



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE-UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS-PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS-MCN



JESYKA MACÊDO GUEDES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES KIT-6
MODIFICADO COM ÓXIDOS DE Co E Fe PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

MOSSORÓ-RN

2019

JESYKA MACÊDO GUEDES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES KIT-6
MODIFICADO COM ÓXIDOS DE Co E Fe PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientadora: Prof^a Dr. Anne Gabriella Dias Santos

Coorientador: Prof^a Dr. Vinicius Patrício da Silva
Caldeira

MOSSORÓ-RN

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

G924s Guedes, Jesyka Macêdo
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES KIT-6 MODIFICADO COM ÓXIDOS DE Co E Fe PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO. / Jesyka Macêdo Guedes. - Universidade do estado do Rio Grande do Norte, 2019.
93p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos.
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. KIT-6. 2. Biomassa. 3. Craqueamento termocatalítico.
4. Bioquerosene. I. Santos, Anne Gabriella Dias. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

JESYKA MACÊDO GUEDES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES KIT-6
MODIFICADO COM ÓXIDOS DE Co E Fe PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Data da defesa: 05 de maio de 2019.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira (Orientadora-Presidente-UERN)

Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira (Coorientador – UERN)

Prof. Dr. Luiz Di Souza (Membro Interno – UERN)

Prof. Dr. Keurison Figueredo Magalhães (Membro Interno – UERN)

Profa. Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo (Membro Externo – UERN)

A Deus.

Aos meus pais, Sandro e Vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu mestre Deus, por toda a sua grandiosidade, por ter iluminado o meu caminho e guiado os meus passos e por jamais me abandonar.

Aos meus pais, minha mãe **Maria das Vitórias Macêdo Guedes** e ao meu pai, **Francisco Sandro Guedes**, por todo o apoio que me deram durante essa jornada, por nunca perderem a fé e confiança em mim, pelos esforços que já fizeram durante toda a minha vida, por me incentivarem nos estudos, meu muito obrigada. A minha irmã, **Jamili Kaony Macêdo Guedes**, pelo carinho de irmã e por todos os momentos felizes que já passamos juntas.

Ao meu namorado, **Kaio Gráculo Vieira Garcia**, pelo companheirismo e amor dedicado, pelo apoio e incentivo na minha caminhada, pelas conversas animadoras nos meus momentos de desespero, por tudo isso, meu muito obrigada e que Deus, também, o abençoe na sua jornada.

A minha família **tias e tios, primos e primas** que estiveram sempre comigo durante toda a minha vida, por todo o apoio. Obrigada a todos pela enorme contribuição.

Aos meus amigos, especialmente a **Kaline, Neto, Ewelanny, Rafael, Gustavo, Rodrigo, Daniele, Marília, Náatalia, Ruillianne, Miguel, Adriana e Higor** e a todos os amigos da faculdade, que me ajudaram sempre que precisei, levo todos vocês no coração. E a todos os amigos do LACAM que se tornaram minha segunda família, agradeço pelos momentos de alegria e aprendizado que compartilhamos, por todo o incentivo durante minha jornada, meu muito obrigada.

A minha professora orientadora e amiga, **Anne Gabriella Dias Santos**, pela ajuda e orientação que sempre tem me dado, pela paciência no desempenho desse trabalho, pela sua competência como professora, meu muito obrigada. A meu coorientador, **Vinícius Patrício da Silva Caldeira**, pela dedicação e orientação nesse trabalho, pela sua competência como professor, o meu muito obrigada.

Ao professor **Luiz Di Souza**, pelas preciosas contribuições dadas e por ser um professor tão competente. Agradeço a todos o quadro de professores e técnicos do PGCN, que direta ou indiretamente me ajudaram durante minha formação, por todo o conhecimento a mim transmitido, sem dúvida todos foram igualmente importantes para minha jornada.

RESUMO

A procura por combustíveis renováveis, vem aumentando significativamente, como proposta de substituir, parcialmente, os combustíveis fósseis, visto que esses, geram em sua queima uma grande quantidade de gases do efeito estufa que contribui para o aquecimento global. Um dos métodos utilizados para obtenção desses biocombustíveis é o craqueamento termocatalítico. Para realização com êxito desses processos são necessários catalisadores e óleos de composição e propriedades adequados, sendo assim, foi escolhido o óleo de pinhão-manso e o material mesoporoso KIT-6. Este material apresenta ótimas características para aplicação na área de catálise, adsorção, como largo diâmetro de poro, alta estabilidade hidrotérmica, elevada área específica, entre outras. No entanto, o mesmo apresenta baixa atividade catalítica para determinadas reações, o que é solucionado pela inserção de óxidos de metais em sua estrutura. Dessa forma, este trabalho avaliou a eficiência catalítica dos materiais KIT-6, KIT-6/Fe e KIT-6/Co no craqueamento do óleo de pinha-manso para a produção de bioquerosene. O catalisador foi obtido via síntese hidrotérmica e impregnado por excesso de solvente. Os resultados de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a síntese do catalisador foi realizada com eficiência e que a impregnação dos óxidos não provocou modificação na estrutura e na morfologia do catalisador. O teste realizado por termogravimetria apresentou melhor o desempenho nas reações realizadas com KIT-6/Co, concordando com os resultados da pirólise analítica na presença desses materiais que mostrou elevada conversão a hidrocarbonetos em comparação ao craqueamento térmico. A reação com KIT-6 promoveu maior eficiência para à formação de compostos condensáveis entre C10-C18 que corresponde principalmente a faixa do bioquerosene, e também do diesel verde. Os craqueamentos térmicos e termocatalíticos, realizados em um sistema de destilação simples, possibilitou a formação de duas fases orgânicas, sendo mais significativo a formação de LO na reação com KIT-6/Co. Os resultados de FTIR do LO, comprovam a eficiência do KIT-6/Co, na desoxigenação da cadeia levando a diminuição significativa no índice de acidez. Pode-se concluir que os catalisadores testados apresentaram boa desempenho catalítico no craqueamento do óleo de pinhão-manso, com destaque para o material KIT-6/Co, que possui seletividade a formação de hidrocarbonetos que correspondem a faixa de bioquerosene e diesel verde.

