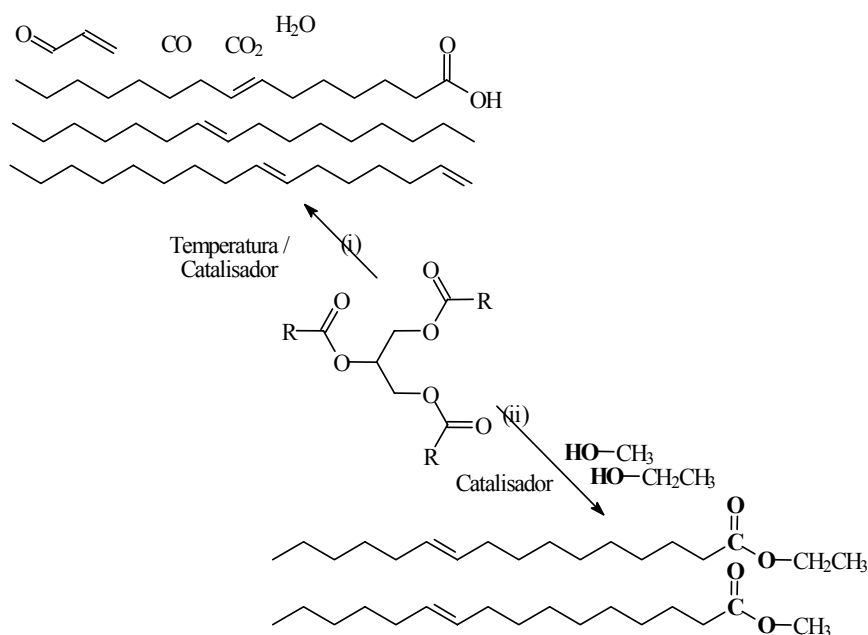


Figura 1. Reação de craqueamento (i) e transesterificação (ii), mostrando que os processos e os produtos dos dois são diferentes.

O processo de pirólise ou craqueamento se mostra como uma forma de converter óleo vegetal em uma mistura combustível quando este é submetido a

uma temperatura suficiente para que suas moléculas sofram a quebra de suas ligações. Em sistemas de craqueamento puramente térmico, os produtos obtidos são formados de hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos, água, monóxido e dióxido de carbono¹². Dependendo dos sistemas de aquecimento^{12,13}, 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) que conferem propriedades específicas ao produto como altas acidez total e viscosidade. Vale lembrar que o teor de ácidos do craqueado final depende também da composição química do óleo em questão, pois cada fonte de óleo vegetal apresenta uma composição distinta, que quando submetidos ao aquecimento, resultarão em produtos distintos¹. Outros fatores determinantes no aumento da acidez são a faixa de temperatura de trabalho¹³ e a presença de catalisadores^{10, 14-17}. A viscosidade é aumentada pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da mistura. 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 metálicos¹⁸ e à sua dificuldade de fluidez. O uso de catalisadores em processos de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais 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 catalisador¹⁰. O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores físico-químicos ligados aos materiais usados como catalisadores contribuem para a seletividade verificada após análises químicas dos produtos de craqueamento¹². 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. Diversos estudos mostram como a qualidade de combustíveis fósseis é atualmente melhorada devido à ação de catalisadores³⁷. Para isso, deve haver dedicação no sentido de experimentações de novos

materiais com propriedades catalíticas que sejam próprios para cada matéria prima estudada.

Recentemente foi mostrado que o craqueamento de óleos vegetais seguido da destilação fracionada do produto pode levar a um biocombustível que atende as especificações do óleo diesel no Brasil (resolução ANP 15 de 17 de julho de 2006) dependendo da fonte de óleo vegetal usado, o que possibilita o uso direto desses combustíveis em motores diesel¹. De fato, o processamento dos óleos de dendê e soja produziu biocombustíveis compatíveis com as especificações para o diesel. No entanto, quando foi tentado o uso de óleo de mamona, o combustível apresentou uma densidade e índice de cetano fora de especificação, o que impede o seu uso direto em motores diesel. Essa problemática surge pelo fato de haver uma grande parcela de produtos oxigenados na mistura obtida por craqueamento térmico, devido à presença de grupos hidroxila (-OH) nas moléculas provenientes do óleo de mamona. Por isso, será evidente a formação de um produto com maior teor de álcoois e outras moléculas oxigenadas em relação aos craqueados obtidos de outros óleos, pois a fragmentação do ácido leva à formação de cadeias carbônicas menores e possivelmente portando uma hidroxila, exatamente as estruturas que implicam na diferenciação desse craqueado ao óleo diesel, que possui hidrocarbonetos mais longos e isentos de funções com oxigênio e que no qual tais especificações citadas acima estão baseadas.

A proposta deste trabalho é estudar a ação catalítica de óxidos metálicos co-precipitados com sílica e alumina no processo de craqueamento de óleo de mamona, buscando diminuir a presença de compostos oxigenados na mistura combustível final, principalmente os hidroxilados. Neste trabalho foram utilizados como catalisadores os óxidos de silício e alumínio puros e dopados com óxido de titânio(IV), óxido de zircônio(IV), óxido de zinco(II), óxido de estanho(II).

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Óleos vegetais

Óleos e gorduras são misturas de compostos orgânicos que compreendem a maior parcela de materiais encontrados na natureza¹⁹. Sua composição é principalmente de ácidos carboxílicos de cadeia longa – os ácidos graxos – que geralmente estão esterificados com uma molécula de glicerina, formando mono-, di- e tri-acilglicerídeos, sendo estes últimos os mais abundantes da mistura. Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de insaturações ao longo da cadeia e pelo número de átomos de carbono na cadeia. Além dessas estruturas, há também outra semelhante que possui um grupo fosfato no lugar de um grupo carboxilato – os fosfatídios – provenientes do ácido fosfatídico que, por possuírem regiões polares e outras apolares em suas estruturas, podem atuar como surfactantes naturais, que é a sua principal aplicabilidade quando extraído do óleo vegetal. Nos óleos há também ácidos carboxílicos livres que se encontram dentro da mistura. Embora haja inúmeras possibilidades de ocorrências de ácidos graxos na natureza devido a grande variabilidade de cadeias carbônicas, funções orgânicas presentes e insaturações, há alguns tipos de ácidos graxos mais comumente encontrados em óleos vegetais. A Figura 2 ilustra as estruturas desses ácidos.

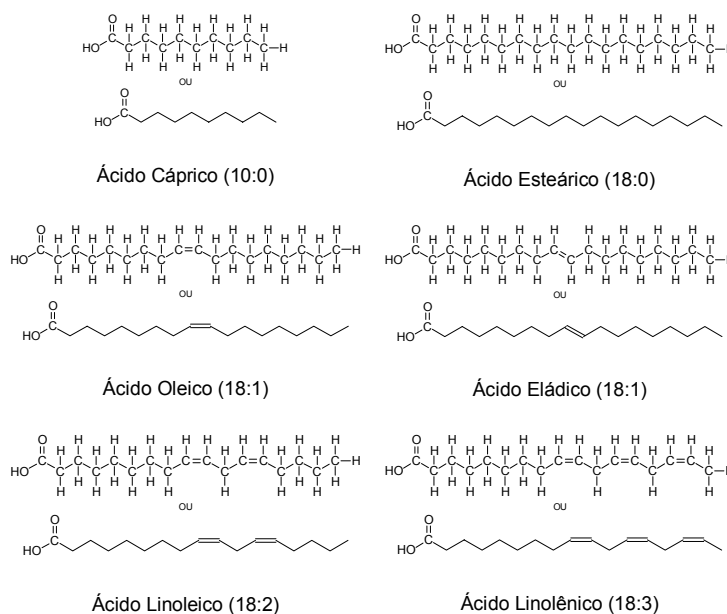


Figura 2. Estruturas de ácidos graxos presente em óleos vegetais.

2.1.1 – Características físico-químicas de óleos vegetais¹⁹

2.1.1.1 – Ponto de fusão

O grau de insaturação e o tamanho das cadeias dos ácidos graxos que compõem os óleos estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras. 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, o que acontece com 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 lineares permitem melhor aproximação entre si) mantêm o nível de agregação do material e por isso há o aumento no ponto de fusão. Como as cadeias que têm duplas ligações dos óleos vegetais não resultam em formas lineares 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. Na verdade, a diferença que se pode observar entre óleos e gorduras é apenas o estado de agregação das moléculas – estado físico – a 20 °C.

2.1.1.2 – Viscosidade

Os fatores citados anteriormente que interferem diretamente no ponto de fusão dos óleos também interferem na sua viscosidade. A viscosidade aumenta com o aumento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos e diminui com o número de insaturações. Essa grandeza expressa a dificuldade de um líquido em escoar e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes.

2.1.1.3 – Acidez

Essa característica está diretamente relacionada à quantidade de ácidos livres presentes no óleo. Essa acidez decorre da hidrólise parcial dos

glicerídeos, podendo variar conforme o grau de maturação e condição de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o óleo, a temperatura e tempo do processo de extração e nas condições armazenagem do óleo. Tal característica, que não pode ser considerada uma constante do óleo vegetal, é de grande importância o seu conhecimento para a rotulação da qualidade de um óleo. É geralmente medida por um índice, que expressa a massa em miligramas de KOH necessária 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 a possibilidade da liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato.

2.1.1.4 – Densidade

Essa grandeza sempre é menor que a unidade, permitindo concluir que óleos 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 comportamento.

2.2 – O óleo de mamona

Entre tantas fontes de óleo vegetal, tem-se a mamona, que desponta como uma das mais importantes oleaginosas cultiváveis, sobretudo pela sua enorme diversidade de aplicações industriais. Cabe destacar que esse óleo já era empregado na Antigüidade como combustível para iluminação em candeeiros e como lubrificante de peças metálicas. Segundo registram alguns historiadores²⁰, era também componente na preparação de misturas usadas pelos antigos egípcios para a mumificação de cadáveres.

A mamona é encontrada em várias regiões do Brasil e outros países da África e Ásia. É um arbusto herbáceo da família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonoideae*, tribo *Acalypheae*, subtribo *Ricinae* e gênero *Ricinus*, do qual apenas existe a espécie *communis*²¹. A mamona constitui estatura muito variável podendo atingir 5 a 6 m em climas e solos propícios ou a custo

excedendo 1 m de altura nas formas menores. O grande número das suas formas reage de maneira diferente às condições climáticas a que estão sujeitas, mostrando boa escala de aptidões e de reações às condições que se lhes deparam. Fazendo uma estimativa entre diferentes cultivares²² observa-se aproximadamente 50 % de óleo presente em seu fruto, o que o torna bastante aproveitável para os setores de pesquisa, industriais, e outros interesses.

No Brasil⁴, devido a condições climáticas favoráveis, a mamona pode cultivada na maioria dos estados, de maneira que até o fim da década de 70 a produção nacional ultrapassava 5 ton ha⁻¹ em rendimento efetivo.

Em alguns momentos nas últimas duas décadas houve diminuições na sua produção, mas é perceptível o grande contingente produzido pelo país quando se trata desta oleaginosa, tanto em produção de bagas, óleo bruto ou processado. De acordo com dados publicados pelo IBGE²⁵, a produção de mamona, em 2005, ultrapassou 166 mil toneladas.

A utilização do óleo de mamona como matéria prima para combustível torna-se interessante para atender às necessidades de uma civilização industrial cada vez mais exigente, pois o aumento no consumo de combustíveis fósseis é de tal dimensão, que suas reservas – como se esperava – estão na eminência de esgotar-se²³.

Atualmente o óleo de mamona também está sendo aproveitado no país no Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, pela geração de emprego e renda.

Apesar de tal aproveitamento em transesterificação, há poucas publicações quanto ao aproveitamento dessa oleaginosa em craqueamento no sentido de conversão em combustível. Isso também justifica a intenção deste trabalho em contribuir para o interesse em aumentar o nível de conhecimento acerca do óleo de mamona.

2.2.1 – Composição química do óleo de mamona

Assim como todos os óleos vegetais, o óleo extraído das sementes da mamona apresenta os compostos que são comumente encontrados em outras oleaginosas, mas a presença de ácido ricinoleico é predominante na mistura.

Esse ácido tem como fórmula $C_{18}H_{34}O_3$, lembrando que, além de possuir uma insaturação no carbono 9, é praticamente o único encontrado na natureza que possui um grupo hidroxila no carbono 12, como ilustrado na Figura 3, ($C_{18}:1(n9):OH(n12)$). Dentre outros ácidos presentes no óleo de mamona, observa-se aproximadamente 90% de ácido ricinoleico, fazendo com que as propriedades físicas e químicas desse ácido contribuam fortemente nas propriedades finais do óleo.

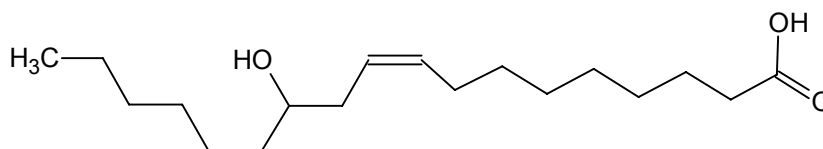


Figura 3. Estrutura química do ácido ricinoleico.

A alta viscosidade do óleo de mamona destaca-se em relação aos óleos extraídos das demais oleaginosas. Isso porque a presença do grupo hidroxila do ácido ricinoleico provoca fortes atrações do tipo ligação de hidrogênio, tanto inter- quanto intra-molecular, pois pela sua cadeia carbônica relativamente longa vista no Esquema 1, é possível existir tal interação quando se observa a permissividade estérica dessas interação. Quando isso ocorre, a coesão entre as moléculas no óleo de mamona torna-se muito mais intensa que óleo de soja ou canola, por exemplo, tornando-o mais viscoso, como pode ser conferido na Tabela 1⁴.

Tabela 1. Viscosidade cinemática de óleos vegetais a 40 °C⁴.

