



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS ÓLEOS DE INAJÁ E MARACUJÁ PARA A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

RELEM CATIVO DA CONCEIÇÃO

Manaus
2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

RELEM CATIVO DA CONCEIÇÃO

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS ÓLEOS DE INAJÁ E MARACUJÁ PARA A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar
Co-Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Isabel Pais da Silva

Manaus
2010

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAM

C744c Conceição, Relem Cativo da
Craqueamento catalítico dos óleos de inajá e maracujá para a obtenção
de biocombustíveis / Relem Cativo da Conceição. - Manaus, AM : UFAM,
2010.
70 f. : il. ; 30 cm

Inclui referências.

Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal do Amazonas.
Orientador: Prof. Dr. Jamal da Silva Char.

1. Biocombustíveis 2. Inajá – Óleos vegetais 3. Maracujá – Óleos
vegetais 4. Óleos vegetais como combustível 5. Tecnologia química
6. Biotecnologia I. Char, Jamal da Silva (Orient.) II. Título

CDU (2007): 665.644.2 (043.3)

RELEM CATIVO DA CONCEIÇÃO

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DOS ÓLEOS DE INAJÁ E MARACUJÁ PARA A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Química, área de concentração, Química Analítica.

Aprovada em: 09/02/2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar – Orientador/Presidente
Universidade Federal do Amazonas – UFAM



Prof.ª Dr.ª Maria Isabel Pais da Silva – 2º Orientadora
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO



Prof.ª Dr.ª Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Membro
Universidade Federal do Amazonas – UFAM



Prof.ª Dr.ª Tereza Cristina Souza de Oliveira – Membro
Universidade Federal do Amazonas – UFAM

DEDICATÓRIA

À minha mãe que sempre me apoiou e incentivou em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pelo dom da vida e por ter me dado força suficiente para concluir mais esta etapa, por todas as graças a mim concedidas e por seu infinito amor.

Aos meus pais **Izabel Cativo da Conceição** e **Raimundo Carvalho da Conceição** pelo amor, carinho e apoio incondicional.

Aos meus irmãos **Rainer**, **Rander**, **Ranna** e **Estélio** pela amizade, apoio, carinho e dedicação.

Ao meu namorado **Kelson** pelo amor, companheirismo e dedicação.

Ao professor **Jamal da Silva Chaar** pela valiosa orientação.

A professora **Maria Isabel Pais da Silva** pela valiosa co-orientação.

Gostaria de agradecer as professoras **Ivoneide de Carvalho Lopes Barros** e **Tereza Cristina Souza de Oliveira**, membros da banca examinadora, por aceitarem o convite, e pelas valiosas contribuições neste trabalho.

Aos amigos **Nilce**, **Cris Mota**, **Tháísa**, **Vera**, **Elson**, **Cristiane Daliassi**, **Katiúscia**, e **Alcinei** pela amizade e incentivo.

Aos amigos **Cléo**, **Desireé**, **Rosinaldo**, **Marcelo**, **Mônica**, **Victor**, **Larissa** (Laptec) pelo carinho, apoio e amizade.

Aos amigos **Dani**, **Felipe**, **Otávio**, **Guilherme** pelo apoio, amizade, carinho e pelas análises físico-químicas dos produtos (LACCOM – PUC).

Aos amigos **Bruno**, **Carla**, **Henrique**, **Sami**, **Victor**, **Débora Carneiro** e **Tânia** (LABCAT – PUC) pelo incentivo, apoio, amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (**CNPq**), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**), e a

Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (**FAPEAM**) pelos auxílios financeiros concedidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ocorre a temperaturas elevadas, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo do craqueamento catalítico dos óleos de inajá e maracujá, utilizando como catalisadores ácido fosfórico suportado em alumina e material mesoporoso (SBA-15), nas proporções de 15% e 30%. Os óleos de inajá e maracujá foram obtidos por extração mecânica, sendo caracterizados química e fisico-quimicamente, os resultados obtidos apresentaram-se favoráveis para a utilização destes como matéria-prima na produção de biocombustíveis. Os catalisadores foram caracterizados segundo as análises adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET), fluorescência de raios X, difração de raios X, adsorção de piridina e detecção por infravermelho. Os produtos obtidos nas reações de craqueamento catalítico foram caracterizados segundo as normas ASTM para índice de acidez (D664), resíduo de carbono (D4530), densidade a 20°C (D4052), viscosidade cinemática a 40°C (D445). A caracterização química foi feita por infravermelho. A partir das análises dos produtos obtidos nas reações de craqueamento foi possível verificar que o craqueado do óleo de maracujá utilizando H_3PO_4/Al_2O_3 como catalisador foi o que apresentou o menor índice de acidez.

Palavras chave: craqueamento catalítico, óleo de inajá, óleo de maracujá, H_3PO_4/Al_2O_3 , $H_3PO_4/SBA-15$

ABSTRACT

The process of cracking or pyrolysis of oils and fats, occurs at high temperatures, the presence or absence of catalyst. In this reaction, the breaking of the molecules of triglycerides leads to the formation of a mixture of hydrocarbons and oxygenates, linear or cyclic, such as alkanes, alkenes, ketones, carboxylic acids and aldehydes, and carbon monoxide, carbon dioxide and water. Despite the simplicity of using only high temperatures to carry out the cracking, the biggest drawback is the availability of oxygenates in the final product, which makes it slightly acidic. This study aimed to conduct a study of the catalytic cracking of oils inajá and passion, using phosphoric acid as catalysts supported on alumina and mesoporous material (SBA-15), in proportions of 15% and 30%. Inajá oils and passion were obtained by mechanical extraction, characterized chemical and physico-chemically, the results proved favorable for the use of feedstock in the production of biofuels. The catalysts were characterized according to the analysis adsorption / desorption of nitrogen (BET method), X-ray fluorescence, X-ray diffraction, adsorption of pyridine and infrared detection. The products obtained in catalytic cracking reactions were characterized according to ASTM standards for acid value (D664), carbon residue (D4530), density at 20 ° C (4052), viscosity at 40 ° C (D445). The chemical characterization was made by infrared. From our analysis of the products obtained in reactions of cracking was also observed that the cracked oil using $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ passion was the catalyst that presented the lowest acidity.

Key – word: Cracking catalytic, inajá oil, passion oil, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz Energética Brasileira.	20
Figura 2: Aspectos da palmeira de Inajá. (a) palmeira, (b) cachos, (c) corte, (d) amêndoas. .	25
Figura 3: Aspectos do fruto do maracujazeiro	27
Figura 4: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação.	29
Figura 5: fluxograma do processo produtivo de biodiesel	30
Figura 6: Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário Instável, (B) Ácidos Carboxílicos, (C) Ceteno e (D) Acroleína.....	31
Figura 7: Reação global para o craqueamento primário.....	32
Figura 8: Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.	33
Figura 9: Representação esquemática do processo de descarboxilação.....	33
Figura 10: Sistemas de extração mecânica. (a) cozinhador (b) extratora radial tubular.....	37
Figura 11: Esquema da impregnação pelo método do ponto úmido.....	41
Figura 12: Fluxograma da preparação e caracterização dos catalisadores.....	43
Figura 13: Reator semi-batelada.	44
Figura 14: Titulador Potenciométrico Automático.....	45
Figura 15: Equipamento de determinação do Resíduo de Carbono.	48
Figura 16: Fluxograma do processo de craqueamento dos óleos de inajá e maracujá.	49
Figura 17: Óleos obtidos por extração mecânica (a) óleo de maracujá; (b) óleo de inajá.	50
Figura 18: Espectro de FT – IR do óleo de inajá	52

Figura 19: Espectro de FT – IR do óleo de maracujá.....	52
Figura 20: Difratoograma de raios X da alumina e dos catalisadores.....	54
Figura 21: Difratoograma de raios X do suporte SBA-15 e seus catalisadores.	54
Figura 22: Espectro de infravermelho do catalisador H_3PO_4/Al_2O_3 15%.....	56
Figura 23: Espectro de infravermelho do catalisador H_3PO_4/Al_2O_3 30%.....	57
Figura 24: Espectro de infravermelho do catalisador $H_3PO_4/SBA-15$ 15%.	57
Figura 25: Espectro de infravermelho do catalisador $H_3PO_4/SBA-15$ 30%	58
Figura 26: Espectro de FT-IR do craqueado do óleo de inajá utilizando como catalisadores H_3PO_4/Al_2O_3 15% e H_3PO_4/Al_2O_3 30%.....	60
Figura 27: Espectro de FT – IR do craqueado do óleo de maracujá utilizando como catalisadores H_3PO_4/Al_2O_3 15% e H_3PO_4/Al_2O_3 30%.	62
Figura 28: Espectro de FT – IR do craqueado do óleo de maracujá utilizando como catalisadores $H_3PO_4/SBA -15$ 15% e $H_3PO_4/SBA -15$ 30%.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das principais culturas oleaginosas do Brasil.....	23
Tabela 2: Composição em ácidos graxos (%) do óleo da amêndoa de Inajá (Maximiliana maripa).....	26
Tabela 3: Caracterização química do óleo de maracujá.	28
Tabela 4: Propriedades físico-químicas de produtos de craqueamento.....	34
Tabela 5: Caracterização físico-química dos óleos	51
Tabela 6: Absorção no IV do óleo de maracujá	51
Tabela 8: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores	53
Tabela 9: Percentual de catalisador impregnado no suporte.	55
Tabela 10: Caracterização físico-química dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de inajá.	59
Tabela 11: Caracterização físico-química dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de maracujá.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IA	Índice de Acidez
IS	Índice de Saponificação
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
KOH	Hidróxido de Potássio

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Geral:	18
2.1.1 Específicos:.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Fontes Atuais de Energia.....	19
3.2 Biocombustíveis	20
3.3 Matérias – Primas	22
3.3.1 Obtenção de óleos e gorduras	24
3.3.2 Óleo de Inajá.....	25
3.3.3 Óleo de Maracujá.....	26
3.4 Uso de óleos vegetais como combustível	28
3.5 Transesterificação	29
3.6 Craqueamento de Óleos e Gorduras (Pirólise)	30
3.6.1 Craqueamento Térmico	32
3.6.2 Craqueamento Catalítico	34
3.6.3 Catalisadores.....	35

4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Matéria – prima	36
4.1.1 Caracterização dos óleos	37
4.1.2 Índice de Acidez	37
4.1.3 Índice de Saponificação.....	38
4.1.4 Viscosidade.....	39
4.1.5 Massa Específica	39
4.1.6 Densidade	40
4.2 Preparação do Catalisador	40
4.3 Caracterização do Catalisador	41
4.3.1 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (método BET).....	41
4.3.2 Difração de raios X.....	41
4.3.3 Fluorescência de raios X.....	41
4.3.4 Adsorção de Piridina	42
4.4 Reações de Craqueamento.....	43
4.4.1. Caracterização dos Produtos.....	44
4.4.2 Índice de Acidez	44
4.4.3 Massa específica a 20°C	46
4.4.4 Viscosidade cinemática a 40°C.....	47
4.4.5 Resíduo de Carbono	47
4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

5.1 Matéria-prima	50
5.2 Caracterização do Catalisador	53
5.2.1 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (Método BET)	53
5.2.2 Difração de raios X.....	53
5.2.3 Fluorescência de raios X.....	55
5.2.4 Adsorção de Piridina	55
5.3 Reações de Craqueamento.....	58
5.3.1 Caracterização dos Produtos.....	58
6. CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação ao desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia. (FERRARI et al., 2005)

A ampliação da consciência ecológica, aliada a um possível desenvolvimento econômico-social também têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial (SCHUCHARDT, et al., 2001). Nesse contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros (SUAREZ et al., 2007).

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível, o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 – 1913), inventor do motor de ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001). Porém sua utilização direta traz muitos danos ao motor, além de apresentar alta viscosidade e combustão incompleta, o que explica a necessidade de processos de transformação como transesterificação e craqueamento para melhorar suas propriedades físico-químicas, possibilitando sua utilização em motores de geração energética.

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. (SUAREZ et al., 2007)

Apesar da aparente simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido (DA ROCHA FILHO et al., 1993). É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados. (SUAREZ et al., 2007)

A necessidade de se buscar fontes renováveis de energia, aliada a necessidade de analisar novas matérias-primas para este fim, justifica a realização deste projeto que propõe um estudo sobre a obtenção de biocombustível pelo processo de craqueamento catalítico, utilizando como matérias-primas os óleos de inajá (*Maximiliana maripa*) e maracujá (*Passiflora edulis*). E como catalisadores H_3PO_4/Al_2O_3 , $H_3PO_4/SBA-15$

2. OBJETIVOS

2.1 Geral:

Obter biocombustíveis pelo processo de craqueamento catalítico dos óleos vegetais de Inajá e Maracujá, utilizando como catalisador ácido fosfórico suportado em alumina e material mesoporoso (SBA-15).