Tipo de Óleo	Viscosidade (cSt)
Mamona	285,0
Dendê	43,0
Babaçu	36,5
Pinhão-Manso	31,5
Buriti	35,0
Pequi	40,0
Soja ³⁸	36,8
Amendoim	41,1

2.3 – Craqueamento (Pirólise)

A pirólise é definida como processo de fornecimento de calor a um dado material a fim de romper as ligações químicas das estruturas presentes no meio reacional formando novos produtos⁷. Conhecido também como craqueamento (referente ao termo em inglês *cracking*), esse tratamento é utilizado como meio de transformação de biomassa desde o século XIX, constituído-se as primeiras tentativas de conversão de óleos vegetais em combustíveis¹¹.

O processo de craqueamento de um material que, neste trabalho será um óleo vegetal, consistirá em fragmentar todas as estruturas citadas anteriormente que estão presentes nessa mistura, como os triacilglicerídeos, mediante aquecimento suficiente para tal, observando o fato de que esse tratamento pode ser unicamente térmico, ou seja, a reação se dá tão somente por aquecimento¹, ou com o auxílio de catalisadores além do aquecimento, podendo haver neste último uma rota reacional onde é requerida uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações, reduzir o tempo total da reação, induzir a formação de maiores frações de certos produtos e aumentar o rendimento total da reação²⁴ em relação ao processo realizado na ausência de catalisador.

O Craqueamento térmico ou catalítico de óleos vegetais tem como objetivo a conversão de triacilglicerídeos a hidrocarbonetos. Dependendo das características do óleo, ou seja, do tipo de cadeias carbônicas que o

triacilglicerídeo possuir, a temperatura de degradação do óleo e a sua conversão a hidrocarbonetos varia, embora os estudos realizados e resultados de outros trabalhos mostrem que o processo se dá na região de 350 °C⁸.

2.3.1 – Efeito da temperatura em craqueamento (Proposta mecânica para o craqueamento de óleos)

Como se trata de uma mistura formada por diversos compostos, com estruturas de longas cadeias carbônicas, níveis de oxigenação e funcionalização variados, entender como se dá a degradação térmica de óleos vegetais sugere a idéia de estudar primeiramente a degradação de materiais semelhantes, mas com estruturas relativamente mais simples, como a pirólise de triglicerídeos de cadeias menores, saturadas e outros detalhes que auxiliem a compreensão do craqueamento ao qual é submetido um óleo vegetal²⁶. A importância dada aos mecanismos propostos vem da necessidade em se compreender como os produtos são formados durante o craqueamento. A formação de uma mistura que contém hidrocarbonetos alifáticos e olefínicos pode ser verificada nos trabalhos que se dedicaram a análises por espectroscopia e cromatografia gasosa em craqueamento térmico e catalítico^{1,3,5,7-11}. Os alcanos e alquenos formados provém também de alguns produtos oxigenados que sofrem reduções e desidratações repetidas até chegarem a esse estágio. A presença de vapores orgânicos (hidrocarbonetos de baixa massa molecular) também é verificada quando a análise dos produtos gasosos é objetivo do trabalho. A formação de água também é verificada como uma das fases destiladas no processo que pode ser identificada facilmente, independentemente do tipo de aparato utilizado no processo.

Como exemplos disso podem ser consideradas propostas de como os triglicerídeos sofrem degradação, de forma genérica, como os mecanismos de β -eliminação e transferência do hidrogênio- γ e os processos de descarboxilação e descarbonilação.

A degradação do triglicerídeo pode ser representada pela Figura 4, proposta primeiramente por Chang e Wan⁹ e confirmada por Gusmão⁸, onde

são formados ácidos carboxílicos, cetenos e acroleína (2-propenal) quando tal proposta mecanística acontece repetidamente. A acroleína e os cetenos, por serem muito reativos, se combinam gerando outros compostos oxigenados.

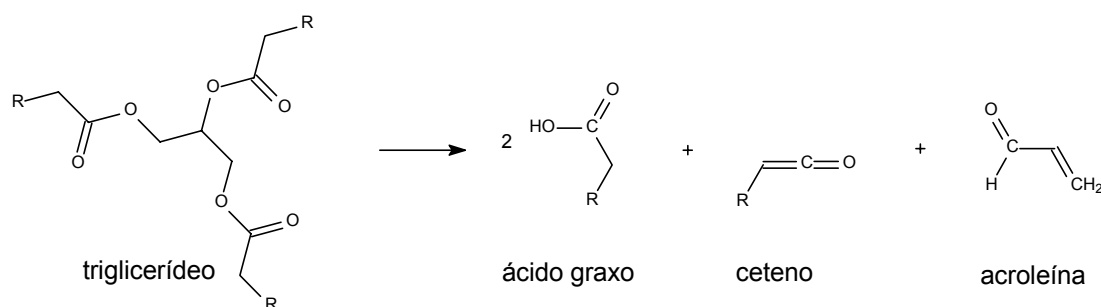


Figura 4. A degradação do triglicerídeo formando ácido carboxílico, 2-propenal e cetenos.

Em trabalhos envolvendo a catálise utilizando alumina¹⁰ foi proposta a β -eliminação ilustrada na Figura 5. Esta consiste na transferência de um hidrogênio que se encontra na posição beta em relação a uma carbonila de uma das cadeias do triglicerídeo, insaturando a estrutura restante e formando uma molécula de ácido carboxílico.

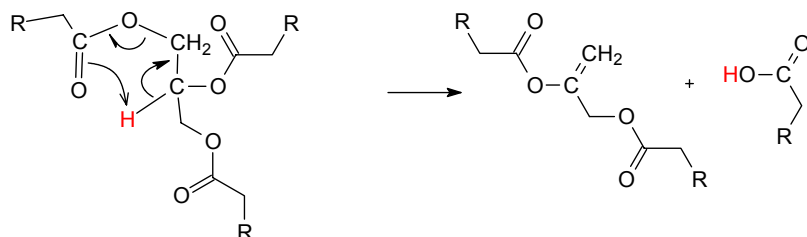


Figura 5. Proposta mecanística da beta-eliminação. Essa reação forma os produtos observados na Figura 4, quando acontece repetidamente no mesmo triglicerídeo.

Outra proposta foi a transferência do hidrogênio gama⁸ (Figura 6), onde há produção de um alqueno pela transferência de um hidrogênio na posição gama em relação à carbonila pertencente a mesma cadeia.

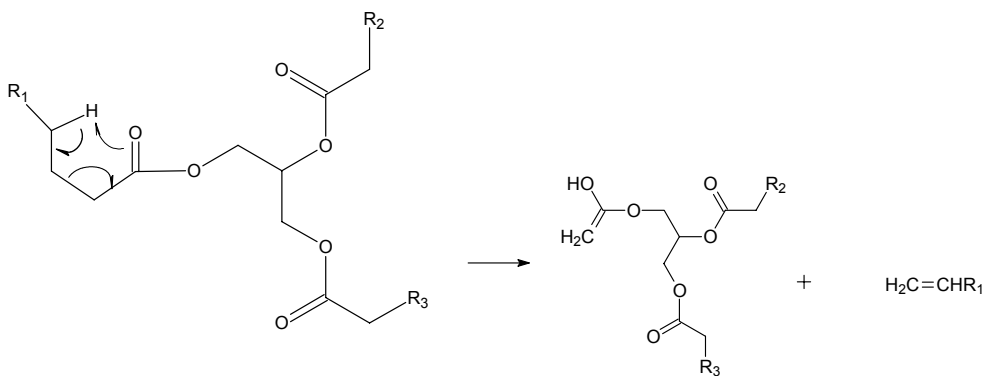


Figura 6. Proposta mecanística da transferência do hidrogênio gama em craqueamento.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação (Figuras 7 e 8, respectivamente). Na descarbonilação são formados alenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono.

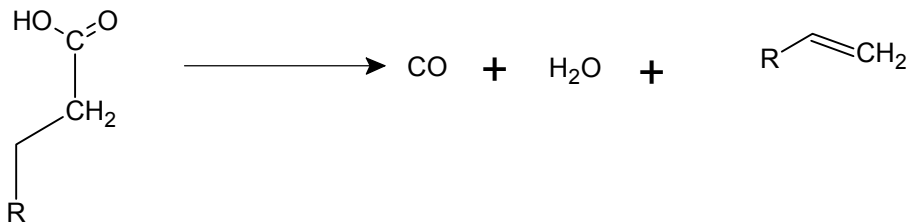


Figura 7. Representação esquemática do processo de descarbonilação.

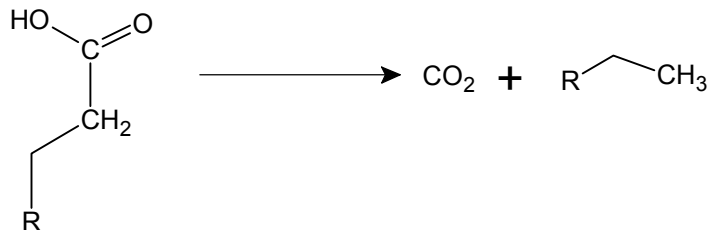


Figura 8. Representação esquemática do processo de descarboxilação.

A forma de aquecimento do óleo ao longo do processo tem participação em como será o produto da reação⁸, de maneira que o aparato experimental está ligado com a praticidade na obtenção de uma rampa de aquecimento desejada, reabastecimento do reator ou, quando só importa a temperatura final, está ligado com a resistência térmica do material do qual foi construído o equipamento. Dependendo da faixa de temperatura na qual o craqueamento

ocorre, os produtos orgânicos de cadeia longa podem sofrer ciclizações^{8,12,13}, formando cicloalcanos e cicloalquenos. Craqueamentos como esses, operando em temperaturas bem elevadas podem também formar compostos aromáticos pelas ciclizações combinadas com processos de desidrogenações. Quando a temperatura é mantida em condições apenas suficientes para estabelecer o craqueamento¹, é possível evitar a formação de compostos aromáticos, aumentando assim a fração de alcanos e alquenos.

Fica evidente então que, de acordo com o óleo vegetal em questão, a mistura resultante obtida por craqueamento é composta por uma diversidade de compostos, levando em consideração também a temperatura, catálise e aparato experimental. Diferentes rotas reacionais podem ser favorecidas quando há variação dos fatores citados, principalmente quanto ao tamanho das cadeias dos hidrocarbonetos formados, nível de insaturações e funções oxigenadas.

2.3.2 – Aparatos experimentais em craqueamento

O craqueamento de óleos possui uma diferença peculiar em relação a outros processos catalíticos, pois não há uma forma totalmente elucidada quanto ao mecanismo completo dos processos químicos envolvidos ao longo do craqueamento. É simples entender esse fato, quando se considera a estrutura do óleo descrita acima, que possui probabilidades de formação de várias estruturas e propostas mecanísticas a elas associadas. Trabalhos feitos com óleos vegetais¹ mostram as composições de amostras coletadas em diferentes faixas de temperatura de destilação do craqueado, determinados por cromatografia gasosa, apresentam uma alta diversidade de moléculas após o processo. Mas é importante notar que, como discutido na introdução, há certos produtos em maior quantidade na mistura final e alguns que sempre são formados¹³.

Trabalhos como o de Katikaneni et al¹⁰ foram feitos em um sistema contendo um microreator cilíndrico de 10 mm no qual o óleo é aquecido até a temperatura de craqueamento. A temperatura foi monitorada por um termopar que permite a medição dentro desse forno. Em seguida, o vapor de craqueado obtido passa por um leito fixo de aço inoxidável no qual o catalisador entra em

contato com o produto (Figura 9). Os produtos líquidos e gasosos são coletados separadamente. Esse processo pode ser feito de forma contínua.

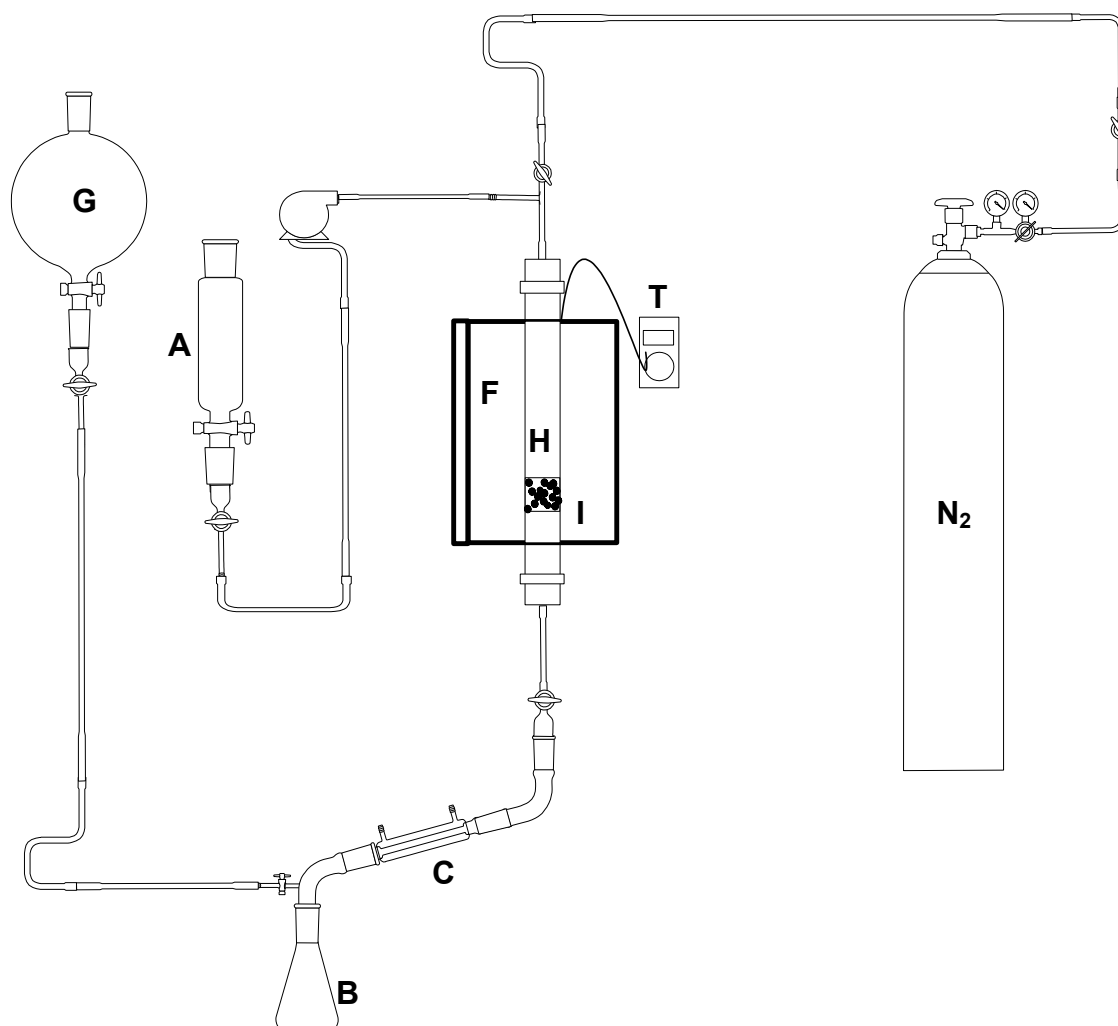


Figura 9. Reator em aço inox para craqueamento catalítico contínuo. Reservatório de óleo (A); Coleta do craqueado líquido (B); Condensação dos produtos (C); Forno (F); Coleta dos gases (G); Reator (H); Leito com catalisador (I); Monitoração da temperatura (T).

Outros equipamentos que podem trabalhar em batelada utilizam um reator onde catalisadores são previamente ativados sob fluxo de diferentes gases (Figura 10). Em seguida o óleo vegetal é vaporizado à pressão atmosférica e à temperatura de aproximadamente 300 °C. Os vapores do óleo passam sobre o leito catalítico, previamente ativado à temperatura de 400 °C, a fração condensável resultante da transformação é recolhida em um balão.

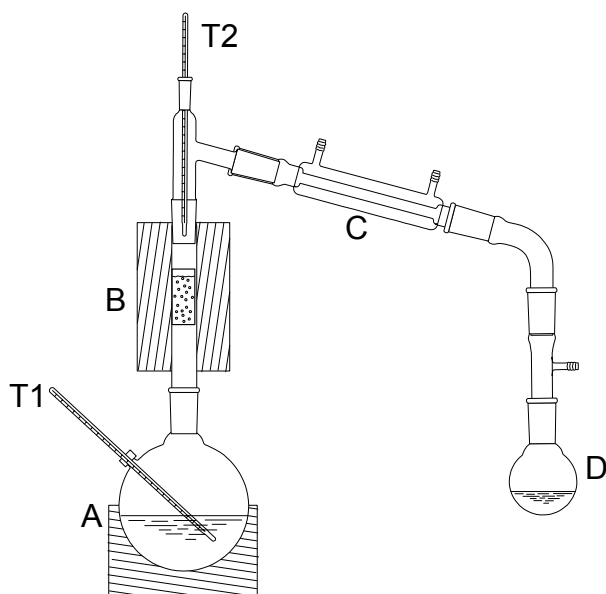


Figura 10. Reator para craqueamento em batelada com catalisador em leito fixo. A reação ocorre no balão aquecido (A) e os gases formados atravessam o leito com catalisador (B) para depois serem condensados (C) e ser coletada a fração líquida (D). As temperaturas do óleo e do vapor também são monitoradas (T1 e T2).

No processo de contato direto (Figura 11), com refluxo, também é empregado um reator de batelada, onde o catalisador é diluído em SiO_2 . Estes são pré-tratados, por 2 horas à temperatura desejada, quando então o óleo vegetal é adicionado, deixando-se em contato à temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ao término da reação, a fonte de aquecimento é retirada imediatamente e o balão reator é resfriado até a temperatura ambiente e o produto líquido é então separado do catalisador por filtração.

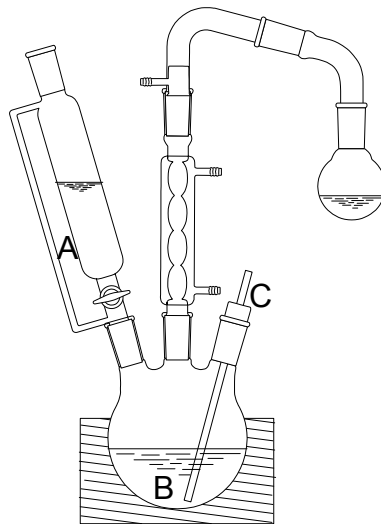


Figura 11. Reator para craqueamento em batelada com catalisador em contato direto. O óleo (A) é inserido no balão (B) juntamente com o catalisador(C).

No processo de contato direto com destilação (Figura 12), o catalisador é colocado no balão reator, acoplado a um sistema injetor de óleo vegetal e a um condensador. Após o pré-tratamento do catalisador iniciava-se a adição do óleo vegetal com vazão controlada, à temperatura de 400 °C. Na medida em que ocorre a reação, os produtos destilados e condensados são recolhidos.

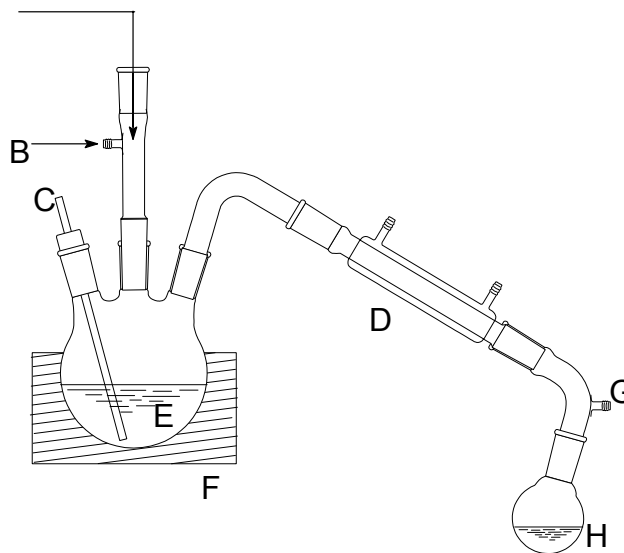


Figura 12. Outro exemplo de reator em batelada para craqueamento. Injetor do óleo (A); Entrada do gás de arraste (B); termopar (C); condensador (D); balão reator (E); Manta de aquecimento (F); Saída de gás (G); Balão coletor do produto líquido (H).

2.4 – Catalisadores

O produto dos diversos tipos de óleos vegetais em craqueamento puramente térmico apresenta certa quantidade de compostos oxigenados, os quais tornam o craqueado obtido levemente ácido e prejudicial para uso como combustível em motores convencionais. Nas transformações dos triglicerídeos, a presença de outras substâncias em pequenas quantidades pode ser amplamente aproveitada, substâncias essas consideradas como catalisadores²⁴, pois não estão associadas ao produto final da reação. Por isso, muitos materiais têm sido desenvolvidos e estudados para este fim, como o uso de vapor de água ou de sólidos como catalisadores.

Quando tais materiais são submetidos ao craqueamento, e no caso deste trabalho o de óleo de mamona, espera-se que o catalisador atue de fato como um catalisador ácido, ligando-se com as funções oxigenadas no óleo e enfraquecendo essas ligações nos compostos, no sentido de atenuar a energia necessária para quebrar as ligações que envolvem grupos OH e C=O nas moléculas dos compostos oxigenados e propiciando formação de mais hidrocarbonetos. Assim, a catálise envolvida seria a proposta de um método de diminuir o teor de oxigênio dos diversos compostos da fase orgânica obtida, ou seja, a presença de ácidos orgânicos e outros oxigenados que dão maior acidez e viscosidade ao produto final seria reduzida. Diversos catalisadores foram trabalhados com várias fontes oleaginosas, elucidando o comportamento desses materiais durante a pirólise.

Foi estudado o uso de correntes de vapor de água durante o craqueamento de óleo de canola³⁰ e verificou-se que houve maior facilidade de degradação dos triglicerídeos e produção de ácidos graxos ao término da reação. A desvantagem encontrada nesse processo foi a inibição da formação de hidrocarbonetos, pois houve aumento da estabilidade desses ácidos formados.

Por outro lado, há muitos anos o uso de materiais heterogêneos em craqueamento tem sido empregado. Diversas experiências mostraram o uso de materiais como raspas de cobre e alumínio como catalisadores na pirólise de óleo de mamona, produzindo misturas totalmente desoxigenadas¹⁵, apesar de formar-se material praticamente sólido. Para este fim também há relatos do uso

de hidróxidos de metais representativos e de transição, bem como o uso de halogenetos e carbonatos.

O uso de zeólitas ácidas em craqueamento de óleos vegetais é objeto de estudo já por décadas, no sentido de observar seu efeito de desoxigenação na reação. Vários tipos de zeólitas foram empregadas em vários trabalhos³¹⁻³³ e foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos). Através de experimentos de craqueamento de óleo de girassol usado, em regime batelada, foi verificado que a quantidade de produtos aromáticos formados é proporcional à quantidade de zeólita presente³⁴ e que o aumento no diâmetro das partículas da zeólita aumenta os efeitos de transferência de massa, diminuindo a eficiência do processo²⁷.

Outros diversos óxidos sólidos são utilizados para atuar como catalisadores em craqueamento de óleos de origem vegetal ou fóssil, dentre eles os óxidos de silício e de alguns metais^{13,18,25,27,28}. A utilização desses óxidos veio do interesse em descobrir sua atividade catalítica em meio a reação de craqueamento, favorecendo rotas sintéticas para compostos desoxigenados devido a algumas características inerentes às estruturas de cada um desses óxidos, como acidez e porosidade^{27,28}. Melhores resultados foram obtidos usando espinélios de óxido de alumínio (γ -alumina) ou análogos formados por óxidos mistos de silício e alumínio como catalisadores²⁷. Apesar destes materiais apresentarem acidez de Brønsted similar à observada para as zeólitas, a diferença estrutural faz com que a seletividade dos produtos seja alterada completamente. Cabe destacar que foi verificada uma importante diminuição na formação de produtos aromáticos e com cadeias curtas a partir do óleo de canola, aumentando o teor de produtos com a faixa do diesel³⁵. Este resultado foi também confirmado usando o óleo de soja como matéria-prima³⁵. A γ -alumina também foi usada para a pirólise a 450 °C de lipídeos extraídos de lama de esgoto³⁶. Neste trabalho, foi relatado que o craqueamento destes lipídeos, constituídos em sua maioria por ácidos graxos livres e em menor teor por triglicerídeos, gerou predominantemente hidrocarbonetos. O estudo do mecanismo da reação de pirólise assistida por alumina ativada a 450 °C foi

realizado usando diversas moléculas modelo¹², sendo propostas transformações similares às aceitas na literatura para esta reação^{8,9}.

Por outro lado, foi relatado que alguns catalisadores estabilizam os ácidos carboxílicos formados na fase inicial do craqueamento. Por exemplo, o uso dos óxidos básicos MgO²⁷ e CaO²⁷ ou Nb₂O₅³⁵ em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais levam a produtos com acidez superior à verificada na ausência de catalisadores (craqueamento térmico). Os catalisadores são constituídos por metais ou ametais ligados a oxigênio por ligações iônicas ou covalentes, formando materiais cristalinos. A coordenação na estrutura desses materiais pode apresentar defeitos, isto é, ligações a menos entre o metal e o oxigênio quando comparado com o restante da estrutura do material, geralmente na superfície do sólido chamados de insaturações, sítios vacantes ou sítios ácidos. Esse sítio é tão somente a coordenação do metal que se encontra incompleta. Quando há essa deficiência tem-se um sítio ácido segundo a definição de Lewis (Mⁿ⁺) e Brønsted (doador de hidrogênio). Essa deficiência pode ser neutralizada quando o material sofre ação da umidade ou outros fatores que propiciam a ocupação desses sítios por H ou OH segundo as Figuras 13 e 14.

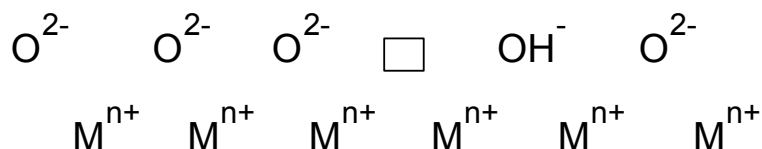


Figura 13. Superfície de um catalisador iônico²⁸, evidenciando um sítio vacante.

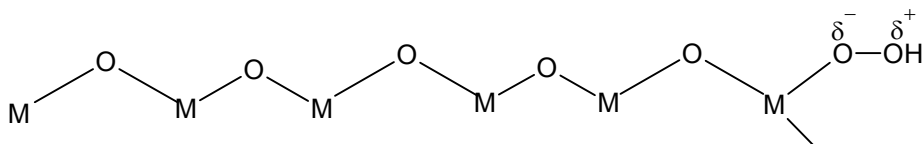


Figura 14. Superfície de um catalisador covalente, por exemplo SiO₂, evidenciando sua acidez pela presença de hidrogênio ácido.

Os óxidos discutidos podem ser dopados com outros óxidos moleculares de maior valência (Figura 15), possibilitando maior nível de acidez ao material devido ao estado de oxidação mais elevado dessas espécies.

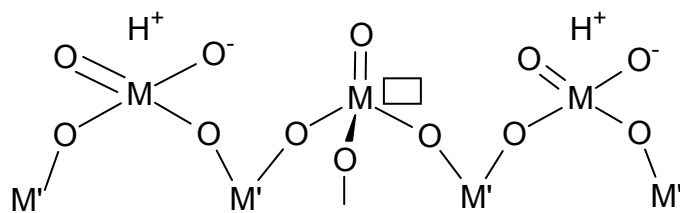


Figura 15. Superfície de catalisadores dopados com outros metais com maior estado de oxidação (M'), por exemplo TiO_2 em alumina.

Já o uso combinado de processos de craqueamento, seguidos de hidrogenação, foi também relatado como método eficiente para melhorar a seletividade nos produtos de decomposição de óleos vegetais. 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 hidrocarbonetos⁸.

3 – Experimental

3.1 – Materiais e métodos

3.1.1 – Óleo vegetal

O óleo de mamona utilizado foi adquirido da Aboissa Óleos Vegetais com qualidade tipo industrial e usado como recebido.

3.1.2 – Catalisadores

Os catalisadores utilizados SiO_2 dopado com TiO_2 , SnO e ZnO e o catalisador Al_2O_3 puro e dopado com TiO_2 ou ZrO_2 estavam disponíveis no laboratório. O SiO_2 utilizado puro como catalisador de origem comercial (Aldrich) estava disponível no laboratório.