2.1.1 Específicos:

- Analisar os fatores físico-químicos dos óleos vegetais de inajá e maracujá caracterizando-os mediante os métodos da Norma Alemã de caracterização de óleos e gorduras.
- Analisar os fatores físico-químicos dos produtos de craqueamento catalítico dos óleos de inajá e maracujá, respectivamente, caracterizando-os mediante a norma internacional "American Society for Testing and Materials" (ASTM).
- Analisar as caracterizações estruturais dos óleos de inajá e maracujá e do produto craqueado obtido a partir destes, através de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-IR).
- Analisar as propriedades dos catalisadores empregados no processo de craqueamento, bem como seu efeito nas reações realizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fontes Atuais de Energia

Os preços mundiais do petróleo têm estado acima de US\$ 60 por barril há quase um ano e acima de US\$ 40 há mais de dois anos, tempo suficiente para que os formuladores de políticas de todo o mundo reconheçam que se pode ter chegado ao fim do "petróleo barato" (FULTON, 2007). Essa não é a única preocupação relacionada ao petróleo, o impacto ambiental causado pelas emissões de gases poluentes oriundos de sua queima também tem sido muito discutido, o que levou a realização em 1997, no Japão, do Protocolo de Kyoto. Este foi um dos mais importantes eventos direcionados à redução de emissão de gases poluentes. O documento estabelece a redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂), responsável por 76% das emissões relacionadas ao aquecimento global, e outros gases do efeito estufa, nos países industrializados (O GLOBO, 2007), sob pena de multa. No entanto essa determinação é um tanto flexível, uma vez que permite que estes países, quando não conseguirem atingir sua meta, comprem créditos de carbono de nações que elaborem projetos visando essa redução. A comercialização de carbono é feita através do MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) (CEBDS, 2003), e mais uma vez o Brasil se destaca, sendo que este é responsável por 20% de todos os projetos do MDL.

Estes fatores impulsionam a busca por outras fontes energéticas. Devido a grande extensão territorial e a seu clima propício à plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial de biomassa para fins alimentício, químico e energético (DANTAS, 2006). Essa particularidade reflete a grande disponibilidade de recursos naturais

do país, incluindo água, terra e radiação solar, que leva a uma vocação mineral, agrícola e agroindustrial da economia brasileira (SANTOS et al, 2007).

No Brasil, a participação de fontes de energia fóssil é historicamente menor do que aquela verificada para o resto do mundo e, ao analisar a matriz energética brasileira (Figura 1), fica evidente a sobreposição dos recursos renováveis (45.4%), sendo 13.9% provenientes da hidroeletricidade e 31.5% de biomassa, aos de origem fóssil, o que justifica a consolidação brasileira na produção de biocombustíveis.

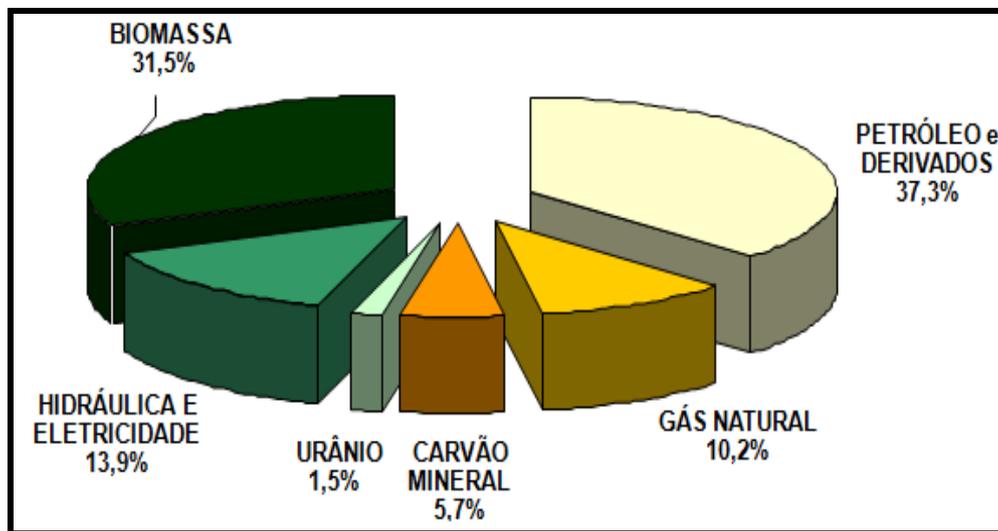


Figura 1: Matriz Energética Brasileira. Fonte: MME, 2009

O Brasil possui além de grande oferta em biomassa, uma larga experiência na produção e consumo de combustíveis de origem renovável. Grande parte do percentual de biomassa envolvido é decorrente da cana-de-açúcar (álcool), no entanto, com a inclusão de 4% do biodiesel no diesel de petróleo este índice tende a aumentar consideravelmente.

3.2 Biocombustíveis

O Brasil detém um amplo histórico em combustíveis de origem renovável, que teve início com a crise energética de 1973, com o aumento dos preços do petróleo (PARENTE,

1993). Em 1931, o etanol de cana passou a ser oficialmente misturado a gasolina (SANTOS *et al.*, 2007), que na época era importada. Porém, a evolução deste combustível no país ocorreu somente em 1975 com a implantação do PRÓ-ALCOOL (Programa Nacional do Álcool) (GOLDEMBERG e MOREIRA, 1999) a partir do Decreto Federal nº76.593 que, ainda é considerado o maior programa de biocombustível do mundo, dentre as regulamentações deste programa podemos citar, a utilização de álcool anidro na gasolina que, hoje varia entre 20 a 25% e a utilização do álcool hidratado como combustível (GOLDEMBERG *et al.*, 2004). Esta medida trouxe uma economia para o país em mais de um bilhão de barris de petróleo (O GLOBO, 2007).

Outro acontecimento de destaque com relação a inclusão do biodiesel foi a criação do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) através da lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu este combustível na matriz energética brasileira. Esta lei previa a inclusão opcional de 2% de biodiesel no óleo diesel mineral até 2008, quando este percentual passaria a ser obrigatório e, a adição de 5% seria autorizada, passando a ser obrigatória em 2013 (MENEGETTI e SUAREZ, 2007). Em seu artigo 4º esta lei define biodiesel como sendo biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005). Esse amplo conceito não faz restrições com relação a processos de obtenção do combustível, porém, convencionou-se chamar de biodiesel, aquele obtido por processo de transesterificação.

A implementação de um programa energético com biodiesel abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de emprego por capital investido, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural, favorecendo a inclusão social de pequenos agricultores, principalmente das regiões Norte e

Nordeste do país. Desse modo, a lei estabelece isenção ou incentivos fiscais para a agricultura familiar e para aqueles que comprarem matéria-prima desses agricultores. Diante dessas afirmações, o Brasil apresenta condições invejáveis para se tornar um grande fornecedor mundial de biodiesel por tratar-se do único país do mundo onde ainda existem grandes territórios agricultáveis disponíveis (SANT'ANNA, 2003).

Dentre as muitas vantagens que o biodiesel oferece, podemos citar seu caráter renovável, a diminuição da emissão de gases poluentes, podendo reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas e, reduzir em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (LIMA, 2004).

Talvez a maior desvantagem do biodiesel seja a questão de viabilidade econômica. O custo do biodiesel é mais elevado que o do diesel mineral, (MOTHÉ et al., 2005) podendo ser um empecilho à sua produção.

3.3 Matérias – Primas

O Brasil é um país com conhecida riqueza de espécies oleaginosas, devido sua alta diversidade biológica. O que propicia que este tenha grande variedade de matérias-primas para a produção de biodiesel sem interferir diretamente no setor alimentício, apesar da soja ser a oleaginosa mais utilizada para este fim, no país. A **Tabela 1** mostra algumas das espécies com potencial para utilização como matéria-prima na produção de biocombustíveis.

Tabela 1: Características das principais culturas oleaginosas do Brasil. Fonte: BRASIL, 2005

Espécie	Nome científico	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de colheita por ano	Rendimento (t óleo ha ⁻¹)
Dendê	<i>Elaeis guineensis</i> L.	Amêndoa	22	12	3 – 6
Côco	<i>Cocos nucifera</i> L.	Fruto	55 – 60	12	1,3 – 1,9
Babaçu	<i>Orbignya phalerata</i> Mart.	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3
Girassol	<i>Helianthus annuus</i> L.	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,9
Canola	<i>Brassica napus</i> L.	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona	<i>Ricinus communis</i> L.	Grão	45 – 50	3	0,5 – 0,9
Amendoim	<i>Arachis hypogea</i> L.	Grão	40 – 43	3	0,6 – 0,8
Soja	<i>Glycine Max</i> (L.) Merril	Grão	18	3	0,2 – 0,4
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Grão	15	3	0,1 – 0,2

Os biocombustíveis são somente um dos produtos de transformação da biomassa numa sociedade moderna, baseada na biomassa socialmente inclusiva e ecologicamente sustentável. Outros usos incluem a alimentação humana e animal, fertilizantes, materiais de construção, matérias-primas industriais (fibras, plásticos, etc), produtos farmacêuticos e cosméticos. (SACHS, 2005)

Os óleos vegetais representam uma das matérias-primas para a produção de biocombustíveis seja pelo processo de transesterificação ou craqueamento. Estes podem ser obtidos a partir de frutos, sementes, castanhas e folhas de diversas espécies vegetais (palmeiras, leguminosas, cereais, gramíneas, etc) (MORETTO e FETT, 1998). A industrialização das sementes oleaginosas compreende a produção de óleo bruto e de torta ou farelo residual.

As características e propriedades destes óleos influenciam fortemente nas características e conseqüentemente na qualidade do produto formado (SUAREZ, 2005). A Amazônia, detentora de grande diversidade em espécies oleaginosas teria muito a contribuir para o desenvolvimento social e econômico da região. A oleaginosa de maior interesse na Amazônia é o dendê (Palma) (URQUIABA et al, 2005), (TAMUNAIDU e BATHIA, 2007) (*Elaeais guineensis* L.), que possui grandes pesquisas e alto rendimento já comprovado.

Outras espécies como babaçu (*Orbignya phalerata* Martius) (PARENTE, 2003), inajá (*Maximiliana maripa* Drude) (BEREAU et al, 2001) e pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) apresentam rendimento significativo, além de se adequarem muito bem ao clima regional.

Estas são apenas algumas das muitas espécies que podem servir de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, o que coloca a Amazônia em situação favorável para um desenvolvimento econômico, e energético. Alguns dos óleos serão citados neste trabalho.

3.3.1 Obtenção de óleos e gorduras

Como mencionado 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, entre outros) beneficiam essencialmente tecidos gordurosos, sendo também empregados peles e ossos. Enquanto que os de origem vegetal são obtidos a partir de frutos, sementes, castanhas e folhas de diversas espécies vegetais (palmeiras, leguminosas, cereais, gramíneas, etc). (MORETTO E FETT, 1998)

A obtenção de óleo bruto segue as seguintes etapas: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria-prima e extração do óleo bruto. Essa extração 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.

3.3.2 Óleo de Inajá

O inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente a família Arecaceae (Palmae) pode ser encontrado em toda a Amazônia e países circunvizinhos; tendo sua maior incidência no Estado do Pará e mais precisamente no estuário amazônico (CAVALCANTE, 1991), é uma espécie altamente resistente a inundações, queimadas, a condições de baixa fertilidade do solo e por isso considerada uma praga por muitos habitantes locais.

Esta palmeira produz um grande cacho de frutos ovóides, ainda pouco explorado. Estes frutos possuem uma forma cônica composto de uma semente lenhosa e dura de quebrar (**Figura 2**), de cor pardo – amarelo, de 3 a 4 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro. É recoberto de um epicarpo fibroso, e entre o epicarpo e o caroço, encontra-se uma massa, pouco pastosa, quando o fruto está ainda verde. A semente contém de 1 a 3 amêndoas. Da amêndoa é extraído um óleo quase igual ao de babaçu quanto a qualidade, de cor claro-transparente. O óleo da polpa e da amêndoa possui cor, propriedade e qualidade muito diferente, ao contrário do óleo de palma e palmiste, os quais são muito parecidos. (MOTA e FRANÇA, 2008)

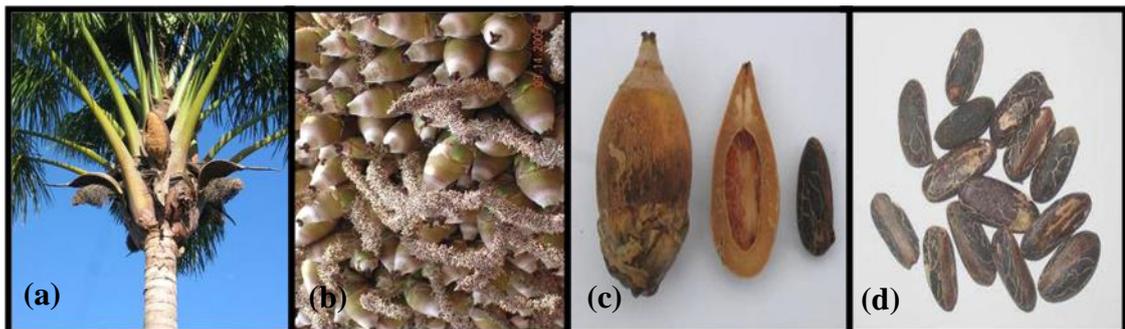


Figura 2: Aspectos da palmeira de Inajá. (a) palmeira, (b) cachos, (c) corte, (d) amêndoas.
Fonte: CARVALHO et al, 2007

Na análise da composição em ácidos graxos do óleo da amêndoa de inajá, como mostrado na **Tabela 2**, verificou-se que o principal ácido graxo encontrado foi o oléico com 43,39%, o segundo ácido graxo mais abundante foi o palmítico com 20,72%, seguido pelo mirístico com 14,55% e láurico com 10,79% (DUARTE, 2008).