3.1.3 – Reagentes de análises

Etanol, *iso*-propanol, tolueno, hexano, *ciclo*-hexano, hidróxido de potássio e fenolftaleína utilizados têm a marca VETEC com qualidade para análise. Água destilada utilizada foi preparada no laboratório.

3.2 – Reação de craqueamento

Todas as reações foram feitas nas mesmas condições de temperatura, razões de massa óleo/catalisador, equipamentos elétricos e vidrarias utilizadas. As pesagens do óleo de mamona e do catalisador foram em balanças digitais com precisões de 0,1 g e 0,0001 g, respectivamente. A massa de óleo e catalisador para cada reação foi de 100 g de óleo para 1 g de catalisador. O aquecimento foi feito em manta térmica Fisatom Classe 300 para balões de 250 mL com fundo redondo. A vidraria para a reação foi constituída de um aparato para destilação com balão de 3 bocas, torre de destilação, condensador e provetas para coleta do produto. A temperatura no seio da reação foi medida por termômetro digital com termopar GULterm tipo J modelo 300A por meio de uma das tampas de vidro com poço para o termômetro. Antes de ligar o aquecimento, era aplicado a cada reação fluxo de gás nitrogênio por 30 minutos.

Para cada reação de craqueamento, seja craqueamento térmico ou catalítico, após um certo intervalo de tempo sob aquecimento, havia a formação de vapores que eram destilados, evidenciando a formação de produtos e assim o início do craqueamento. A reação prosseguia, aumentando a temperatura até aproximadamente 400 °C, até que a maior quantidade possível de óleo tivesse sido craqueada, condensada e recolhida pela proveta do sistema. Os produtos gasosos não foram recolhidos. Ao final de cada reação, os produtos coletados na proveta estavam separados por uma fase aquosa e outra orgânica, com colorações do marrom ao verde e incolor, respectivamente. Os resíduos que permaneciam no balão da reação eram pesados antes do descarte, para comparação com as massas de craqueado e água obtidas em relação à massa inicial de óleo. Cada craqueamento de teste de catalisador e para o craqueamento térmico foram feitas reações em duplicatas ou triplicatas. A fase orgânica era separada da fase aquosa por decantação, depois eram pesadas e a fase orgânica (craqueado) era acondicionada em frasco de vidro e mantida em refrigeração e sem iluminação para posteriores análises e caracterizações.

3.3 – Análises

3.3.1 – Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido base, utilizando como titulante solução etanólica de hidróxido de potássio. Cada amostra foi analisada tomando-se 3 alíquotas de 1 g de cada uma e diluindo com 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno e *iso*-propanol, segundo o método AOCS²⁹. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1 % em meio etanólico fez-se a titulação sob agitação até observar-se o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento era anotado e aplicado na Equação 1, que determina o índice de acidez.

$$IA = V \cdot C \cdot 56,1/m \quad (1)$$

Onde V= volume de titulante gasto, C= concentração do titulante e m= massa de óleo utilizada.

3.3.2 – Densidade

As amostras foram acondicionadas em banhos térmicos mantidos a 15 °C e 20 °C segundo a norma ASTM D4052 para que se determinassem suas densidades nessas temperaturas. Foi utilizado densímetro eletrônico Anton Paar modelo DMA 35N para determinar cada uma das densidades em cada uma das temperaturas. Tal procedimento foi feito em triplicata para cada amostra e registrados os valores.

3.3.3 – Viscosidade cinemática

A viscosidade 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 craqueado pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela equação 2.

$$\eta = t.C \quad (2)$$

Onde t= tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos, C= constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras.

3.3.4 – Curvas de destilação

A destilação de cada amostra foi feita em destilador automático Herzog modelo HDA 627. 100 mL referentes a cada tipo de reação foram submetidos à destilação, segundo a norma ASTM D86. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em microcomputador os resultados obtidos.

3.3.5 – Índice de cetano

O cálculo do índice de cetano é efetuado tendo a disposição as temperaturas da destilação em 10 %, 50 % e 90 % de volume de líquido destilado e dispondo também da densidade da amostra na temperatura especificada pela norma ASTM D613. O valor desse índice, assim como muitos parâmetros discutidos neste trabalho, para que seja aceitável no mercado

como combustível certificado para motores diesel deve ser maior que 45,0. O índice de cetano é dado pela equação 3.

$$CCI = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad (3)$$

onde:

CCI = Índice de cetano calculado por equação variável,

D = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D 1298,

DN = D - 0,85,

B = $[e^{(-3.5)(DN)}] - 1$,

T₁₀ = Temperatura a 10 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{10N} = T₁₀ - 215,

T₅₀ = Temperatura a 50 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{50N} = T₅₀ - 260,

T₉₀ = Temperatura a 90 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

T_{90N} = T₉₀ - 310.

3.3.6 – Espectrometria de infravermelho

As amostras foram submetidas a análises em 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.

3.3.7 – Cromatografia gasosa

A cromatografia de cada amostra foi feita em cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, equipado com uma coluna de poli-dimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042, 50 m, diâmetro interno 0,15 mm e um filme de espessura de 0,42 µm). O teor das substâncias identificadas nas amostras foi determinado por detector de ionização por chamas (FID). A identificação da composição

química do craqueado foi feita por detecção de um espectrofotômetro de massa Shimadzu modelo GCMS-QP 5050, equipado com uma coluna CBPI PONA-M50-042. O método utilizado para aquecimento, injeção de analito, fluxo de gás e todos os outros parâmetros utilizados em CG-MS e CG-FID foram os mesmos. Temperatura de injeção de 250 °C, 0,5 mL min⁻¹ de fluxo em coluna, razão de split em 200, aquecimento da coluna de 2 °C min⁻¹, de 35 °C até 250 °C, mantendo nesta temperatura por 30 minutos.

3.3.7.1 Identificação em CG-MS e CG-FID

Cada cromatograma obtido em CG-MS forneceu vários picos com tempos de retenção presentes no intervalo de 4 a 90 minutos aproximadamente, variando de acordo com o tipo de amostra. Os cromatogramas e o tratamento dos mesmos foram reportados e analisados em microcomputador por softwares Shimadzu LabSolutions Real Time Analysis e Postrun Analysis versão 1.01 para CG-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 registrada a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto 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.

As listas de picos identificados para cada amostra em CG-MS foram cruzadas com as listas de picos gerados pela detecção em FID. Comparando os tempos de retenção no CG-MS com os tempos de retenção em CG-FID pode-se identificar o teor de cada substância identificada. Os teores de todos os compostos oxigenados identificados presentes em cada amostra e os teores de hidrocarbonetos identificados presentes foram separados e estimada a composição química de cada craqueado de acordo com o teor de oxigenados em relação aos hidrocarbonetos. Assim, essas informações oferecem evidências no sentido de revelar a ação catalítica nos craqueamentos quando comparadas às informações obtidas no craqueamento térmico.

4. Discussão dos resultados

4.1 – Craqueamentos

Todos os craqueamentos foram feitos nas mesmas condições experimentais, registrando como resultado as massas de craqueado, água e resíduos obtidas em cada reação de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Relação de massas de craqueado, água e resíduos entre cada catalisador utilizado.

Experimento	Catalisador	Massa de craqueado	Massa de água	Massa de resíduo
1	-	68g	4g	18g
2	-	63g	6g	13g
3	-	56g	5g	30g
4	Sn/Al	47g	8 g	32 g
5	Sn/Al	52 g	8 g	26 g
6	Sn/Al	58 g	8 g	25 g
7	Zn/Sn/Al	50g	8g	8g
8	Zn/Sn/Al	50g	8g	28g
9	Ti/Al	60g	7g	20g
10	Ti/Al	58g	7g	20g
11	Ti/Al	56g	7g	21g
12	Zr/Al	56g	24g	7g
13	Zr/Al	55g	26g	7g
14	Zr/Al	54g	24g	7g
15	Al ₂ O ₃	65g	6,8g	19g
16	Al ₂ O ₃	69g	5,8g	14g
17	Al ₂ O ₃	62g	5,7g	20g
18	SiO ₂	73g	3,8g	13g
19	SiO ₂	64g	4g	22g
20	SiO ₂	64g	3g	22g
21	Ti/Si (1:4)	45g	6g	38g
22	Ti/Si (1:4)	56g	4g	28g
23	Ti/Si (1:25)	45g	6g	41g
24	Ti/Si (1:25)	34g	6g	50g

Um detalhe importante a ser lembrado é o fato de que o craqueamento do óleo de mamona foi realizado com os devidos cuidados de aquecimento e monitoração, pois pode haver perda de massa de produto devido a uma alta velocidade de aquecimento, gerando uma condensação incompleta. Contudo,

pelo nível de desvio entre os resultados obtidos para reações com mesmo catalisador, percebe-se que houve reprodutividade nos procedimentos. A diferença de massa em muitos casos observados na Tabela 2 se deve a perda de produto impregnado nos equipamentos e na transferência dos mesmos para armazenagem, pela viscosidade elevada, pela limitação dos aparatos para separações físicas (decantação, destilação) ou erros aleatórios. Algumas das práticas foram feitas em triplicata e outras em duplicata.

4.2 – Espectroscopia no infravermelho

Para melhor interpretação dos resultados obtidos, é importante fazer uma comparação do espectro do ácido predominante no óleo de mamona, a fim de estimar a sua degradação ou a presença de grupos funcionais remanescentes após a reação. A Figura 16 mostra o espectro de infravermelho do óleo de mamona em comparação ao óleo de soja a fim de evidenciar as absorvâncias peculiares do ácido ricinoleico presente na mamona devido à hidroxila.

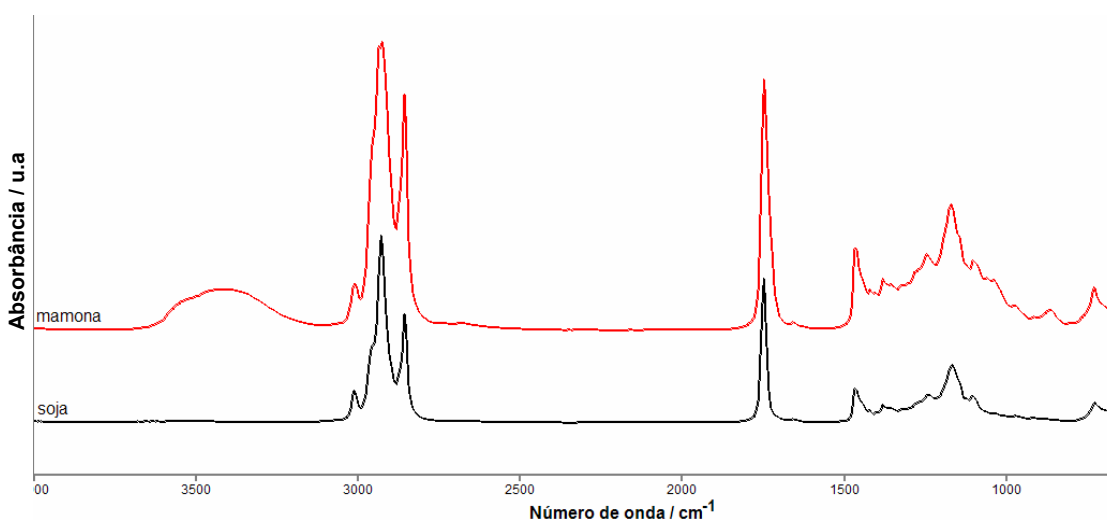


Figura 16. Comparação entre os espectros obtidos do óleo de mamona e soja, mostrando uma das evidências da presença do grupo hidroxila na mamona pela absorvância de 3700 a 3200 cm⁻¹.

Como foi mostrado na introdução, os óleos vegetais possuem estruturas predominantes em sua composição e assim caracterizam-se pelas propriedades químicas dessas substâncias. A mamona possui características marcantes devido ao ácido ricinoleico, já a soja possui em predominância o

ácido linoleico. A fim de obter certeza de que a banda de absorbância da hidroxila é referente ao ácido da mamona, pode-se comparar seu espectro com o do ácido presente no óleo de soja (Figura 17).

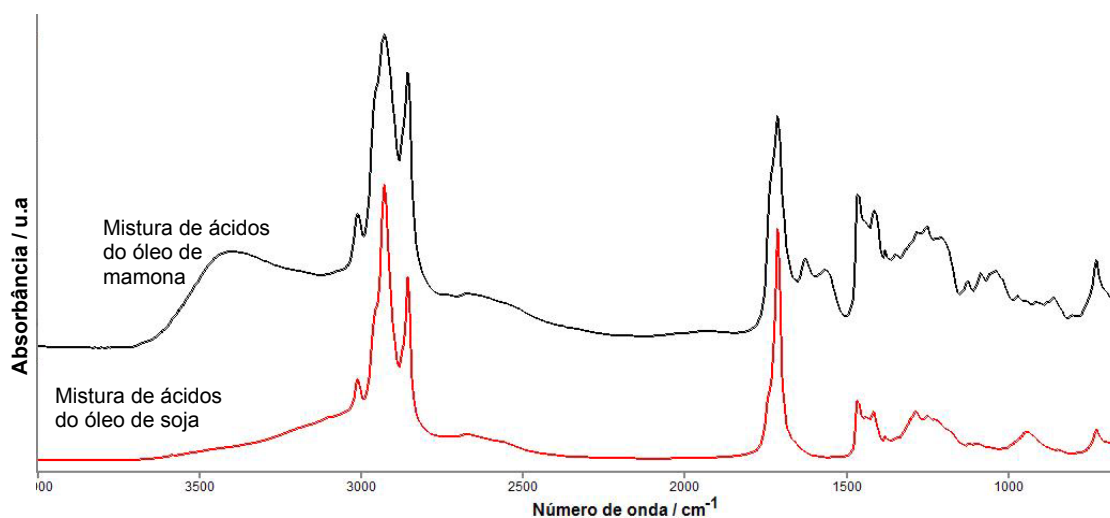


Figura 17. Comparação entre as misturas de ácidos presentes nos óleos de soja e mamona. Outra evidência de que a banda de absorbância da hidroxila é referente ao grupo OH do ácido da mamona.

Ainda com referência à Figura 17, é importante verificar também a elevação da linha de base na região de aproximadamente 2500 a 3700 cm^{-1} em ambos os espectros. Isso ocorre devido à dimerização entre moléculas de ácidos graxos pelas ligações de hidrogênio que se formam entre os grupos carboxila dos mesmos como na Figura, apresentando absorbância ao longo dessa faixa e em outras regiões do espectro (por exemplo, 1285 cm^{-1}).

Os espectros obtidos das amostras de cada reação foram normalizados pela intensidade da banda de absorção centrada em 2957 cm^{-1} , que representa a banda de absorção do estiramento C – H sp^3 . Os modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento foram observados em todas as amostras, variando em intensidade de absorbância entre eles.

Em cada craqueamento realizado, percebe-se que após as análises das amostras obtidas, foi detectada a presença dos produtos previstos pelas propostas reacionais citadas anteriormente (hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados) e além destes é possível também detectar-se a presença de álcoois. Isso pode ser esperado, pois a presença do grupo OH no ácido da mamona pode não sofrer a desidratação pela

temperatura a que o óleo foi submetido ou pela presença do catalisador, e no momento do craqueamento haja formação de cadeias carbônicas com grupos hidroxila. No espectro do produto do craqueamento térmico de óleo de mamona (Figura 18), vê-se que este é semelhante ao de ácido carboxílico³⁹, mostrando a banda larga da deformação axial de O – H que vai de 3700 a 2500 cm^{-1} , a deformação axial de C – H em 2957, 2928 e 2855 cm^{-1} , superposta à banda de deformação axial de O – H. Há também a deformação axial de C = O carboxílica a 1711 cm^{-1} , a deformação angular de C – O – H em 1413 cm^{-1} e a deformação axial C – O em 1285 cm^{-1} .

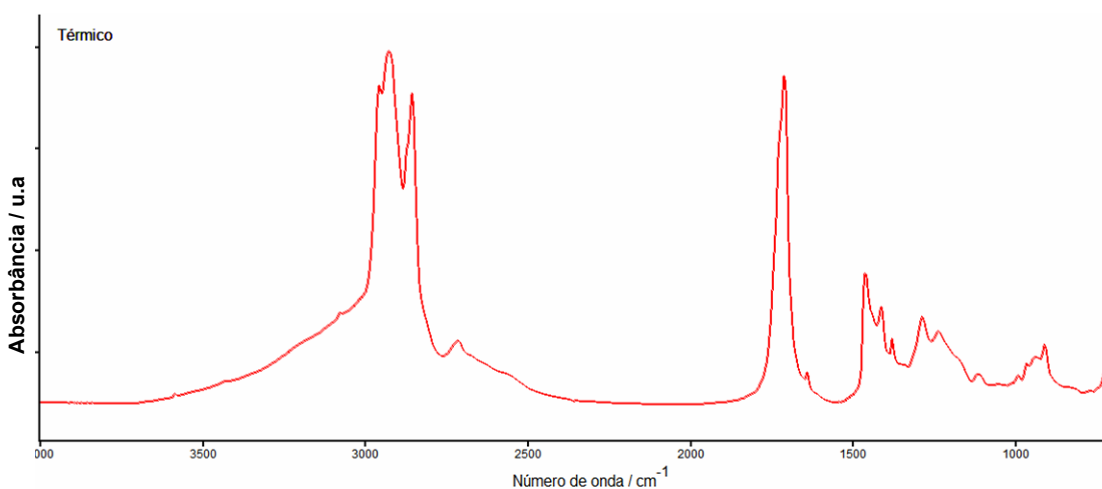


Figura 18. Espectro de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona.

Além da identificação de ácidos, pode-se também verificar a presença de modos vibracionais que evidenciam a presença de alcanos e alquenos³⁹. Além dos modos de C – H já identificados, há evidência da presença de alquenos pela outra deformação axial C – H quase que totalmente recoberta em 3070 cm^{-1} , deformação angular C = C em 1642 cm^{-1} , deformação angular simétrica fora do plano de C – H em 991 e 909 cm^{-1} .

Nos espectros da figura 19 observa-se que a região de 3700 a 2500 cm^{-1} é intensificada quando se fez o craqueamento na presença de catalisadores como sílica pura e dopada. Essa informação quando combinada com o que se observa no espectro do óleo de mamona ou seu ácido predominante, mostra que a desidratação dos compostos presentes não foi efetiva, no sentido de retirar a hidroxila no momento da reação.

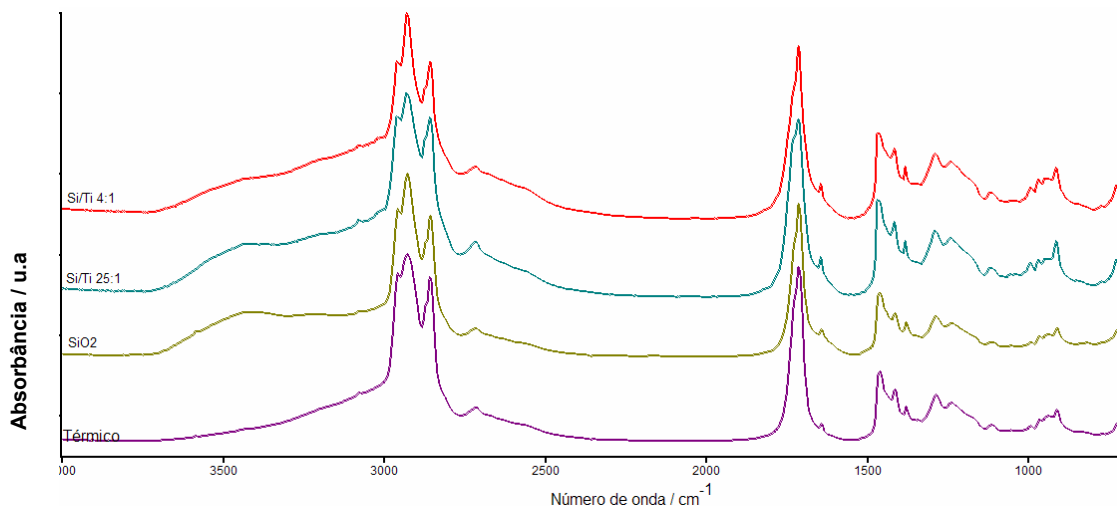


Figura 19. Espectros de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona, na presença de catalisadores de sílica pura e dopada com óxido de titânio(IV) em diferentes proporções.

Ver-se-á que tal intensificação da absorção de O – H observada na Figura 19 relaciona-se claramente com as propriedades físico-químicas determinadas para tais amostras (Tabela 5), quando se deduz que há formação de álcoois na mistura, pois o índice de acidez de tais amostras mostrou-se menor que o índice de acidez do craqueado térmico.

Conforme a Figura 20, os espectros obtidos nos craqueamentos com alumina pura e dopada com outros óxidos metálicos mostram que a região de 3700 a 2500 cm^{-1} não sofreu intensificação, além de ser percebida também a diminuição do pico na região de 1711 cm^{-1} . Comparando esses espectros com o espectro do craqueamento térmico, percebe-se que ocorreu desidratação na presença desses catalisadores e também que a quantidade de ácidos carboxílicos presente na amostra foi atenuada, o que é corroborado com os resultados obtidos pelo índice de acidez (veja Tabela 5).

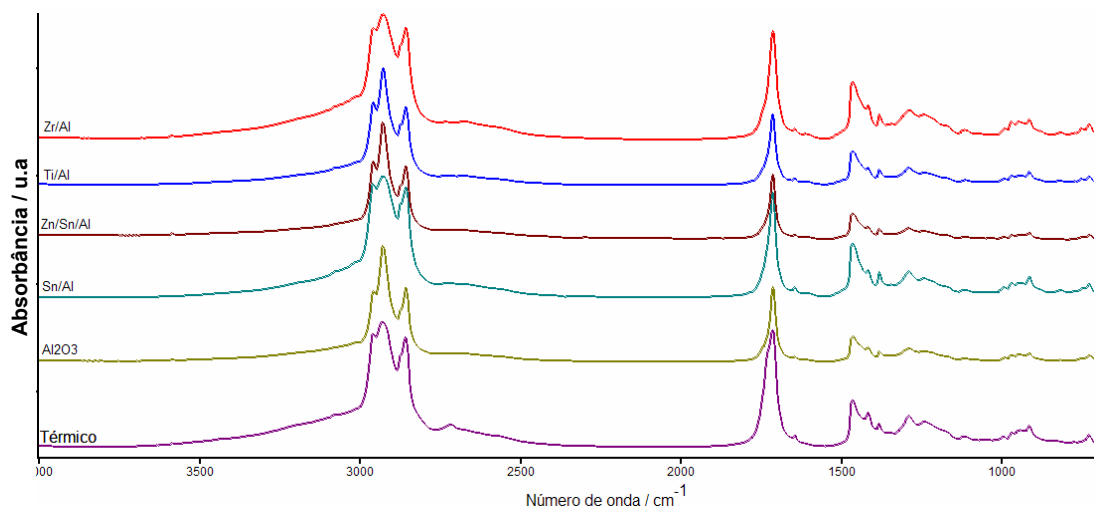


Figura 20. Espectros de infravermelho do craqueado térmico de óleo de mamona, na presença de catalisadores de alumina dopada com outros óxidos metálicos.

Comparando os espectros obtidos de cada craqueado nas Figuras 19 e 20, vê-se que todos apresentam absorvâncias em praticamente as mesmas regiões do espectro, com intensidades variadas. Isso leva a concluir que apesar da ação catalítica ter presença nas rotas reacionais, há formação dos mesmos compostos majoritários, mas em diferentes proporções.

Pode-se focar também em cada espectro obtido nos craqueamentos a variação da intensidade relativa do pico referente à carbonila (Figuras 21 a 29). Além da intensidade relativa ser diferente, observa-se pelas regiões selecionadas dos espectros de cada amostra que praticamente em nenhum caso trata-se de um pico perfeitamente simétrico. Isso porque há evidências de outras substâncias formadas pela reação que apresentam absorvâncias na mesma região. Fazendo um tratamento matemático nessa região característica, podem-se estimar as curvas simétricas principais que pelas quais é formada a curva do espectro. Essa deconvolução do espectro da amostra permite visualizar se o craqueamento catalítico possui um espectro mais estreito em relação ao térmico, que pode ser traduzida em diminuição da acidez. Essa informação serve como ferramenta para determinar a diminuição da concentração de ácidos carboxílicos pelo estreitamento do espectro na região referente à carboxila. Pode-se tomar como exemplo a comparação da deconvolução do espectro do craqueamento de óleo de mamona (Figura 21) com Al_2O_3 (Figura 28). As curvas geradas aritmeticamente são menos intensas

no espectro quando se compara com a mesma região no craqueamento puramente térmico que foi submetido ao mesmo tratamento matemático. As outras figuras ilustram esses tratamentos realizados para cada amostra.

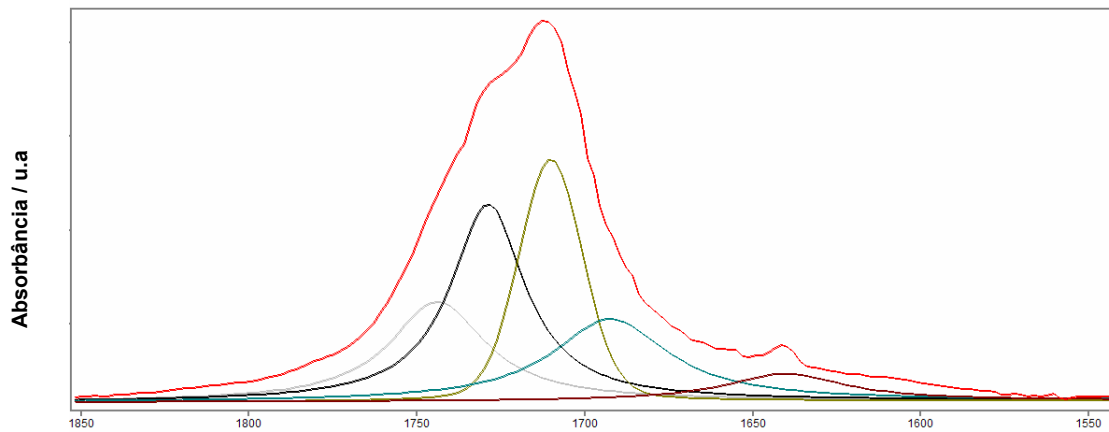


Figura 21. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento térmico.

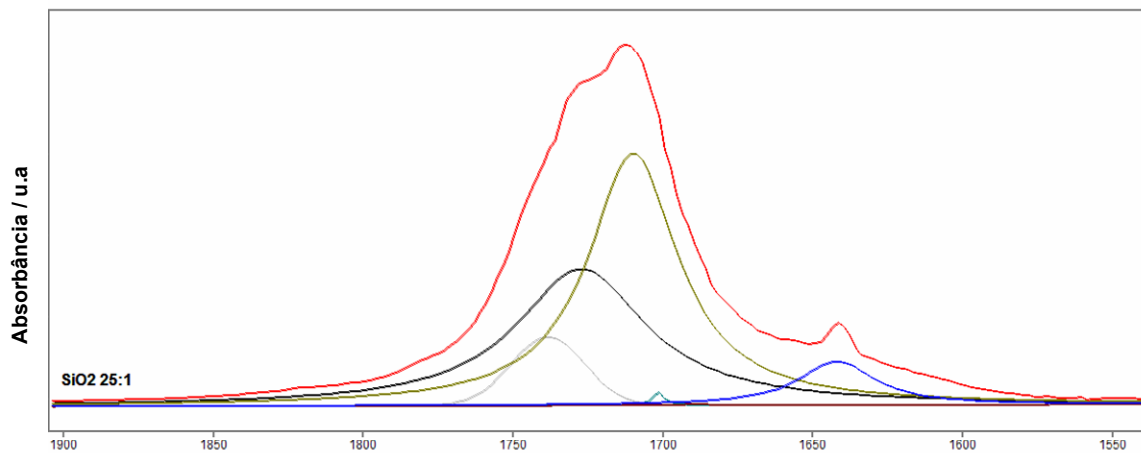


Figura 22. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de SiO₂/TiO₂ (25:1).