Tabela 2: Composição em ácidos graxos (%) do óleo da amêndoa de Inajá (*Maximiliana maripa*). Fonte: Duarte, 2008

Ácidos Graxos (%)		Óleo da Amêndoa de Inajá
Láurico	C12:0	10,79
Mirístico	C14:0	14,55
Palmítico	C16:0	20,72
Palmitoleato	C16:1	0,29
Esteárico	C18:0	2,01
Oléico	C18:1	43,39
Linoléico	C18:2	6,96
Linolênico	C18:3	7,81
Arachídico	C20:0	0,10

O fato de possuir frutos com polpa e sementes com alto teor de óleo sugere que a espécie tem grande potencial para ser usada como fonte de matéria-prima para a extração comercial de óleo para uso na síntese de biodiesel em larga escala (CARVALHO et al, 2007).

3.3.3 Óleo de Maracujá

O maracujá (*Passiflora edulis*), originário da América Tropical, é um fruto muito cultivado e consumido no mundo para o preparo de sucos. A casca e sementes são resíduos industriais provenientes do esmagamento da fruta para a produção do suco (BRAGA, 2004)

O Brasil é o maior produtor mundial com produção de 330 mil toneladas e área de aproximadamente 33 mil hectares. A Região Norte responde por 33% da produção, a Nordeste participa com 46,9% e a Sudeste com cerca de 20% (LIMA, 1994).

A casca do maracujá amarelo (**Figura 3**) constitui cerca de 40 % do peso total do fruto. Possui em sua constituição química razoáveis teores de nutrientes necessários aos seres humanos, podendo vir a ser utilizado de forma comercial com o desenvolvimento de novos

produtos, solucionando o problema de acúmulo do resíduo, além de vir a ser, uma nova fonte de renda (FIGUEIREDO et al, 1988).



Figura 3: Aspectos do fruto do maracujazeiro

Há necessidade de estudos da composição química dos seus resíduos agrícolas e industriais, devido ao grande potencial de aproveitamento destes na nutrição e prevenção de doenças. Ressalta-se a importância do ácido ascórbico na redução de radicais livres e das pectinas e fibras insolúveis no controle de colesterol e triglicérides sanguíneos (LOPES et al, 1996).

O óleo extraído das sementes, que correspondeu a cerca de 25,7% do peso do farelo seco obtido, apresentou elevado teor de ácidos graxos insaturados, com predominância do ácido linoléico (**Tabela 3**).

As sementes de maracujá, resíduo agroindustrial da extração do suco, de pouco ou nenhum valor econômico, podem ser transformadas em produtos de valor econômico (FERRARI et al, 2004).

Tabela 3: Caracterização química do óleo de maracujá. Fonte: FERRARI et al, 2004

ÁCIDO GRAXO (%)	ÓLEO DE SEMENTE DE MARACUJÁ
C14:0 (mirístico)	0,08
C16:0 (palmítico)	12,04
C18:0 (estereático)	tr*
C18:1 (oléico)	18,06
C18:2(linoléico)	68,79
C18:3 (linolênico)	0,69
Σ saturados	12,46
Σ insaturados	87,54

tr* = traços

3.4 Uso de óleos vegetais como combustível

Em 1895, cerca de 25 anos após a descoberta do petróleo, Rudolf Diesel concebeu o motor de ignição por compressão, que mais tarde foi denominado, em sua homenagem, de motor diesel. Durante a Exposição Mundial de Paris, em 1889, um motor diesel foi apresentado ao público funcionando com óleo de amendoim. (PARENTE, 2003) Contudo, o petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais. (MA e HANNA, 1999)

O uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos é considerado inviável, tanto para motores de injeção direta quanto indireta, movidos a diesel. (MA e HANNA, 1999). Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência a ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. (KNOTHE e STEIDLEY, 2005)

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 (SANTOS, 2007). Por não ser possível sua utilização

direta como combustível é necessário que o óleo vegetal passe por processos de transformação como transesterificação e craqueamento (**Figura 4**).

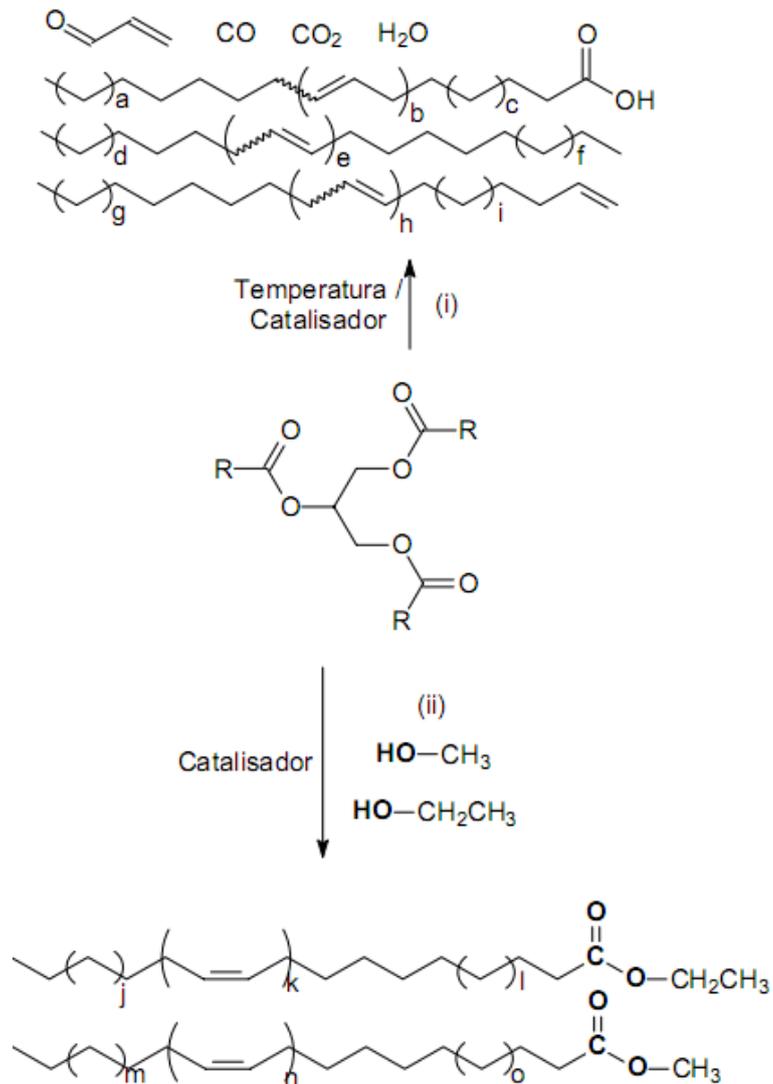


Figura 4: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triacilglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação.

3.5 Transesterificação

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

chamados de biodiesel. Esta transformação química envolve a reação de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador.

O biodiesel tem como principal vantagem o fato de apresentar propriedades próximas às daquelas 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. A **Figura 5** apresenta um fluxograma das etapas do processo de transesterificação.

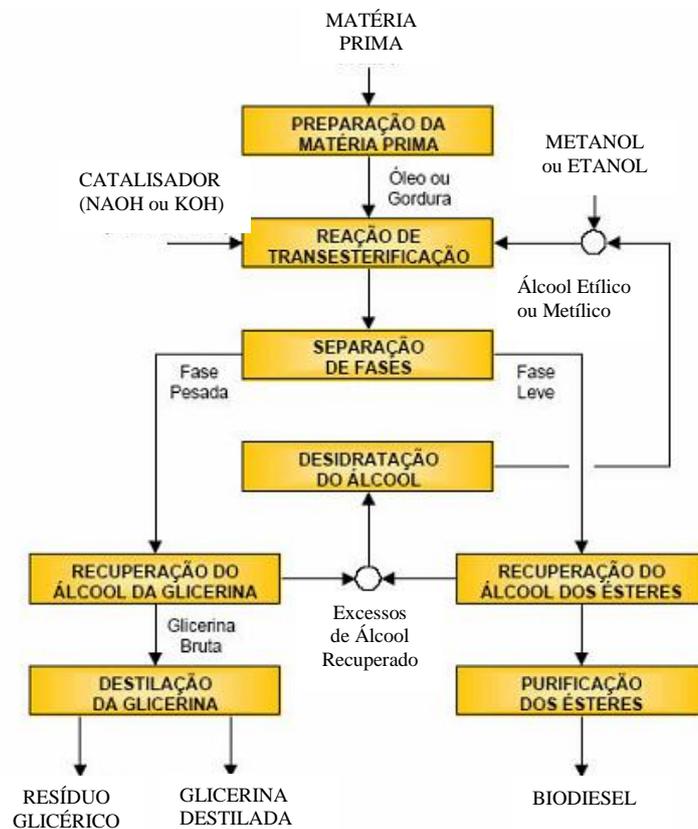


Figura 5: fluxograma do processo produtivo de biodiesel

3.6 Craqueamento de Óleos e Gorduras (Pirólise)

A reação de craqueamento, ou pirólise, de triacilglicérides consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas de triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (MA e HANNA, 1999), com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, mistura essa que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel. (SUAREZ, 2005), (MAHER e BRESSLER, 2007)

Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisadores, como mostra a **Figura 6**.

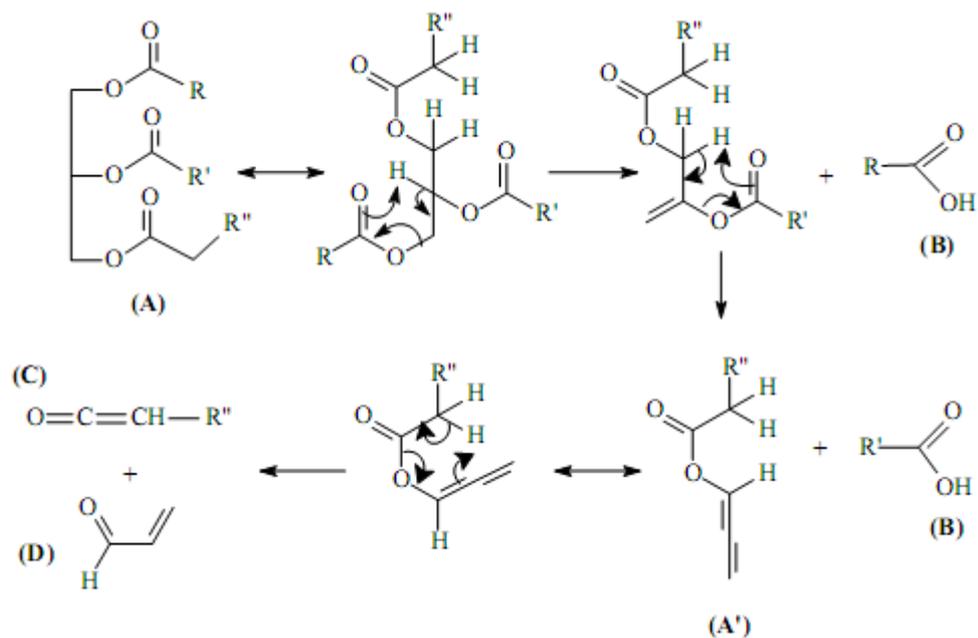


Figura 6: Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário Instável, (B) Ácidos Carboxílicos, (C) Ceteno e (D) Acroleína. Fonte: RODRIGUES, 2007.

No estudo do craqueamento de óleos e gorduras, distinguem-se dois processos baseados no mesmo princípio, mas com características e objetivos diferentes: o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico que serão discutidos a seguir.

3.6.1 Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico caracteriza-se pela pirólise de óleos, ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Nesse processo, o efeito da temperatura é o único fator responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente. Estudos detalhados desse processo revelaram sua ocorrência em duas etapas distintas (CHANG E WAN, 1947). A primeira etapa, caracterizada pela formação de espécies ácidas, pode ser chamada de craqueamento primário; já a segunda etapa caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos da primeira etapa, recebe o nome de craqueamento secundário (QUIRINO, 2006).

O craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação do produto formado no craqueamento secundário (CHANG E WAN, 1947). A reação global do craqueamento primário está ilustrada a seguir na **Figura 7**.

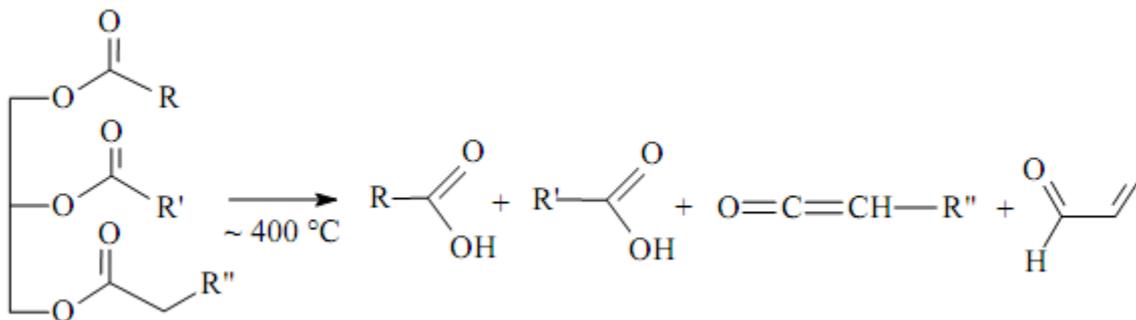


Figura 7: Reação global para o craqueamento primário. Fonte: RODRIGUES, 2007.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a decarboxilação e a decarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário. Na decarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na decarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono. A **Figura 8** ilustra as reações de

descarbonilação e descarboxilação em (A) e (B), respectivamente. Na **Figura 9** é possível verificar o mecanismo da descarboxilação.

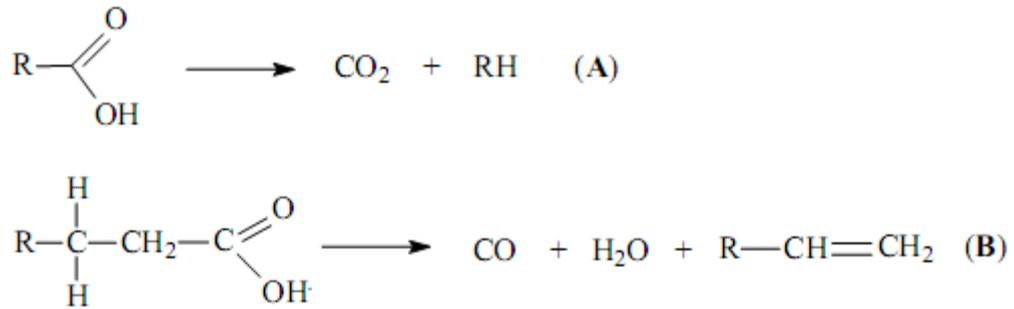


Figura 8: Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação. Fonte: RODRIGUES, 2007.

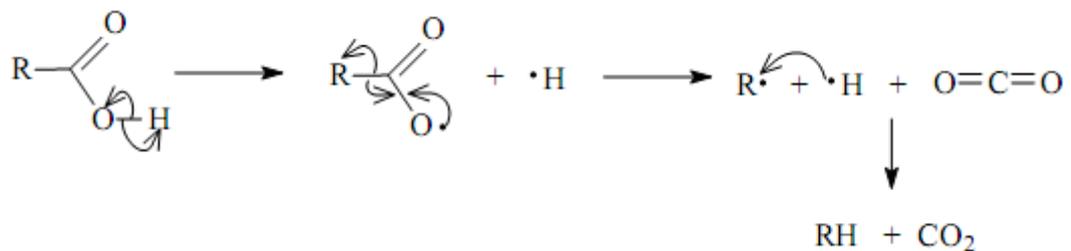


Figura 9: Representação esquemática do processo de descarboxilação.

Como desvantagem este processo apresenta formação de compostos oxigenados tornando o produto levemente ácido, o que pode provocar danos no motor. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores heterogêneos, a desoxigenação dos produtos da pirólise é favorecida. Na **Tabela 4** temos as propriedades físico-químicas de produtos de craqueamento térmico, onde é possível verificar o alto índice de acidez dos produtos obtidos neste processo.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas de produtos de craqueamento. Fonte: SUAREZ, 2005.

Propriedade Físico-Química	Óleo Vegetal			Especificação para o Diesel	Método ASTM	
	Soja	Dendê	Mamona			
Densidade a 20 °C, Kg/m ³	844,0	818,4	882,3	820 a 880	D1298 D4052	
Viscosidade 40° C, cSt (mm ² /s)	3,5	2,7	3,7	2,5 a 5,5	D445	
Cetane	50,1	52,7	30,9	45	D613	
Índice Acidez	116,2	133,0	207,5	–	D465-9	
Enxofre (% massa)	0,008	0,010	0,013	0,20	D1552 D2622 D4294	
Destilação (°C)	Ponto inicial	90,6	63,5	97,5	anotar	D86
	50%	265,9	245,2	254,3	245,0 a 310,0	
	85%	307,5	254,3	273,2	370,0(max)	
	Ponto final	344,9	274,2	297,0	anotar	

3.6.2 Craqueamento Catalítico

A utilização de catalisadores nos processos de craqueamento para obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras pode resultar em otimizações no tempo da reação e também induzir os reagentes a formação de maiores alíquotas dos produtos desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química pertencente a cada tipo de catalisador (SANTOS, 2007). 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 craqueamento (VONGHIA, 1995).

3.6.3 Catalisadores

A catálise pode ser definida como o conjunto de processos e conhecimentos aplicados para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas. Os catalisadores são substâncias eficazes ou misturas de substâncias capazes de promover a melhoria no andamento das transformações químicas.

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma única fase, gasosa ou líquida; e é heterogênea quando o catalisador e os reagentes (produtos) estão em fases diferentes.

Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, como argilas, zeólitas (HZSM-5, H-Y, H-Modernita), sílicas (IDEM et al, 1997).

Dentre os muitos catalisadores empregados na obtenção de biocombustíveis por craqueamento tem-se a alumina. Nesses estudos verificou-se que estes catalisadores não exercem influência sobre o craqueamento primário, ou seja, a distribuição dos produtos segundo o tamanho das cadeias carbônicas ou a temperatura de destilação é praticamente a mesma para as reações de craqueamento térmico ou em presença de catalisadores a base de alumina.(GONZALEZ et al, 2000), (QUIRINO, 2006)

Também foi observado que catalisadores pouco seletivos devido à sua estrutura de poros e com acidez superficial razoável (alumina) são mais ativos no craqueamento secundário, reduzindo consideravelmente a acidez final dos produtos (IDEM et al, 1997).

A alumina impregnada com ácido fosfórico também foi testada apresentando bons resultados na obtenção de biocombustíveis (ARAÚJO et al, 2006).

A utilização de sólidos mesoporosos como MCM-41 e SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais também está presente na literatura, têm se mostrado promissores nas reações de craqueamento de óleos vegetais (MARTINS e CARDOSO, 2006), (QING et al, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa do trabalho consistiu na extração e caracterização físico-química e química dos óleos de inajá e maracujá, realizada no Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (Lappec/ UFAM). A segunda etapa foi realizada no Laboratório de Catálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), e consistiu na síntese e caracterização dos catalisadores, bem como das reações de craqueamento propriamente ditas e das caracterizações físico-químicas dos produtos..

4.1 Matéria – prima

O Inajá foi coletado na estrada de Mucajaí – RR. Os frutos foram descascados e despolidos a fim de se obter a amêndoa, matéria-prima usada para a extração do óleo. As sementes de maracujá foram fornecidas pela Prof. Lídia Medina (UFAM).

Os óleos de maracujá e inajá foram obtidos por extração mecânica em uma extratora radial tubular, modelo ER60 II (**Figura 10b**). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em um cozinhador (**Figura 10a**) a 60°C durante 20 minutos até obter consistência adequada para extração, sendo que o maracujá necessitou de 20% (m/m) de água durante o processo e o inajá apenas de aquecimento.

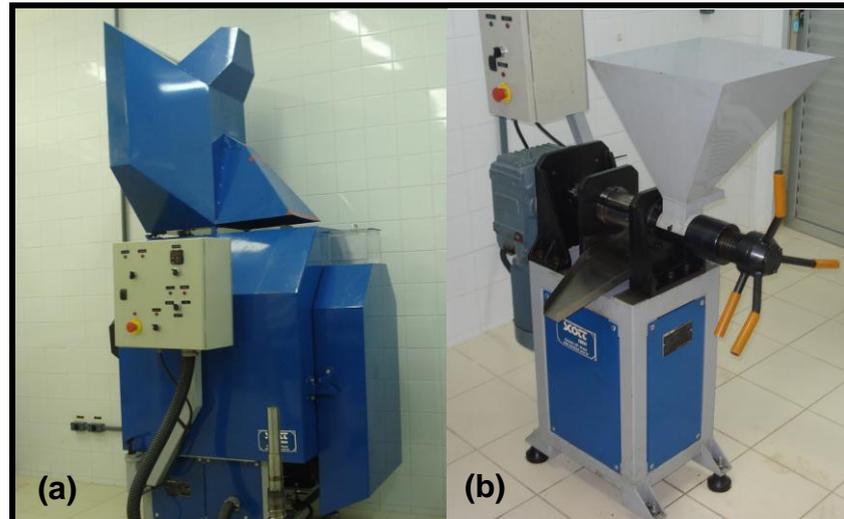


Figura 10: Sistemas de extração mecânica. (a) cozinhador (b) extratora radial tubular

O cálculo do rendimento foi obtido pela relação entre a quantidade de sementes que entraram na extratora, em gramas, pela quantidade de óleo obtido no processo. Os óleos obtidos foram filtrados para retirar impurezas e armazenados, sendo posteriormente caracterizados por infravermelho, as análises físico-químicas seguiram os métodos da Norma Alemã (ESTEVES et al, 1995) de caracterização de óleos e gorduras.

4.1.1 Caracterização dos óleos

Os óleos brutos foram caracterizados segundo suas propriedades químicas e físico-químicas descritas a seguir, todos os ensaios foram feitos em triplicata.

4.1.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em 1 g de gordura ou ácidos graxos.

- Procedimento

Pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de uma mistura de tolueno – etanol (1:1). Em seguida, adicionou-se 3 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com agitação constante utilizando solução padrão de hidróxido de Potássio (0,1 N), até que ocorra mudança permanente de cor.

O índice de acidez (IA) em mg KOH/g é calculado a partir da equação 1:

$$IA = (56.1 * v * N) / P \quad (1)$$

Onde:

v- é o volume de solução de hidróxido de Potássio utilizada na titulação em mL;

N- é a normalidade da solução de hidróxido de Potássio;

P- é o peso da amostra em g.

4.1.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como a quantidade de hidróxido de Potássio (mg) que é necessário para saponificar 1g de gordura ou ácidos graxos técnicos. Determinando a quantidade de ácidos graxos totais presentes na amostra.

- Procedimento

Pesou-se aproximadamente 2,0 g da amostra em um balão de fundo chato. Adicionou-se 25.0 mL de hidróxido de Potássio etanólico 0.5 N e algumas pérolas de vidro. Em seguida o balão foi conectado ao condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda por 60 minutos. Logo após, adicionou-se 3 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com

ácido clorídrico 0.5 N até a mudança de cor. Foi feito um branco sob as mesmas condições, sem a amostra de análise.

O índice de saponificação (IS) em mg KOH/g é calculado a partir da equação 2.

$$\text{IS} = [28.05 * (\text{Vb} - \text{Va})] / \text{P} \quad (2)$$

Onde:

Vb – é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação do branco, em mL;

Va – é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação da amostra, em mL;

P – é o peso da amostra, em g.

4.1.4 Viscosidade

A viscosidade foi medida utilizando-se um viscosímetro SCHOTT – GERATE GmbH AVS – 350 D 65719 Hofheim a. ts, em banho termostático a 40°C. E um capilar de constante $k = 0,03218$. O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi medido e a viscosidade foi determinada pela equação 3.

$$\text{V} = \text{k.t} \quad (3)$$

Onde k = constante inerente as dimensões do capilar utilizado, t = tempo de escoamento pelo capilar, em segundos.

4.1.5 Massa Específica

A massa específica foi determinada por um densímetro automático DMA 4500, de acordo com a ASTM D 4052.

4.1.6 Densidade

A densidade foi medida através de um picnômetro de 1mL e balança analítica.

4.2 Preparação do Catalisador

O suporte alumina utilizado foi de fonte comercial, Pural 200, enquanto o suporte mesoporoso SBA-15 estava disponível no laboratório. Os catalisadores foram preparados por impregnação pelo método do ponto úmido com solução de ácido fosfórico (Ácido Fosfórico 85% P.A. marca Vetec) 15% e 30% (m/m). Este método consiste primeiramente na determinação do volume mínimo de impregnação. Para isto foi realizada inicialmente uma análise de BET. Os suportes foram secos em estufa a 120° C por 12 horas, resfriados até temperatura ambiente, em dessecador, e então impregnados com o ácido. Após a impregnação, o suporte foi novamente seco em estufa a 120°C por 12 h, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e ativado por calcinação a 350°C sob vazão de ar sintético (100ml/min) por 4 horas. A **Figura 11** mostra resumidamente o procedimento da impregnação pelo método do ponto úmido, descrito acima.