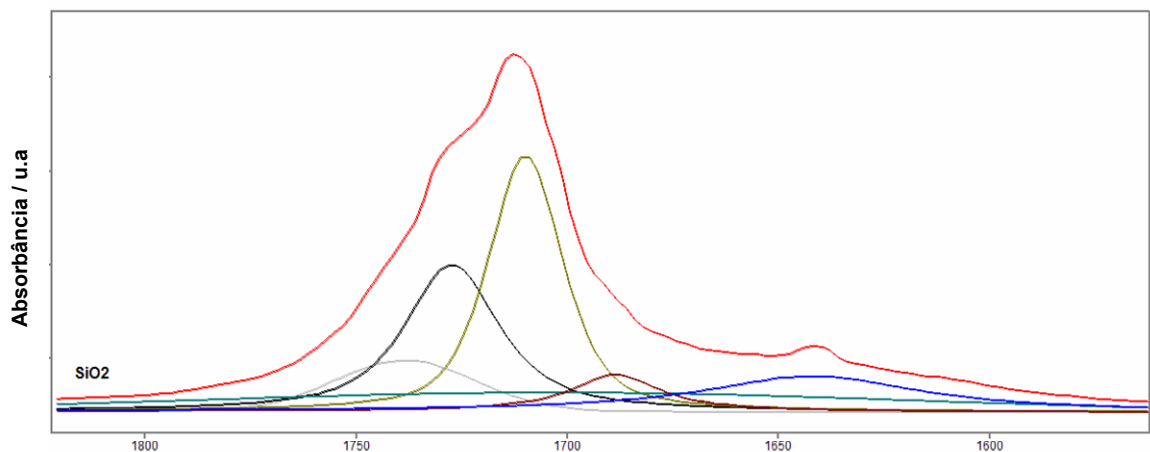


Figura 23. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de SiO_2 .

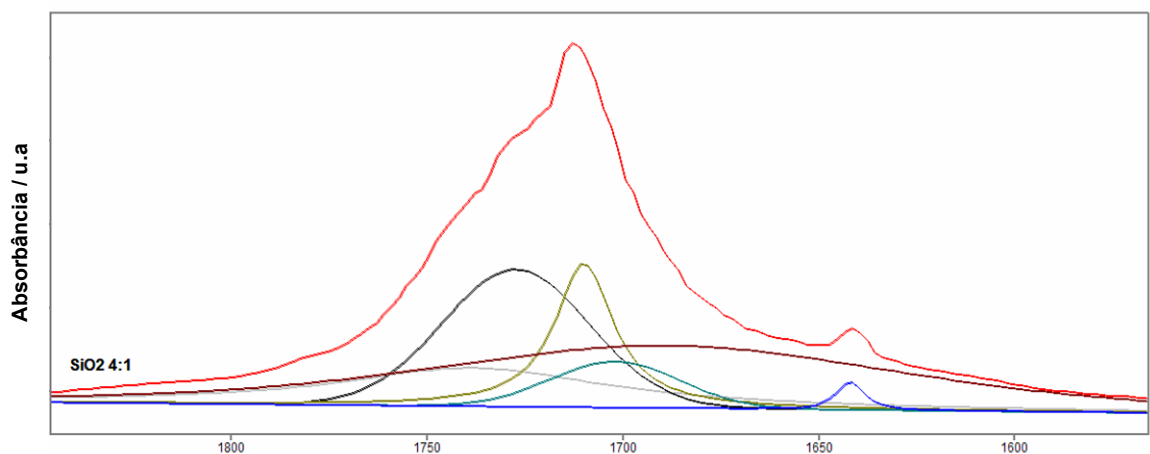


Figura 24. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (4:1).

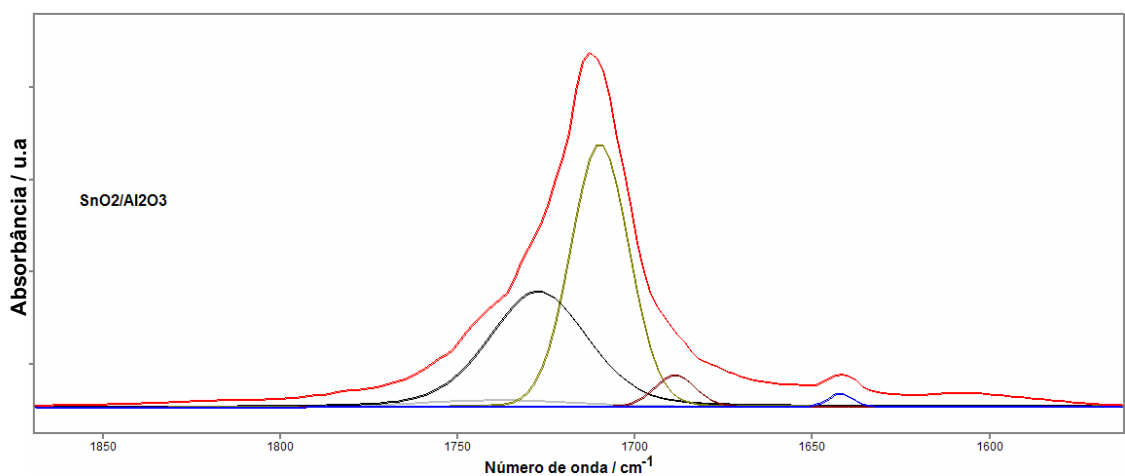


Figura 25. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de estanho(II).

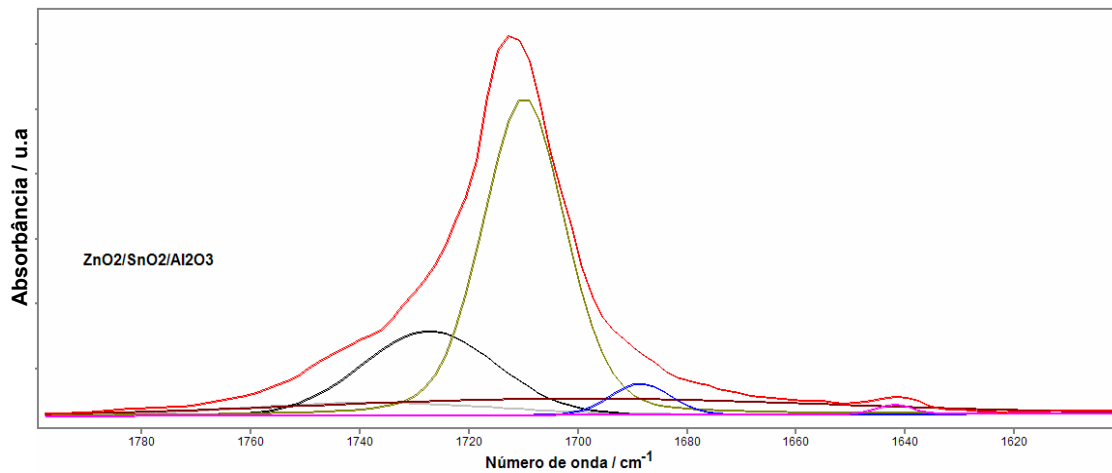


Figura 26. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxidos de zinco(II) e estanho(II).

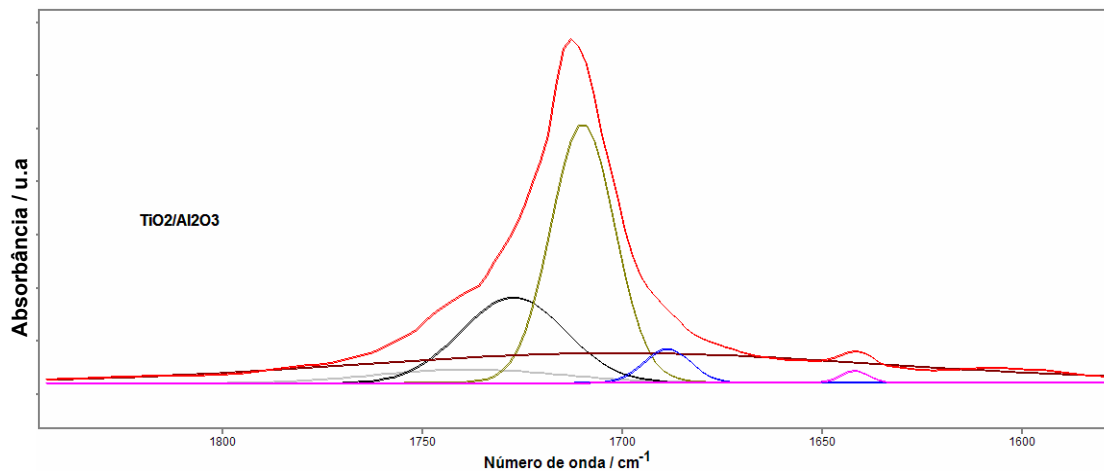


Figura 27. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de titânio(IV).

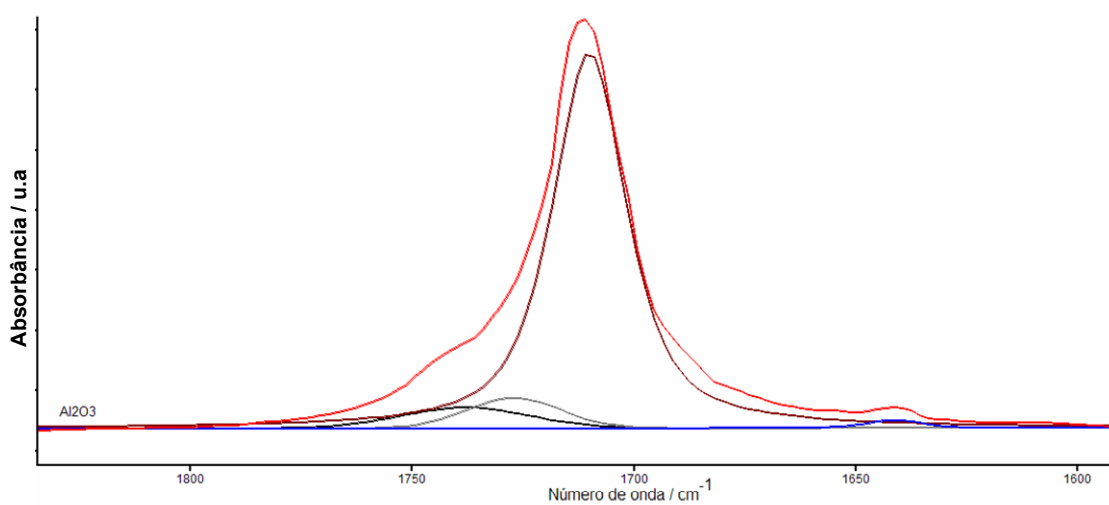


Figura 28. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina.

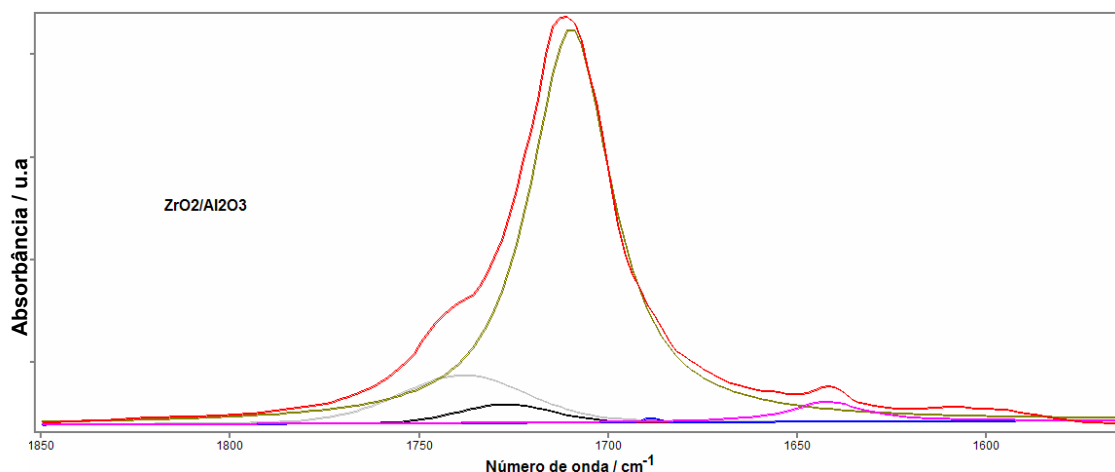


Figura 29. Deconvolução da curva do espectro da amostra de craqueamento na presença de alumina dopada com óxido de zircônio(IV).

Observa-se a presença de sobreposições de absorvâncias de compostos carbonilados além dos ácidos carboxílicos. Cetonas e aldeídos apresentam absorvância em números de onda maiores que os ácidos carboxílicos³⁹, por isso deduzem-se as suas possíveis absorvâncias nos espectros como sendo representadas pelos picos de número de onda acima do pico de número de onda mais próximo de 1711 cm^{-1} , e os aldeídos (região de $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$) com números de onda mais elevados que as cetonas (região de 1715 cm^{-1}).

A comparação da deconvolução do espectro do craqueado térmico na Figura 21 com as amostras de craqueamentos catalíticos mostra que as curvas referentes a esses aldeídos e cetonas sofreram diminuição. Isso mostra que o teor de compostos oxigenados foi reduzido pela ação dos catalisadores. Alguns deles não apresentaram tanta atividade, como a sílica pura e dopada (Figuras 22 a 24) em comparação à alumina pura e dopada (Figuras 25 a 29). Os desvios observados nos valores de número de onda desses compostos em relação à literatura podem ser explicados por se tratar de uma mistura de compostos carbonilados que estão presentes no craqueado, mostrando que esse tratamento matemático reúne nessas regiões os diferentes tipos de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Isso mostra que os craqueamentos feitos com alumina pura e dopada apresentaram expressivas diminuições quanto ao nível de acidez e teor de compostos oxigenados.

4.2 – Cromatografia

Cada cromatograma obtido das amostras de craqueamento apresenta vários picos, indicando um número elevado de substâncias presentes em cada uma delas. Nas figuras encontradas no Anexo deste trabalho pode-se ver que os picos também se encontram muito próximos, dificultando a identificação dos mesmos.