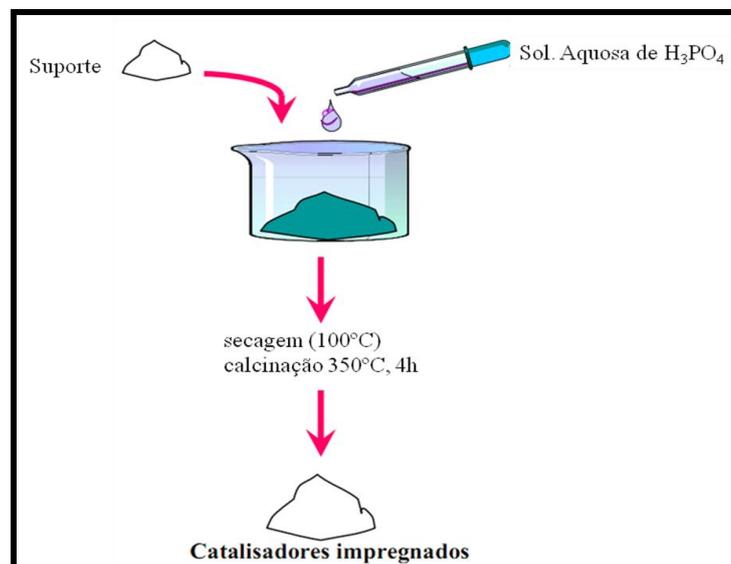


Figura 11: Esquema da impregnação pelo método do ponto úmido.

4.3 Caracterização do Catalisador

Após a ativação, os catalisadores foram submetidos a análises de caracterização como determinação da área específica e volume de poros (método BET), fluorescência de raios X, difração de raios X e determinação dos sítios ácidos de Lewis (L) e de Bronsted (B) por adsorção de piridina e detecção por infravermelho.

4.3.1 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (método BET)

No método BET (Brunauer-Emmet-Teller), as medições são feitas encerrando o catalisador numa câmara (enfreada em um banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso. A determinação da área específica foi realizada em um analisador da marca Micrometrics, modelo ASAP 2010, as isotermas de adsorção, dessorção de N₂ foram obtidas a temperatura padrão de 77K.

4.3.2 Difração de raios X

A análise por difração de raios X dos sólidos em estudo foi realizada em um SIEMENS, modelo D5000, operando com tubo de cobre sob 40 KV e 40 mA, com passos de 0,02° e faixa de varredura de 0° a 70° de 2 θ .

4.3.3 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X foi realizada em um equipamento SHIMADZU, modelo EDX 700 Ray Ny foi utilizada para identificar o percentual de fosfato incorporado no suporte através da impregnação.

4.3.4 Adsorção de Piridina

Para adsorção de piridina nos sólidos analisados, foi realizado previamente, um tratamento térmico dos mesmos, a 400°C, sob fluxo de nitrogênio por 2 horas, após esse processo foi feito vácuo por 1 hora e realizada a primeira leitura no infravermelho, seguidamente a amostra ficou em contato com a solução de piridina por 2 horas e 30 minutos sob uma temperatura de 150°C. Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de KBr contendo 20 mg do sólido em um espectrômetro Nicolet Nexus 470.

O fluxograma ilustrado na **Figura 12** mostra as etapas de preparação e caracterização dos catalisadores empregados nas reações de craqueamento catalítico, realizadas neste trabalho.

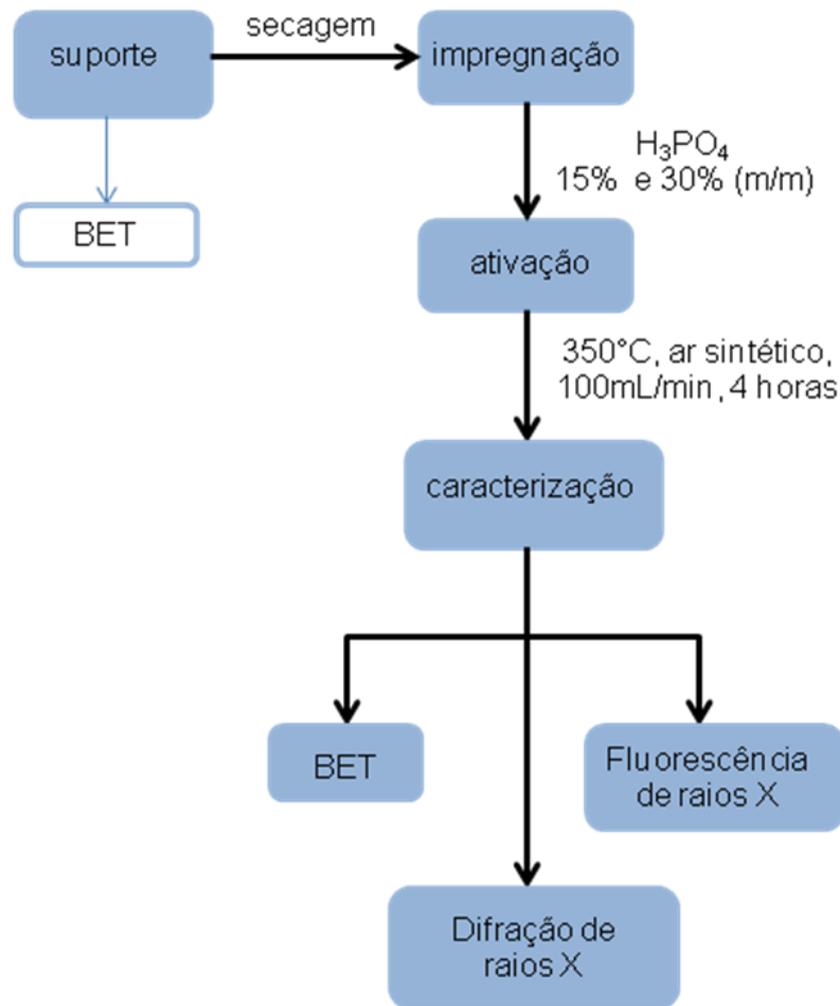


Figura 12: Fluxograma da preparação e caracterização dos catalisadores.

4.4 Reações de Craqueamento

As reações de craqueamento foram feitas em um reator semi-batelada de aço inox (**Figura 13**) com capacidade de 200 ml. Os experimentos foram realizados em triplicata com 50 g de óleo e 0,5 g de catalisador. Utilizando como fonte de aquecimento uma resistência elétrica, até a temperatura de 350°C, permanecendo nesta por 4 horas. A temperatura foi acompanhada por meio de um termopar.



Figura 13: Reator semi-batelada.

4.4.1. Caracterização dos Produtos

Os produtos obtidos foram caracterizados segundo as normas ASTM para índice de acidez (D 664), resíduo de carbono (D 4530), densidade a 20°C (D 4052), viscosidade cinemática a 40°C (D 445). A caracterização química feita por infravermelho médio com Transformada de Fourier (FT-IR).

4.4.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido por gramas de amostra, requerida para titular a amostra até o determinado ponto final (ponto de equivalência), de acordo com a norma ASTM D 664.

A resolução da ANP N°7/2008 determina três possíveis métodos para a obtenção do índice de acidez:

- ASTM D 664 – *Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration;*

- EN 14104 – *Fatty and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value;*
- NBR 14448 – Produto de Petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica;

O método utilizado para determinação da acidez foi realizado de acordo com a ASTM D664, utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM (**Figura 14**), equipado com um eletrodo de indicador de vidro e um eletrodo de referência ou eletrodo combinado, a leitura do resultado é realizada ao final do ponto de equivalência. Inicialmente, pesou-se 20 g da amostra em uma balança analítica, com precisão de 0,0001 g, com auxílio de um béquer e adicionou-se 125 mL de solução solvente, composta por 5 mL de água destilada, 495 mL de iso-propanol e 500 mL de tolueno. A solução solvente foi anteriormente titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N , sendo o valor obtido, em mL, correspondente ao branco. A solução de hidróxido de potássio foi padronizada por uma solução alcoólica de ácido clorídrico e assim determinada a real concentração da solução titulante.



Figura 14: Titulador Potenciométrico Automático

O cálculo do índice de acidez foi realizado pela equação 4:

$$IA = \frac{(V_A - V_B) \cdot C_t \cdot 5,61}{m} \quad (4)$$

Onde: **IA** é o índice de acidez; **Va** é o volume (mL) da solução alcoólica de KOH 0,1N gasto na titulação da amostra; **Vb** é o volume (mL) da solução alcoólica de KOH gasto na titulação da solução solvente (BRANCO); **Ct** é a concentração (N) da solução de KOH obtida na padronização e **m** é a massa (g) da amostra.

O resultado obtido foi expresso em mg KOH/g (amostra).

O valor de índice de acidez elevado tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo. A pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (ALBUQUERQUE, 2006).

4.4.3 Massa específica a 20°C

A densidade relativa é a razão da massa de um dado volume de líquido a 20°C pela massa de igual volume de água pura à mesma a diferença de temperatura a 4°C.

O método para determinação da densidade foi baseado na ASTM D4052, assim utilizou-se o densímetro digital Density Meter (DMA 4500), sendo medidas as densidades dos produtos de craqueamento a 20°C. As amostras foram acondicionadas em banhos térmicos mantido na temperatura acima, segundo a norma supracitada, para que se determinassem suas densidades nessas temperaturas.

4.4.4 Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática é o produto da medida de tempo de fluxo e pela constante do tubo de calibração do tubo viscosímetro. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustíveis, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel.

A viscosidade cinemática dos produtos das reações de craqueamento foi determinada por meio de viscosímetro em equipamento Auto Kinematic Viscosity Tanaka modelo AKV – 202 de acordo com a norma ASTM D445. O tempo de escoamento do produto pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela equação 5.

$$v = t.C \quad (5)$$

Onde t= tempo de escoamento em segundos e C= 0,01675 (constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado).

4.4.5 Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é definido como a parte remanescente da amostra após ser submetida a uma decomposição térmica. O valor do resíduo depende das condições de evaporação e pirólise e fornece alguma indicação da tendência de formação de coque do material estudado.

A determinação do resíduo de carbono dos produtos de craqueamento dos óleos de inajá e maracujá foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, indicada pela resolução da ANP N°7/2008 que estabelece um limite máximo de 0,05% m/m. O equipamento utilizado foi um micro resíduo de carbono modelo ACR – M3 e marca TANAKA Scientific (**Figura 15**).



Figura 15: Equipamento de determinação do Resíduo de Carbono.

Inicialmente foi determinada a massa dos recipientes de amostras a ser utilizados na análise com uma balança analítica. Durante a pesagem e enchimento deve-se manipular o recipiente da amostra com uma alça de metal a fim de minimizar os erros de pesagem.

O porta-amostra previamente tarado, foi preenchido com um volume de amostra de, aproximadamente, 1,5 g e colocado a amostra no equipamento com segurança a uma temperatura menor que 100°C, em seguida foi realizada a purga com nitrogênio a 600 mL/min, por um tempo de aproximadamente 10 minutos. Então o fluxo de nitrogênio foi reduzido a 150 mL/min e o aquecimento iniciado a uma velocidade de 15°C/min até 500°C e após 15 minutos foi desligado e, o fluxo de nitrogênio aumentado para 600 mL/min.

O recipiente da amostra foi removido com o auxílio de uma alça de metal e colocado para esfriar em dessecador. A pesagem foi realizada a temperatura ambiente.

O cálculo do resíduo de carbono é realizado de acordo com a equação 6.

$$\text{Resíduo de Carbono (\%)} = \frac{m_R}{m} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde: m_R é a massa, em gramas, do resíduo de carbono (pesagem do recipiente da amostra após o teste menos a pesagem do recipiente vazio) e m é a massa, em gramas, da amostra.

4.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As caracterizações estruturais dos óleos de inajá e maracujá e do produto craqueado obtido a partir destes, foram realizadas através de janela de KBr (apropriadas para amostras líquidas), utilizando um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum 2000, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , e com resolução de 4 cm^{-1} .

O fluxograma presente na **Figura 16** resume as etapas do processo de craqueamento, desde a obtenção da matéria-prima até a caracterização dos produtos finais.

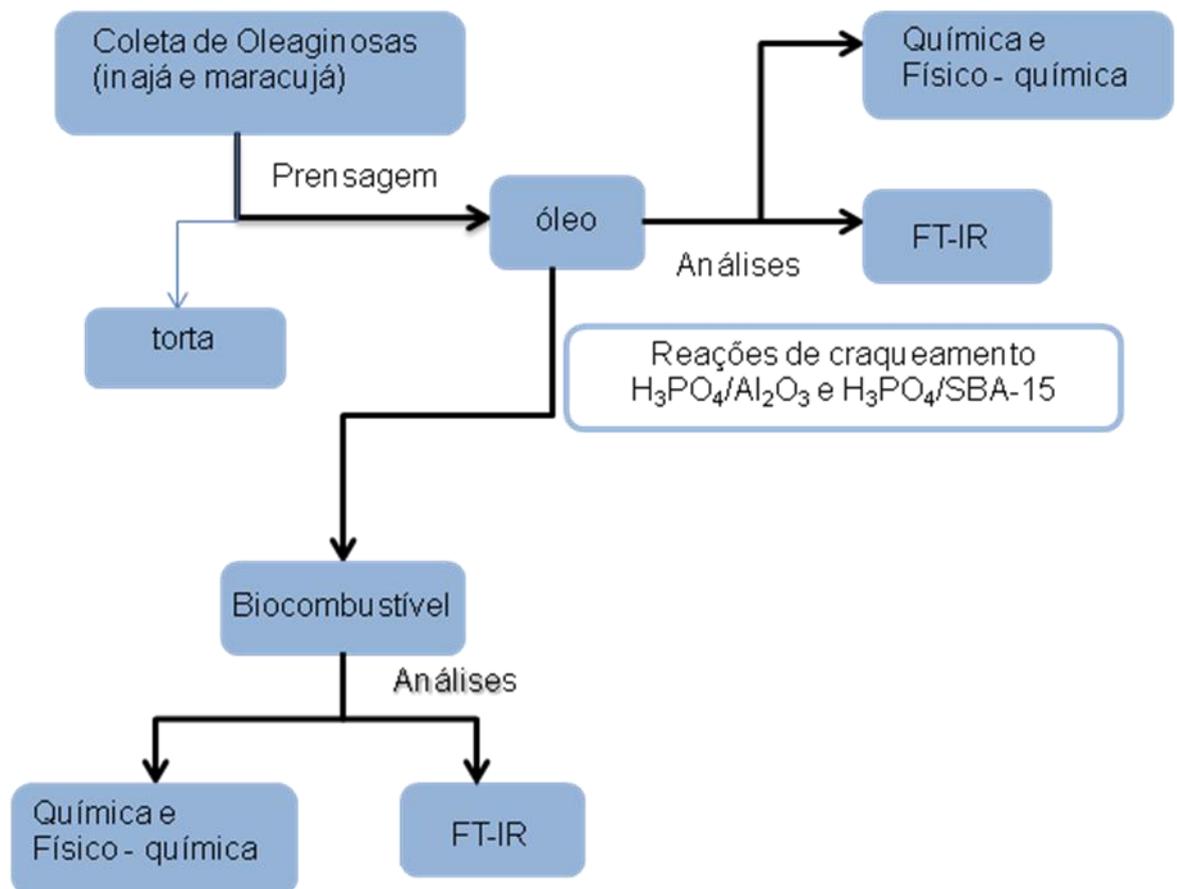


Figura 16: Fluxograma do processo de craqueamento dos óleos de inajá e maracujá.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização da matéria-prima, a síntese e caracterização dos catalisadores utilizados nas reações, e dos produtos obtidos nas reações de craqueamento.

5.1 Matéria-prima

Os resultados da caracterização físico-química, dispostos na **Tabela 5**, mostram que estes apresentam características propícias para a utilização como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis, como por exemplo, baixa acidez, o que possibilitaria seu emprego em reações tanto de transesterificação quanto craqueamento. O óleo de inajá (**Figura 17a**) apresentou um rendimento considerável, mas bem inferior ao obtido por extração com solvente (hexano) em sistema Soxhlet, que apresenta rendimento de 40 a 60%. O óleo de maracujá (**Figura 17b**) também apresentou rendimento significativo. Ressaltando que não foi feita a recuperação com solvente, do óleo presente no resíduo da extração (torta).

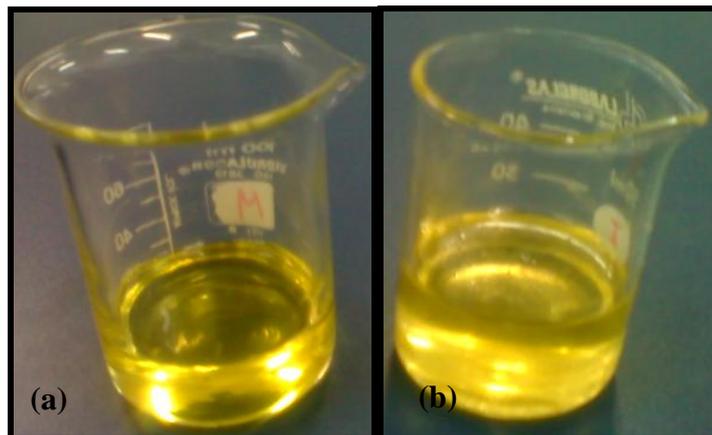


Figura 17: Óleos obtidos por extração mecânica (a) óleo de maracujá; (b) óleo de inajá.

Tabela 5: Caracterização físico-química dos óleos

Parâmetros	Unidades	Inajá	Maracujá
Rendimento torta	%	74,3	72,1
Rendimento óleo	%	20,8	24
I A	mg KOH/g	2,49	2,74
I S	mg KOH/g	243,66	213,87
Massa específica	Kg/m ³	919,7	919,2
Densidade	g/ml	0,9438	0,9438
Viscosidade	mm ² /s	29,654	31,639

As **Figuras 18 e 19** ilustram os espectros de infravermelho dos óleos de inajá e maracujá respectivamente. Os espectros não caracterizam os grupos dos ácidos, mas as bandas de absorção, ao redor de 3000 cm⁻¹ o grupo H – C =, entre 2924 cm⁻¹ o grupo –CH₂ –, ao redor de 1747 cm⁻¹ o grupo carbonila, ao redor de 1165 cm⁻¹ o grupo C – O – C grupo funcional de ésteres e entre 723 cm⁻¹ –(CH₂)n – sequência de cadeias alifáticas de ácidos graxos (DANTAS, 2006). As **Tabelas 6 e 7** mostram as bandas de absorção dos óleos de maracujá e inajá, respectivamente.

Tabela 6: Absorção no IV do óleo de maracujá

Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
3474	Muito fraca	ν O-H
2926	Muito forte	ν_{as} CH ₂
2854	Muito forte	ν_s CH ₂
1746	Muito forte	ν_{as} C=O
1466	Média	δ_s CH ₂
1377	Média	δ_s CH ₃
1238	Média	ν_{as} C-O
1163	Forte	ν_{as} C-O
1099	Média	ν_{as} C-O
723	Média	ρ CH ₂

Tabela 7: Absorção no IV do óleo de inajá

Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
3474	Muito fraca	ν O-H
2924	Muito forte	ν_{as} CH ₂
2853	Muito forte	ν_s CH ₂
1746	Muito forte	ν_{as} C=O
1466	Média	δ_s CH ₂
1378	Baixa	δ_s CH ₃
1231	Média	ν_{as} C-O
1162	Forte	ν_{as} C-O
1113	Média	ν_{as} C-O
722	Baixa	ρ CH ₂

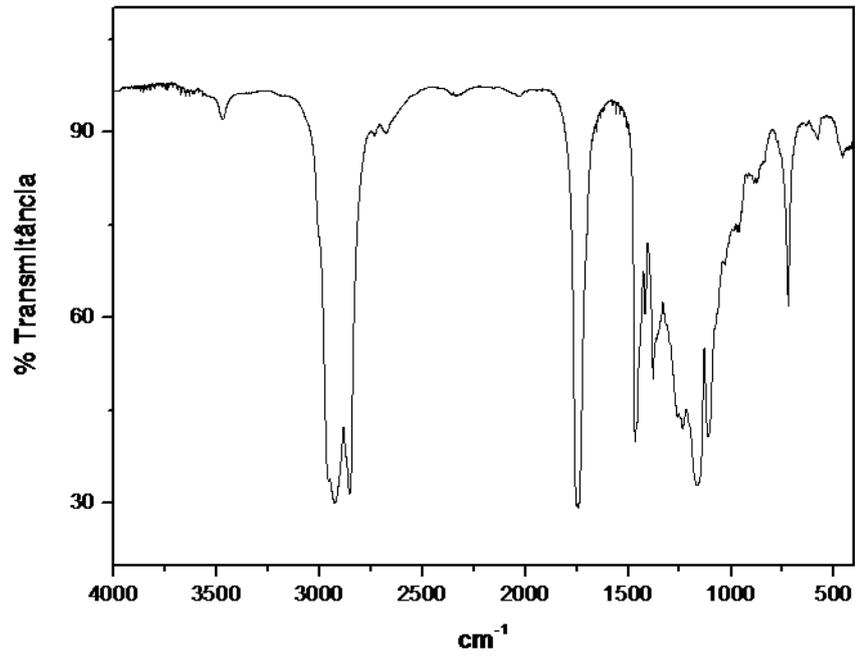


Figura 18: Espectro de FT – IR do óleo de inajá

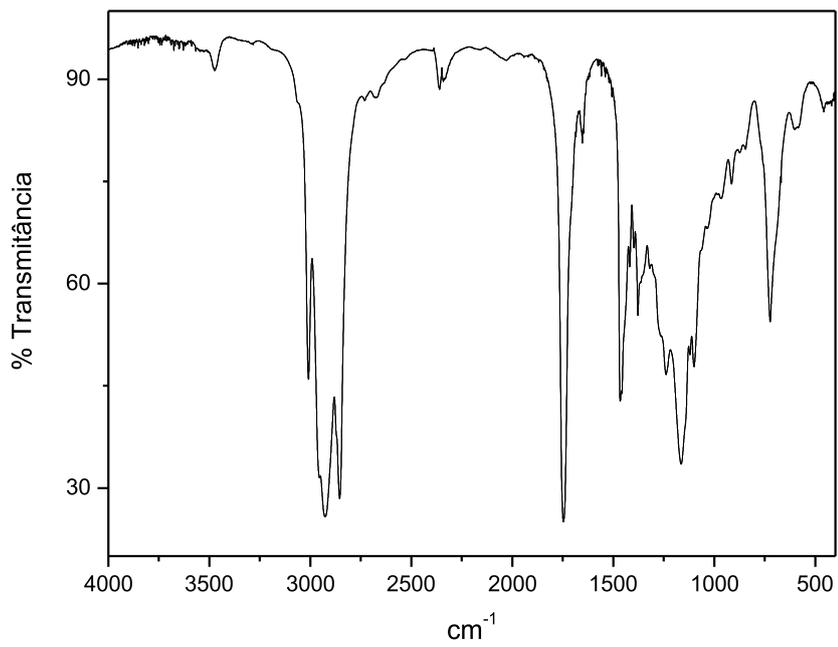


Figura 19: Espectro de FT – IR do óleo de maracujá

5.2 Caracterização do Catalisador

5.2.1 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (Método BET)

Os resultados da análise de BET estão dispostos na **Tabela 8**, verifica-se que houve uma redução na superfície do suporte Al_2O_3 , ocasionada pela incorporação do ácido porém a redução ocorrida no mesoposo SBA-15 é tal, que denota certa destruição na superfície do suporte, notam-se ainda alterações no volume e diâmetro dos poros do suporte. No caso do suporte Al_2O_3 e seus catalisadores também ocorreu uma diminuição de sua área específica e volume de poros com um aumento do diâmetro de poro.

Tabela 8: Propriedades texturais dos suportes e catalisadores

Amostra	Área específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poro (Å)
Al_2O_3	43	0,362	411
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15%	25	0,237	445
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30%	14	0,126	436
SBA-15	368	1,285	144
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 15%	63	0,388	274
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 30%	20	0,072	194

5.2.2 Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X dos suportes e catalisadores indicam que as amostras apresentam baixa cristalinidade. A **Figura 20** mostra os difratogramas do suporte alumina e dos catalisadores obtidos a partir deste, neste é possível verificar a presença de um

pico em $2\theta = 21,6^\circ$, que se torna mais intenso a medida que o teor de ácido se intensifica, isso ocorre, provavelmente, pela formação superficial do aluminofosfato (ARAÚJO et al., 2006).

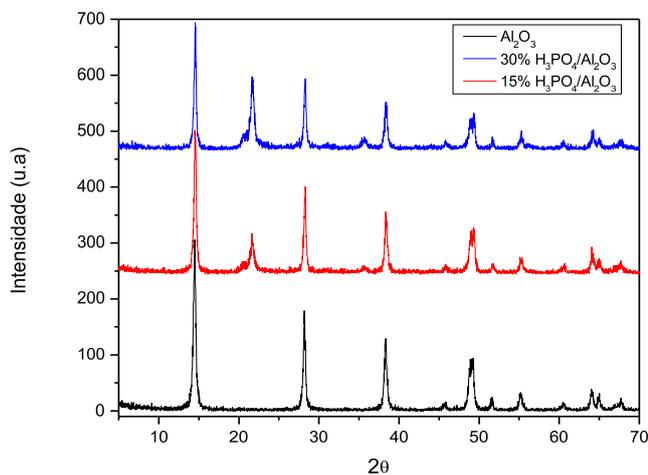


Figura 20: Difratoograma de raios X da alumina e dos catalisadores.

A **Figura 21** mostra o difratoograma do suporte SBA-15 e de seus catalisadores, este é um difratoograma típico de SBA-15, indicando que mesmo diante das modificações texturais (Tabela) este material continua cristalino.

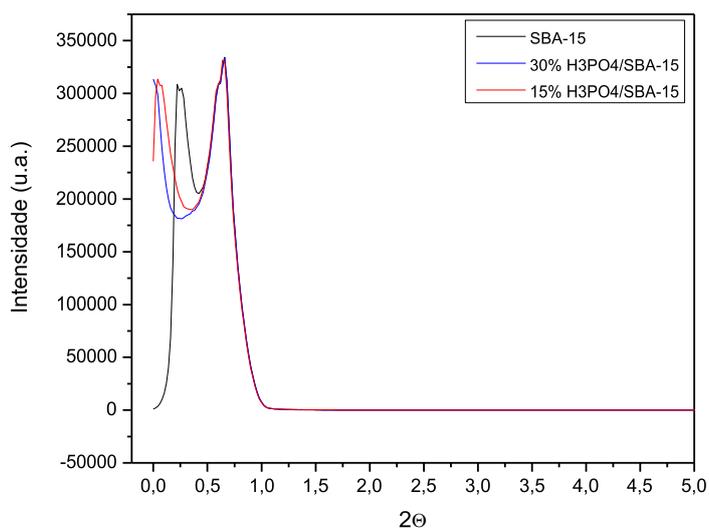


Figura 21: Difratoograma de raios X do suporte SBA-15 e seus catalisadores.