Pelo cruzamento de dados da identificação de compostos em cromatografia gasosa, confirma-se a presença de alquenos, alcanos, ácidos carboxílicos e outros compostos com grupos oxigenados, como grupos carbonila e/ou hidroxila. Na Tabela 3 pode-se verificar a composição do craqueado térmico do óleo de mamona, tomando cada tempo de retenção de intensidade considerável que foi detectado no espectrômetro de massa e identificando o composto com a sua similaridade no banco de dados do software. A lista obtida em CG-MS foi cruzada com a lista obtida em CG-FID pela mesma amostra e condições de análise, permitindo assim a identificação e composição em porcentagem de cada amostra.

É importante ressaltar que, após as análises em CG-FID e CG-MS, percebe-se em todas as amostras uma quantidade elevada de picos detectados e não identificados, o que impede que haja uma perfeita sincronia de informações da mesma amostra em equipamentos distintos. Por esse motivo, os picos identificados em cada amostra não compreendem todos os presentes nos cromatogramas.

A fim de estimar a diminuição de oxigenados nos produtos do craqueamento de mamona, calculou-se o teor de compostos oxigenados e hidrocarbonetos a partir das Tabelas obtidas em cada amostra.

Considerando os picos que puderam ser identificados, observa-se na Tabela 4 o teor de compostos oxigenados identificados em cada amostra em relação ao teor de hidrocarbonetos identificados. Embora seja interessante relatar tal informação, deve ser lembrado que há variações na quantidade total de compostos identificados nos cromatogramas, ou seja, as porcentagens da Tabela 4 não se originam de uma mesma porcentagem total, mas sugere uma idéia quanto a composição das amostras. Outra contribuição de tais dados

cromatográficos é a confirmação da presença de compostos também identificados em outros relatos sobre craqueamento de óleos vegetais.

Tabela 3. Tempos de retenção (RT), intensidades, teores e identificação dos picos analisados no craqueado térmico do óleo de mamona.

RT em FID	Área do Pico	%	Composto (% de similaridade no CG-MS)
6,666	33164,1	0,5341	2-propenal(96)
10,23	134685,4	2,1693	1-hexeno (89)
10,835	12585,4	0,2027	2-metil-butano (88)
11,114	1142,8	0,0184	ácido acético (87)
14,712	122727,3	1,9767	hexanal (80),
15,35	109058,2	1,7565	1-hepteno(92)
16,085	15573,5	0,2508	heptano(93)
16,485	1828,1	0,0294	n-hexanal(83)
21,792	1948,5	0,0314	1-octeno(93)
22,592	2029,2	0,0327	Octano(91)
22,724	3274,9	0,0527	2-octeno(93)
23,563	3419,7	0,0551	3-octeno(89)
27,209	1863043,8	3,0066	Ciclohexanona(90)
28,504	2853,2	0,046	heptanal(96)
28,592	6310	0,1016	1-nonanol(91)
29,058	5052,2	0,0814	nonano(92)
29,359	3268,5	0,0526	1-nonanol(87)
30,062	4419,3	0,0712	4-undeceno(86)
32,863	17439,1	0,2809	heptanol(95)
33,992	41362,9	0,6662	2-octanona(92)
34,374	2330,7	0,0375	Ac. Hexanóico(88)
34,982	3416,9	0,055	1-deceno(94)
35,372	3384,7	0,0545	decano(93)
35,612	1395,1	0,0225	2-deceno(92)
40,063	4431,8	0,0714	Ac. Heptanóico(91)
40,828	3297,6	0,0531	1-deceno(92)
41,256	4448,7	0,0717	undecano(94)
41,563	4463,7	0,0719	2-undeceno(93)
45,157	24026,3	0,387	Ac. Octanóico(90)
46,454	1589,7	0,0256	1-dodeceno(93)
47,013	2105,2	0,0339	dodecano(92)
50,218	26426,8	0,4256	Ac. Nonanóico(83)
51,777	3534,8	0,0569	4-dodeceno(92)
52,168	6141,3	0,0989	tridecano(91)
54,958	27704,3	0,4462	Ac. Decanóico(89)
56,883	12743,4	0,2052	1-tetradeceno(90)
59,782	10214,6	0,1645	ác. Ciclopentanoundecanóico(87)
59,912	3588,9	0,0578	Ac. 9-octadecenóico(85)
61,847	28707,7	0,4624	tetradecano(92)
86,165	2394,9	0,0386	ác. 10-undecenóico(89)

Tabela 4. Relação entre teor de compostos oxigenados e hidrocarbonetos que puderam ser identificados em cada amostra.

Catalisador	Teor de oxigenados(%)	Teor de hidrocarbonetos(%)
-	57,6	42,4
Ti/Al	33,4	66,6
Zn/Sn/Al	31,2	69,8
Si/Ti (4:1)	25,3	74,6
Zr/Al	20,4	79,6
Si/Ti (25:1)	19,5	80,5
Alumina	13,7	86,3
Sn/Al	12,2	87,8
SiO ₂	10,0	90,0

Apesar das limitações mostradas anteriormente quanto à análise dos cromatogramas, tais resultados dão evidências qualitativas de que os grupos oxigenados presentes nas amostras têm menor presença quando comparados ao craqueamento puramente térmico, podendo ser confirmados pelas análises em infravermelho.

4.3 – Propriedades físico-químicas dos produtos

Como explanado anteriormente, o índice de acidez é uma estimativa direta da quantidade de ácidos livres no produto obtido, expresso numericamente pela massa em miligramas de base que foi necessária para neutralizar a mistura obtida. A Tabela 5 mostra, em ordem decrescente, o nível de acidez obtido por craqueamento do óleo em estudo, o óleo de mamona. Observa-se que o craqueamento simplesmente térmico do óleo manifesta o maior índice em relação aos resultados obtidos nos craqueamentos catalíticos, evidenciando que todos os catalisadores estudados apresentam atividade na desoxigenação do produto.

As destilações automáticas forneceram os volumes destilados de acordo com a temperatura do processo para cada amostra, segundo a Tabela 5. A

viscosidade dos produtos das reações e suas respectivas densidades estão listadas na Tabela 5.

A alta viscosidade do óleo de mamona, como discutido na introdução, tem uma relação direta com o teor de oxigênio presente na mistura, devido a presença de ácidos carboxílicos e álcoois. Mas deve-se lembrar que a viscosidade de um óleo pode ser aumentada também pelo tipo de hidrocarbonetos presentes, tanto em relação ao tamanho das cadeias quanto ao grau de insaturação.

Observando essas características obtidas nas análises das amostras, pode-se comparar que o craqueado térmico possui alto índice de acidez em relação às outras amostras. Nesse caso vê-se que um dos fatores que rege tal propriedade é a concentração elevada de ácido na amostra, que pode ser confirmada pelo teor de compostos oxigenados (ácidos carboxílicos) que também é similarmente elevado. Percebe-se também que as viscosidades dos craqueados com sílica pura e dopada apresentaram-se maiores que a do craqueado térmico. Relacionando essa informação com os espectros obtidos de cada amostra (Figura 19), percebe-se que a evidente presença de álcoois determinou a viscosidade final da mistura em cada amostra em um valor mais elevado que o térmico. Sabe-se também que os índices de cetano dessas amostras mostraram-se inferiores ao craqueado térmico, o que dá mais uma evidência de que a viscosidade mais elevada está mais relacionada aos álcoois presentes nas amostras.

Nas outras amostras, pode-se perceber que a viscosidade aumenta não só pelo alto índice de acidez, mas possivelmente pela maior concentração de hidrocarbonetos de cadeia mais longa presentes na mistura. Esse caso pode ser exemplificado usando os resultados obtidos nas análises dos craqueados na presença de alumina dopada com óxidos metálicos. Tais amostras apresentaram valores de índices de acidez mais baixos, mas valores de viscosidade mais elevados. Faz sentido, quando se observa a curva de destilação dessas amostras (Tabela 5), que dão informações quanto ao volume destilado em função da temperatura. Observa-se que a curva de destilação do craqueado obtido na presença de alumina mostra que a 50 % do volume destilado a temperatura se encontra acima de 280 °C, revelando que a sua composição é de hidrocarbonetos mais pesados que em outras amostras.

A presença de ácidos livres determinada pelo índice de acidez mostra que a presença deste na mistura obtida é um dos responsáveis pelo índice de cetano não apresentar valor maior que 45,0, uma vez que os pontos de temperatura extraídos da destilação para determinação do índice de cetano se mostraram mais baixos.

Por outro lado, vê-se que os resultados obtidos nos craqueamentos catalíticos apresentaram valores maiores de cetano em comparação ao térmico. Em outras palavras, os resultados mostram que apesar de haver relativamente presença de ácido nos produtos obtidos nos craqueamentos catalíticos, quando usada a alumina pura ou dopada, houve sucesso no objetivo de diminuir o teor de oxigenação dos mesmos e melhorara as propriedades físico-químicas do combustível obtido.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas dos craqueados térmico e catalítico em comparação com as especificações do Diesel

Propriedade Amostras	Índice de acidez (mg KOH / g de óleo)	Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	Densidade a 20 °C (g . cm ⁻¹)	Temperatura de destilação a 10 % (T10) (°C)	Temperatura de destilação a 50 % (T50) (°C)	Temperatura de destilação a 90 % (T90) (°C)	Índice de cetano
Térmico	139,1	1,90	0,8547	187,9	285,9	380,2	35,4
Sílica	125,7	2,17	0,8642	129,0	241,3	346,9	35,3
Ti/Si (razão 1:4)	116,6	2,56	0,8611	124,5	248,7	348,4	36,9
Ti/Si (razão 1:25)	116,1	2,14	0,8674	120,3	233,8	341,4	34,0
Alumina	114,1	3,21	0,8707	132,1	280,8	345,0	36,3
Zr/Al	90,4	2,35	0,8526	115,9	249,1	345,2	39,2
Ti/Al	79,4	1,87	0,8480	117,1	250,6	334,2	40,4
Sn/Al	77,5	1,99	0,8453	120,4	244,4	340,6	40,4
Zn/Sn/Al	77,2	1,64	0,8424	115,2	235,6	336,4	40,0
Diesel (ANP 15)	-	2,0 – 5,0	0,820 – 0,880	anotar	245 – 310	Máx. 370	45

5. Conclusão

Após as análises e tratamentos realizados com as amostras de craqueamento térmico e catalítico de óleo de mamona e pela comparação dos dados obtidos, observou-se que todos os materiais utilizados como catalisadores nos craqueamentos foram ativos no processo de desoxigenação. Todos eles apresentaram resultados que, quando comparados ao produto de craqueamento térmico de óleo de mamona, mostraram melhores propriedades combustíveis.

Foi observado que houve maior atividade de alguns catalisadores em relação a outros. Comparando os resultados das análises a fim de ordená-los de forma decrescente quanto a essa atividade, a alumina pura e dopada com óxidos metálicos apresentou melhor atividade em relação aos catalisadores com sílica.

Pôde-se concluir também que as propriedades dos melhores produtos obtidos neste trabalho aproximaram-se bastante das especificações requeridas para o uso desse material como combustível em motores diesel. Em outras palavras, os fatores determinantes nas especificações de diesel, que estavam distantes no produto de craqueamento térmico do óleo de mamona, mostraram-se mais próximos devido à ação catalítica dos materiais utilizados nas reações.

Diante dos resultados obtidos, tornam-se interessantes estudos sobre aluminas dopadas com outros óxidos metálicos como catalisadores em craqueamento de óleo de mamona, pois podem trazer resultados ainda mais proveitosos e informações relevantes quanto ao comportamento desse óleo submetido à pirólise. Os estudos deste trabalho também podem auxiliar o uso desses catalisadores em sistemas contínuos e em larga escala para trazer novas informações.

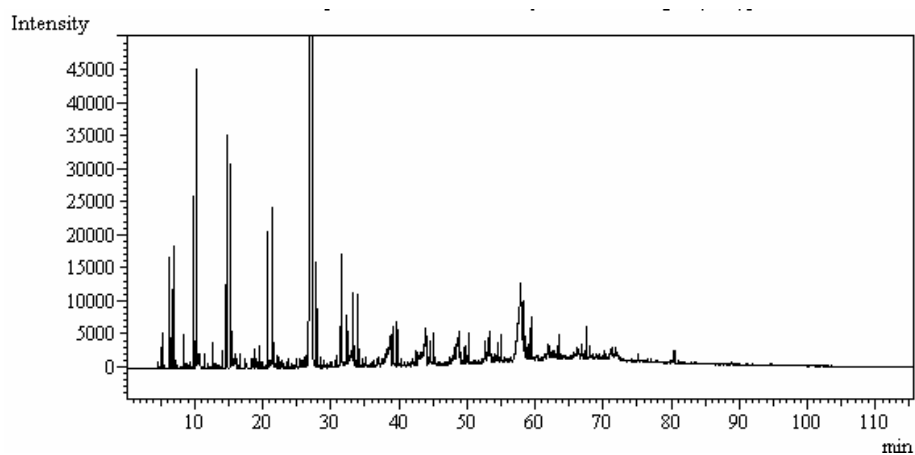
6 – Referências Bibliográficas

1. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, A.D.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubin, J.C.; Suarez, P.A.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2004**, 71, 987.
2. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
3. Prasad, Y. S.; Bakhshi, N. N.; Mathews, J. F.; Eager, R. L.; *Can.J. Chem. Eng.* 1986, 64, 278-284.
4. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Belo Horizonte, 1983.
5. Suarez, P.A.Z.; *Informativo Brejeiro número 10*, **2002**.
6. Melde, R.W.; Maasing, I.M.; Johansson, T.B.; *Annu. Rev. Energy* **1989**, 14, 425.
7. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
8. Gusmão da Silva, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R.; *Catal. Today*. **1989**, 5, 533.
9. Chang, C.C.; Wan, S.W.; *Industrial and Engineering Chemistry*. **1947**, 39 (12): 1543-1548.
10. Idem, R.O.; Katikaneni, S.P.R.; Bakhshi, N.N.; *Energy Fuels*. **1996**, 10, 1150.
11. <http://www.ars.usda.gov/is/AR/archive/apr02/>, acessado em março de 2005.
12. Vonghia, E; Boocock, D.G.B.; Konar, S.K.; Leung, A.; *Energy and Fuels*. **1995**, 9, 1090-1096.
13. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1781.
14. Klopogge, J.T.; Duong, L.V.; Frost, R.L.; *Environmental Geology*. **2005**, 47 (7), 967-981.
15. Otto, R.B.; *Boletim do Instituto de Óleos*. **1945**, 3.
16. Charusiri, W.; Vitidsant, T.; *Energy and Fuels*. **2005**, 19, 1783-1789.
17. Adjaye, J.D.; Bakhshi, N.N.; *Fuel Processing Technology*. **1995**, 45, 161-183.
18. D 130 – 94. Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test. *American Standard Test Methods*. **2000**.
19. Moretto, Eliane.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Varela: São Paulo, **1998**.
20. Tchapla, A.; Mejanelle, P.; Bleton, J., et al.; *Journal of Separation Science*. 2004, 27 (3), 217-234
21. Gonçalves, N. P.; Martins, H.; *Comportamento e Produção Oleífera de Cultivares de Mamona em Solos do Noroeste de Minas Gerais*. Trabalho Não Publicado.
22. Carvalho, J. A. T.; *Ricinus communis L. Estudo Sistemático*, Ministério do Ultramar, Jardim e Museu Agrícola do Ultramar, Lisboa, 1956.
23. CEPED-Apud Francisco Xavier Hemerly, *Mamona: Comportamento e Tendências no Brasil*, EMBRAPA: 1981.