5.2.3 Fluorescência de raios X

Os catalisadores foram preparados através da impregnação pelo método do ponto úmido, a análise por fluorescência de raios X mostra que a impregnação da alumina foi satisfatória, muito próxima ao valor esperado. A impregnação do SBA-15 ficou um pouco distante do esperado (**Tabela 9**).

Tabela 9: Percentual de catalisador impregnado no suporte.

Amostra	Unidade	Valor esperado	Valor obtido
H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ 15%	%	15	14,64
H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ 30%	%	30	30,97
H ₃ PO ₄ /SBA-15 15%	%	15	18,74
H ₃ PO ₄ /SBA-15 30%	%	30	29,09

5.2.4 Adsorção de Piridina

A análise da acidez dos sólidos através da adsorção de piridina e detecção por infravermelho forneceu os espectros ilustrados nas figuras abaixo. Os espectros mostrados nas **figuras 22 e 23** se referem ao catalisador H₃PO₄/Al₂O₃ 15% e 30% (antes e depois da adsorção de piridina) respectivamente. No espectro da **figura 22** é possível verificar as bandas em 1449 e 1492 correspondentes a piridina adsorvida aos sítios de Lewis.

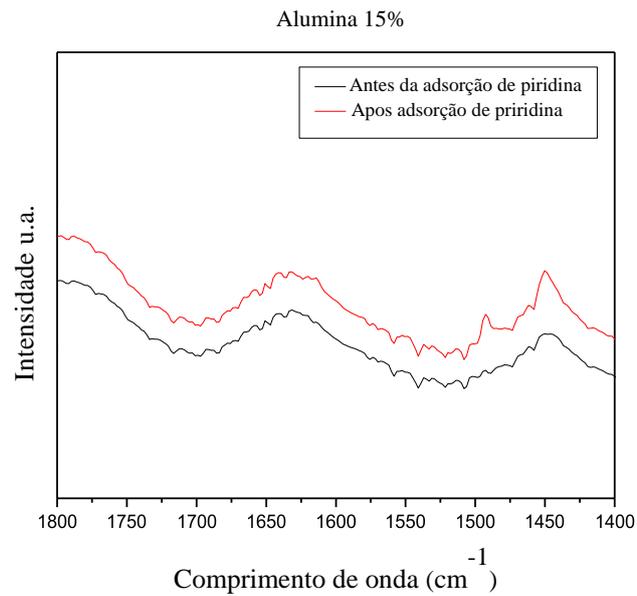


Figura 22: Espectro de infravermelho do catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15%.

No espectro da **figura 22** observa-se que a adição de 30% de H_3PO_4 fez com que as intensidades das duas detectadas (bandas em 1449 e 1492 correspondentes a piridina adsorvida aos sítios de Lewis) diminuíssem. Isso seria um indicativo de que a grande quantidade de ácido bloqueia ou destrói os sítios ácidos disponíveis na alumina.

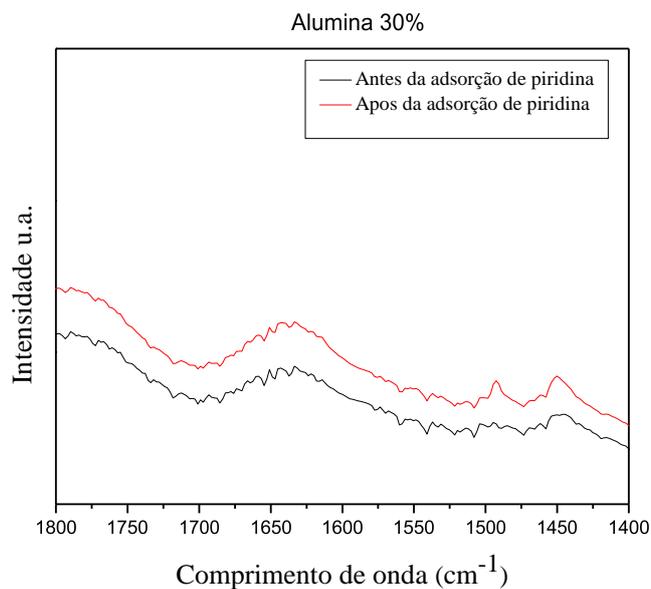


Figura 23: Espectro de infravermelho do catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30%.

Os espectros mostrados nas **Figuras 24 e 25** se referem ao catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 15% e 30% (antes e depois da adsorção de piridina) respectivamente. No espectro da **Figura 24** é possível verificar os sítios ácidos de Bronsted e Lewis (provenientes do H_3PO_4 interagindo com o SBA -15).

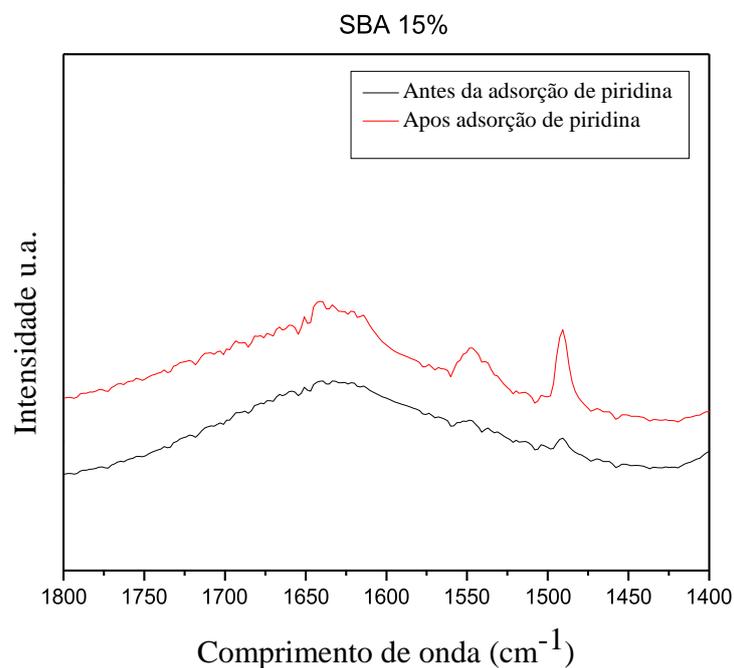


Figura 24: Espectro de infravermelho do catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 15%.

No espectro da **figura 25** observa-se que a adição de 30% de H_3PO_4 fez com que as intensidades das duas detectadas (bandas correspondentes a piridina adsorvida aos sítios de Bronsted e Lewis) diminuíssem. Isso seria um indicativo de que a grande quantidade de ácido altera a estrutura do SBA - 15.

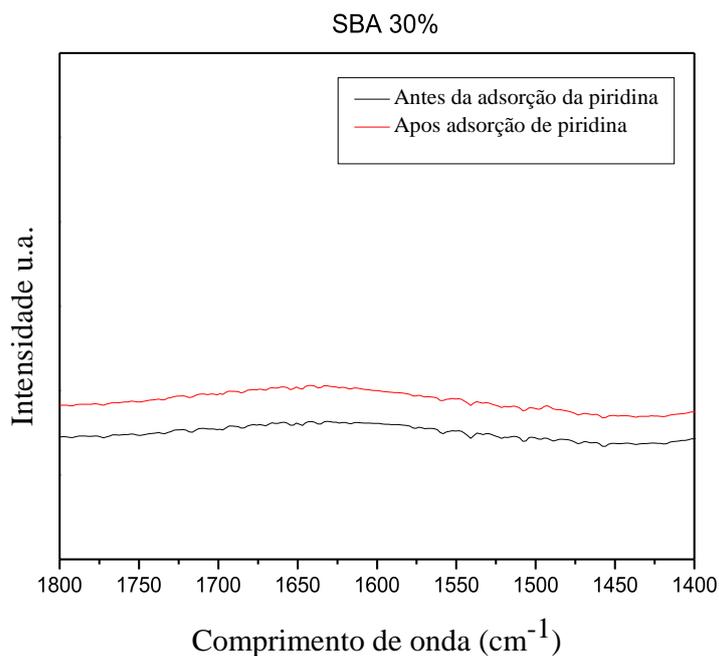


Figura 25: Espectro de infravermelho do catalisador H₃PO₄/SBA-15 30%

5.3 Reações de Craqueamento

Todas as reações de craqueamento foram realizadas sob as mesmas condições experimentais. Algumas reações foram feitas em triplicata outras em duplicata. As reações foram realizadas sempre durante um período de quatro horas e os dados reacionais foram coletados após o processo entrar em regime estacionário.

5.3.1 Caracterização dos Produtos

De acordo com a **Tabela 10**, podemos observar um bom rendimento nas reações, porém estas apresentaram elevado índice de acidez, no entanto dentre os valores de viscosidade obtidas estes foram os que apresentaram os menores valores.

Tabela 10: Caracterização físico-química dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de inajá.

Parâmetros	Unidades	Inajá		Método de Ensaio
		H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ 15%	H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ 30%	ASTM
Rendimento	%	82,06	77,69	--
Índice de acidez	mg KOH /g	215,18	223,63	D664
Resíduo de Carbono	%	0,059	0,151	D4530
Densidade a 20°C	g/cm ³	0,880	0,878	D4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	9,97	9,91	D445

A **Figura 26** mostra os espectros de FT-IR obtidos para os produtos de craqueamento catalítico do óleo de inajá, utilizando como catalisadores H₃PO₄/Al₂O₃ 15% e H₃PO₄/Al₂O₃ 30%., apresentaram bandas de deformação axial de O – H intensa e larga na região de 3.330 – 2.500 cm⁻¹. As bandas de deformação axial C – H na região de 2.925 cm⁻¹, mais fracas, aparecem geralmente superpostas à banda larga de O – H. As bandas de deformação axial em 1.711 cm⁻¹ referente ao estiramento C = O de compostos carbonilados. A presença destas bandas deve estar relacionada a alta acidez apresentada pelos produtos analisados.

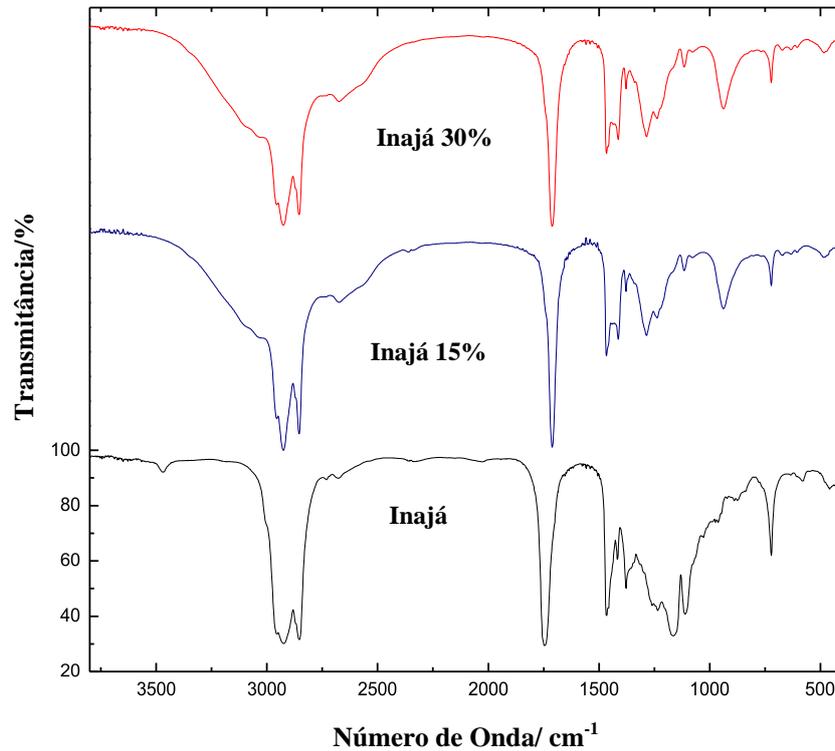


Figura 26: Espectro de FT-IR do craqueado do óleo de inajá utilizando como catalisadores $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15% e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30%.

O resultado da caracterização dos produtos de craqueamento utilizando óleo de maracujá, estão dispostos na **Tabela 11**, o rendimento obtido nas reações foi equivalente aos obtidos anteriormente. Utilizando como catalisadores $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15% e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30% os resultados quanto ao índice de acidez foram bem melhores se comparado com o craqueado de óleo de inajá utilizando os mesmos catalisadores, mas o valor de viscosidade ficou um pouco acima. Os resultados do craqueado de óleo de maracujá utilizando $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA}$ -15 15% e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA}$ -15 30% como catalisadores não apresentaram bons resultados como esperado, estes apresentaram elevada acidez, elevada viscosidade, o que nos leva a concluir que nos produtos obtidos predominam moléculas de alto peso molecular. Isso talvez se deva ao fato de o craqueamento não ser muito efetivo na temperatura de 350°C . A temperatura é baixa o suficiente para não promover um craqueamento secundário nas moléculas.

Tabela 11: Caracterização físico-química dos produtos obtidos no craqueamento do óleo de maracujá.

Parâmetros	Unidades	Maracujá				Método de
		H ₃ PO ₄ /SBA -15	H ₃ PO ₄ /SBA -15	H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃	Ensaio
		15%	30%	15%	30%	ASTM
Rendimento	%	77,71	77,28	75,43	71,16	--
Índice de acidez	mg KOH /g	146,78	149,77	57,18	60,81	D664
Resíduo de Carbono	%	2,475	2,027	0,462	0,0994	D4530
Densidade a 20°C	g/cm ³	0,942	0,939	0,894	0,872	D4052
Viscosidade	mm ² /s	-	-	14,39	10,24	D445

A **Figura 27** mostra os espectros de FT-IR obtidos para os produtos de craqueamento catalítico do óleo de maracujá, utilizando como catalisadores H₃PO₄/ Al₂O₃ 15% e H₃PO₄/Al₂O₃ 30%. Estes apresentaram bandas características de ácidos carboxílicos, produzindo uma absorção de deformação axial de O – H intensa e muito larga na região de 3.300 – 2.500 cm⁻¹ para o craqueado de maracujá utilizando H₃PO₄/ Al₂O₃ 15% . As bandas de deformação axial C – H na região de 2.800 a 2.990 cm⁻¹(estiramento C – H alifáticos), mais fracas, aparecem geralmente superpostas à banda larga de O – H. (SILVERSTAIN et al., 1994). As bandas de deformação axial em 1.711 cm⁻¹ referente ao estiramento C = O de compostos carbonilados estavam presente em todos os produtos A presença destas bandas justifica a alta acidez apresentada pelos produtos analisados. Também são observados nos produtos estiramentos C = C na região 1.460 cm⁻¹.

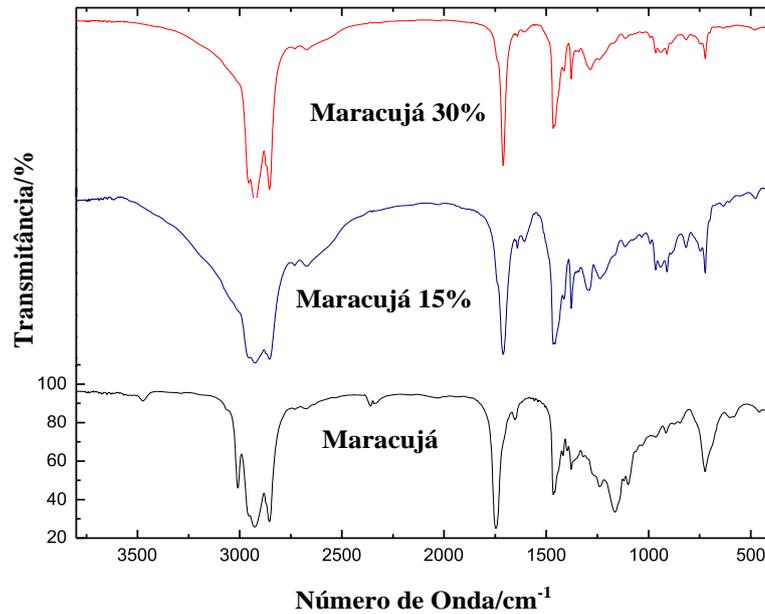


Figura 27: Espectro de FT – IR do craqueado do óleo de maracujá utilizando como catalisadores $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 15% e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30%.

A **Figura 28** mostra os espectros de FT–IR obtidos para os produtos de craqueamento catalítico do óleo de maracujá, utilizando como catalisadores $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 15% e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SBA-15}$ 30%. Estes apresentaram bandas características de ácidos carboxílicos, produzindo uma absorção de deformação axial de O – H intensa e muito larga na região de $3.300 - 2.500 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTAIN et al., 1994). As bandas de deformação axial em 1.711 cm^{-1} referente ao estiramento C = O de compostos carbonilados. A presença destas bandas justifica a alta acidez apresentada pelos produtos analisados.

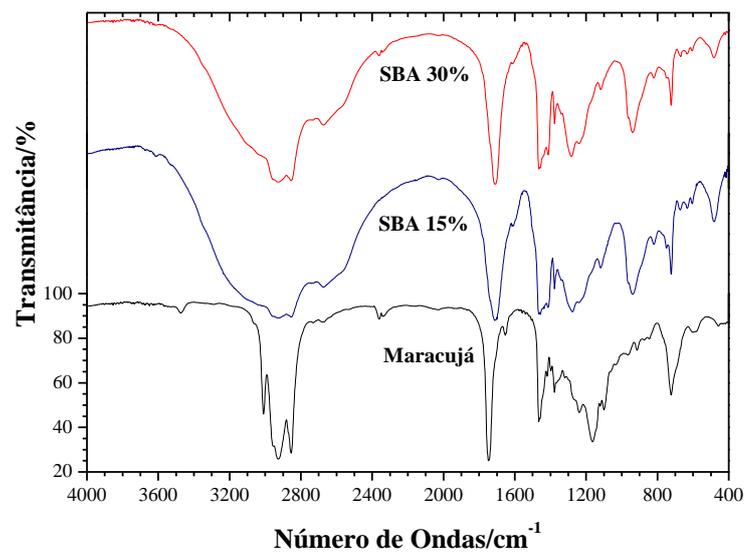


Figura 28: Espectro de FT – IR do craqueado do óleo de maracujá utilizando como catalisadores H₃PO₄/SBA - 15 15% e H₃PO₄/SBA -15 30%.

6. CONCLUSÃO

Analisando os resultados das caracterizações físico-químicas dos óleos vegetais utilizados, estes apresentam resultados satisfatórios para sua aplicação como matéria-prima nas reações de craqueamento. Além de apresentarem alto rendimento em óleo.

A incorporação de solução de H_3PO_4 15 e 30% (m/m) na estrutura do mesoporoso SBA-15 não foi satisfatória, pois o teor elevado de ácido destruiu a estrutura do suporte (SBA-15), como mostrado nos resultados de BET. Porém a incorporação de teores menores (1 a 5%) deve ser analisada futuramente como um método alternativo.

O catalisador $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou-se eficaz nas reações de craqueamento, mesmo apresentando alto índice de acidez no craqueamento do óleo de inajá, este apresentou alto rendimento e baixa viscosidade no produto final. No craqueamento do óleo de maracujá este apresentou acidez baixa, se comparada a outros resultados da literatura, além de baixa viscosidade e alto rendimento.

Os resultados de FT-IR dos produtos obtidos confirmam a presença de hidrocarbonetos e compostos oxigenados principalmente ácidos carboxílicos. Dentre os catalisadores utilizados o que apresentou menor índice de acidez no produto final e por conseguinte melhores resultados foi o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ no craqueamento catalítico do óleo de maracujá.

Os produtos obtidos no craqueamento do óleo de maracujá utilizando SBA-15, apresentaram acidez excessivamente elevada, alta viscosidade, o que nos leva a concluir que nos produtos obtidos predominam moléculas de alto peso molecular. Isso talvez se deva ao fato de o craqueamento não ser muito efetivo na temperatura de 350°C . A temperatura é baixa o suficiente para não promover um craqueamento secundário nas moléculas.

De um modo geral, os resultados obtidos neste estudo foram satisfatórios, porém mais pesquisas devem ser realizadas a fim de melhorar os métodos empregados e por conseguinte os resultados encontrados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica Napus*). 2006.109f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas da Natureza. Universidade federal da Paraíba. 2006.

ARAÚJO, L. R. R. de et al. Materials Research. Vol. 9, No. 181-184, 2006.

BEREAU, D.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Maximiliana maripa Drude Mesocarp and Kernel Oils: Fatty Acid and Total Tocopherol Compositions. JAOCS, Vol. 78, no. 2 (2001): 213-214

BRAGA, M. Obtenção de “Biodiesel” a partir dos Óleos de Soja, Maracujá, Palma e Palmiste e seu Potencial como Combustível Alternativo. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

BRASIL, Lei N°11.097, 2005

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, 2005. 120p.

CARVALHO, A. L. de et al. Aspectos da Biometria dos Cachos, Frutos e Sementes da Palmeira Najá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude) na Região Leste do Estado do Acre. Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p. 234-236, jul. 2007.

CAVALCANTE, P.B. Frutas comestíveis da Amazônia. 5 ed. Belém: Edições CEJUP, 1991: CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279p.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. Industrial and Engineering Chemistry. 1947, 39, 1543.

CONSELHO EMPRESARIAL BRASILEIRO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (CEBDS). Mercado do Crédito de Carbono fora do Protocolo de Quioto. 2003.

DA ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. Fuel 1993, 72, 543.

DANTAS, M. B. Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (*Zea mays L.*). 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DUARTE, O. R. Avaliação Quantitativa e Análise dos Parâmetros Biológicos, Químicos e Físico – químicos de Frutos de *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drude (Inajá) como Subsídio ao Estudo do Potencial Oleífero de Populações Promissoras para o Estado de Roraima. 2008. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Curso de Pós-Graduação em Biologia Tropical e Recursos Naturais, Universidade Federal do Amazonas/ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. Metodologia padrão alemã para a análise de gorduras e outros lipídeos. C – III 4 (91) pág. 1 – 7. Campinas – RJ; 1995.

FERRARI, R. A. COLUSSI, F. AYUB R. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - aproveitamento das sementes. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FIGUEIREDO, R. W. de et al. Estudo das características físicas e do rendimento do maracujá amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1988, Campinas, Anais... Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988, v. 2, p. 611-617.

FULTON, L. Perspectivas dos Biocombustíveis Líquidos. Revista Brasileira de Bioenergia. Ano 1, n°1, março de 2007.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; NASTARI, P. M.; LUCON, P.; Biomass and Bioenergy. 2004, 26, 301-304.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J. R.; Energy Policy. 1999 27(4): 229-245.

GONZALEZ, W. A et al. Biodiesel a partir de óleos vegetais. 3° Enc. Energ. Meio Rural, Campinas-SP, Brasil, 2000.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Fuel Process. Technol. 1997, 51, 101.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel. V. 84, p. 1059-1065. 2005.

LIMA, A.A. A pesquisa no Brasil com a cultura do maracujá. Cruz das Almas: EMBRAPACNPMF, 1994. 14 p. (EMBRAPACNPMF. Documentos, 55).

LIMA, D. G. et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004 71(2): 987-996.

LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a inclusão social. Consultoria Legislativa. Brasília: Câmara dos Deputados. 2004.

LOPES, P.S.N. et al. Efeito da adubação nitrogenada e substratos no crescimento de mudas de maracujazeiro azedo em tubetes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 1996, Curitiba-PR. Resumos. p.342.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999, 70: 1-15.

MAHER, K.D., BRESSLER, D.C., Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 2007.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, Vol. 29, No. 2, 358-364, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z.; *Química Nova*. 2007 30(8): 2068-2071. Ministério de Minas e Energia, acessada em agosto de 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela: São Paulo, 1989.

MOTA, R. V.; DE FRANÇA, L. F. Estudo das características da ucuuba (*Viola Surinamensis*) e do inajá (*Maximiliana regia*) com Vistas à produção de biodiesel. Disponível em <www.ufpa.br/rcientifica/artigos_cientificos/ed_08/pdf/rafael_vitti.pdf> Acessado em 23/08/2008.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S. DE; CAITANO, M.; *Revista Analytica*. 2005, n°19, 40-44.

O GLOBO. Biocombustíveis: a Nova Fronteira de Energia, setembro de 2007, Rio de Janeiro.

PARENTE, E. J. de S. Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio: Fortaleza-CE, 2003.

QING, C.; LI'E, J; WEIREN, B.; YONGKANG, L. Fuel Process. Technol. 2009, 90, 337.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

RODRIGUES, J. P. Avaliação da Produção de Combustíveis em Processo de Craqueamento Térmico de Óleo de Soja em Regime Contínuo. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

SACHS, I.; Democracia Viva n°29, Out/Dez 2005, 26-31.

SANT'ANNA, J. P. Biodiesel alimenta motor da economia. Química e Derivados. São Paulo, v. 414, abril de 2003.

SANTOS, A. L. F. DOS. Produção de Bio-Óleo a partir do Craqueamento Térmico de Gorduras Residuais Derivadas de Biomassa Animal e Vegetal. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

SANTOS, E. M. D.; FAGÁ, M. T. W.; BARUFI, C. B.; POULALLION, P. L.; Estudos Avançados. 2007 21(59): 67-90

SCHUCHARDTA, U.; RIBEIRO, M. L.; GONCALVES, A. R.; Química Nova. 2001 24(2): 247-251.

SILVERSTAIN R. M. et al. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5 ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

SUAREZ, P. A. S. em: Energia para o Mercosul: edição 2004 do Premio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, 2005.

TAMUNAIDU, P.; BHATIA, S.; Bioresource Technology. 2007 98(18): 3593-3601.

URQUIABA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M.; Revista de Política Agrícola. Ano XIV, n°1, Jan./Fev./Mar. 2005.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Energy and Fuels 1995, 9, 1090.