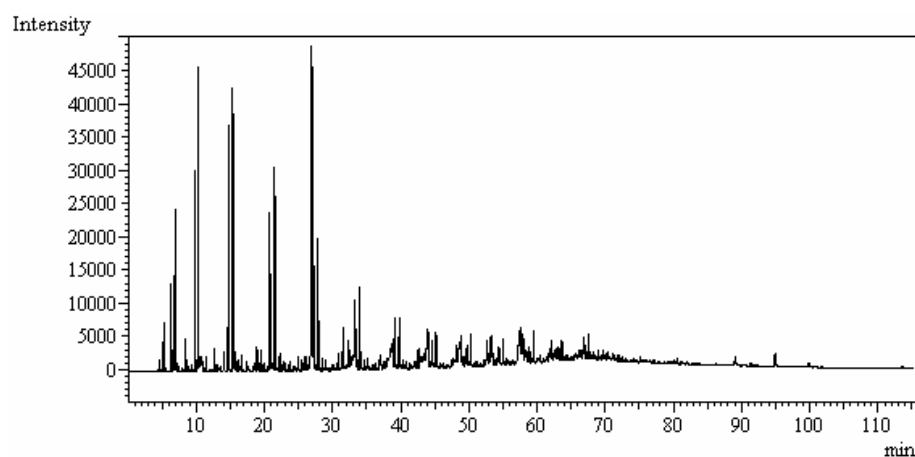
-
24. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.F.; *TRANSFORMAÇÃO DE TRIGLICÉRIDOS EM COMBUSTÍVEIS, MATERIAIS POLIMÉRICOS E INSUMOS QUÍMICOS: ALGUMAS APLICAÇÕES DA CATÁLISE NA OLEOQUÍMICA*. **2006**, Trabalho não publicado.
25. <http://www.ibge.gov.br>, acessado em março de 2006.
26. Crossley, A.; Heyes, T.D.; Hudson, B.J.F.; *Journal Of The American Oil Chemists Society*. **1962**, 39, 9-13.
27. Idem, R. O. et al.; *Fuel Processing Technology*. **1997**, 51, 101-125.
28. Busca, G.; *Catalysis Today*. **1998**, 191-206.
29. Cd 3d-63 1997.; Sampling And Analysis of Comercial Fats and Oils. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1976**, 59:658.
30. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels*, **1996**, 10, 1150-1162.
31. Sharma, R. K.; Bakhshi, N. N.; *Can. J. Chem. Eng.*, **1991**, 69, 1071.
32. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Fuel Processing Technology* **1997**, 51, 101.
33. Santos, F. R.; Ferreira, J. C. N.; *Quím. Nova*, **1998**, 21, 560.
34. Dandik, L.; Aksou, A.; Erdem-Senatar, A.; *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 1148.
35. http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200047&lng=en&nrm=iso, acesso em 20 de Março de 2006.
36. Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; Mao, V.; Liu, J.; *Fuel*, **1994**, 73, 642.
37. Stocker, M.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 82 (3), 257.
38. R. Stern, J. C.; Guibet e J.; *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 1983, 38 (1), 121.
39. Silverstein, Webster. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6ª ed., LTC: New York, 1998.

7. Anexo

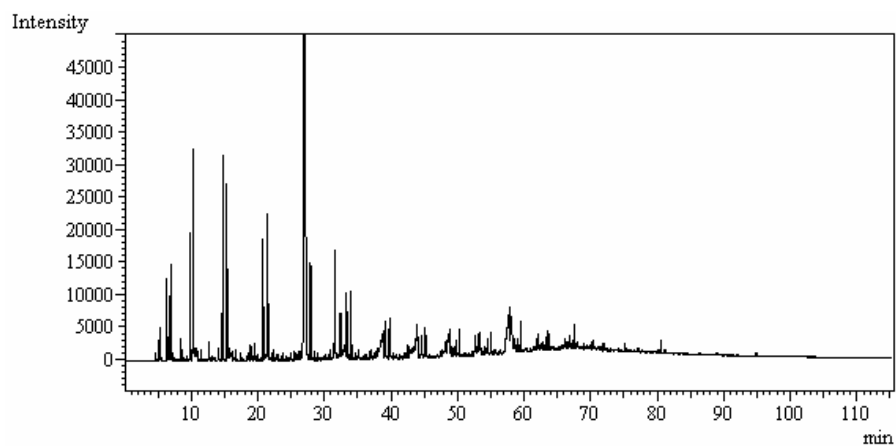
Cromatogramas das amostras de craqueamento térmico e catalítico



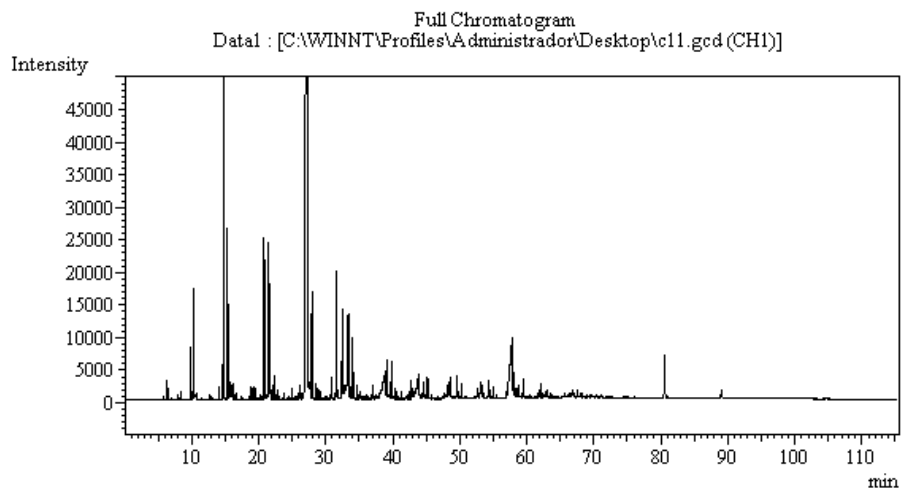
Craqueamento térmico



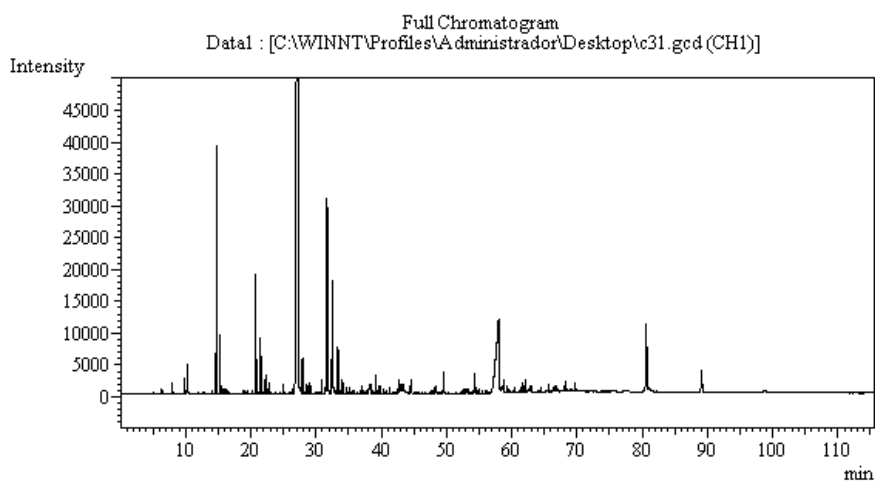
Craqueamento catalítico com Al_2O_3



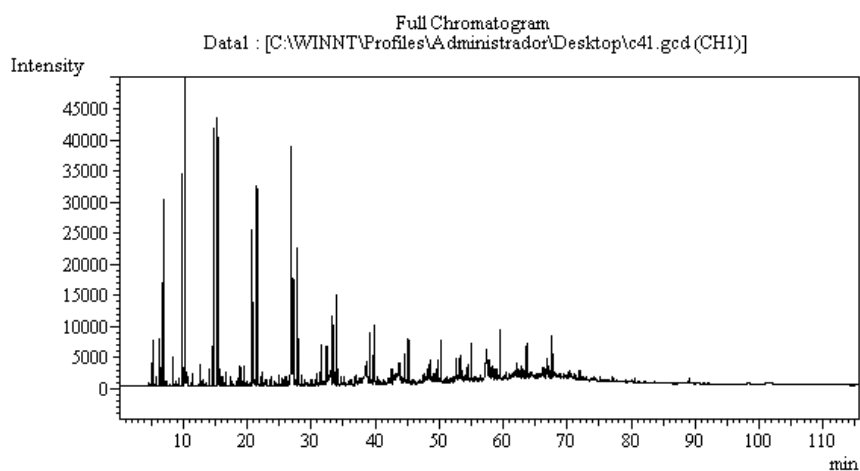
Craqueamento catalítico com SiO_2



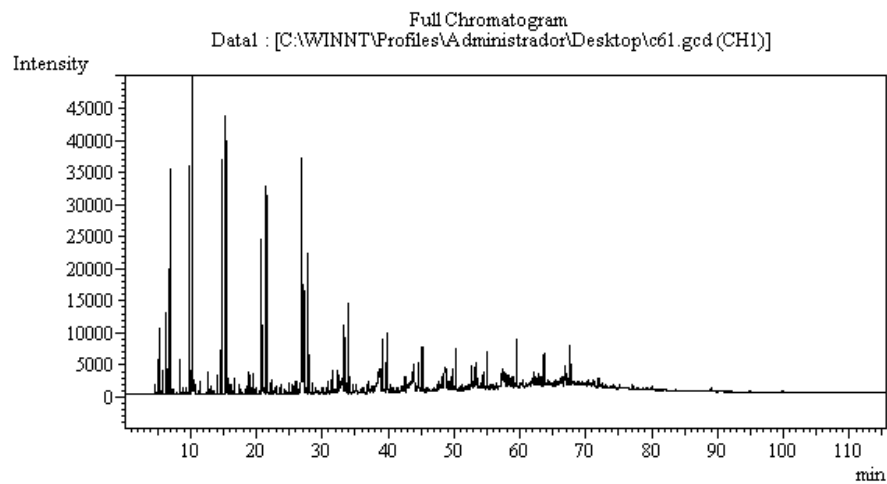
Craqueamento catalítico com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (razão 1:3)



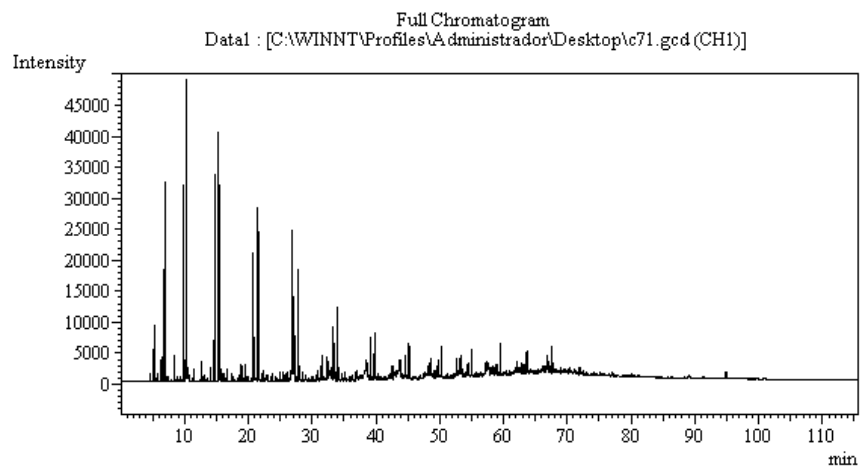
Craqueamento catalítico com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (razão 1:25)



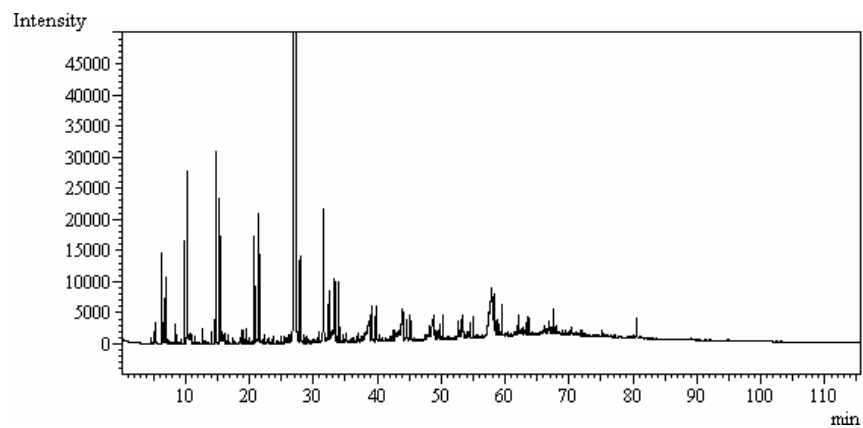
Craqueamento catalítico com $\text{SnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Craqueamento catalítico com $\text{ZnO}/\text{SnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Craqueamento catalítico com $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



Craqueamento catalítico com $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$