Palavras chaves: KIT-6, Biomassa, Craqueamento termocatalítico e Bioquerosene.

ABSTRACT

Demand for renewable fuels has been increasing significantly as a proposal to partially replace fossil fuels, since they generate a large amount of greenhouse gases that contribute to global warming. One of the methods used to obtain these biofuels is thermocatalytic cracking. In order to successfully perform these processes, catalysts and oils of suitable composition and properties are required, so Jatropha oil and mesoporous material KIT-6 were chosen. This material has excellent characteristics for application in the area of catalysis, adsorption, such as large pore diameter, high hydrothermal stability, high specific area, among others. However, it has low catalytic activity for certain reactions, which is solved by the insertion of metal oxides in its structure. Thus, this work evaluated the catalytic efficiency of materials KIT-6, KIT-6 / Fe and KIT-6 / Co in cracking of custard oil for biokerosene production. The catalyst was obtained via hydrothermal synthesis and impregnated with excess solvent. The results of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) showed that catalyst synthesis was performed efficiently and oxide impregnation did not cause modification of catalyst structure and morphology. The thermogravimetric test showed better performance in the reactions performed with KIT-6 / Co, agreeing with the results of analytical pyrolysis in the presence of these materials which showed high conversion to hydrocarbons compared to thermal cracking. The reaction with KIT-6 promoted higher efficiency for the formation of condensable compounds between C10-C18 which corresponds mainly to the biokerosene range, and also to the green diesel. Thermal and thermocatalytic cracking, performed in a simple distillation system, allowed the formation of two organic phases, being more significant the formation of LO in the reaction with KIT-6 / Co. The FTIR results of LO prove the efficiency of KIT-6 / Co in chain deoxygenation leading to significant decrease in acidity index. It can be concluded that the catalysts tested showed good catalytic performance in jatropha oil cracking, especially the KIT-6 / Co material, which has selectivity the formation of hydrocarbons that correspond to the range of biokerosene and green diesel.

Keywords: KIT-6, Biomass, Thermo-catalytic cracking and Bioquerosene.

LISTA DE SIGLAS

a₀Cúbico	Parâmetro da célula unitária para estruturas cúbicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Terting and Materials
Dp	Diâmetro de poros
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases do efeito estufa
Ia3d	Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria cúbica
IUPAC	International Union of Pureand Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada
KIT-6	Korea Advanced Instituto Avançado Science and Technology -6
LO	Líquido orgânico
MCM-41	Mobil Composition Matterof number 41
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Pluronic P123	Copolímero tribloco (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)
SBA-15	Santa Barbara Amorphous número 15
SBET	Área superficial do sólido calculada pela equação BET.
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Análise termogravimétrica
V_p	Volume total de poros
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ICAO	International Civil Aviation Organization
LATAM	Lan Transportes Aéreos Del Mercusur
QAV	Querosene de Aviação
SPK	Synthesized paraffinic Kesorine
V_{micro}	Volume microporoso

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa(s) de nitrato de cobalto e/ou de ferro necessárias para se impregnar 0,5 g de KIT-6 com 10% de metais.....	46
Tabela 2. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros da célula unitária da amostra padrão (kit-6) e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos. ..	57
Tabela 3. Concentração de co e fe no KIT-6 catalisadores determinadas por fluorescência de raios-X.	58
Tabela 4. Quantificação das etapas de perdas de massa dos catalisadores não calcinados.	62
Tabela 5. Propriedades texturais do KIT-6 padrão e das amostras impregnadas com os metais Fe e Co.	68
Tabela 6. Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-manso e das misturas do óleo com os catalisadores. 71	
Tabela 7. Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do biodiesel de pinhão-manso e das misturas do biodiesel com os catalisadores.....	74
Tabela 8. Valores de conversão na pirólise térmica e catalítica do óleo de pinhão-manso.	75
Tabela 9. Valores obtidos para seletividade a hidrocarbonetos de diferentes faixas de carbono.	76
Tabela 10. Resultados quantitativos (% massa) do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso sobre os sólidos catalíticos kit-6 e kit-6/co. .	79
Tabela 11. Índice de acidez das frações obtidos no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso sobre a presença dos catalisadores kit-6 e kit-6/co.	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Diferentes estágios da maturação da semente de pinhão-manso (b) pinhão-manso na fase adulta.....	29
Figura 2. Estrutura dos ácidos graxos majoritários no óleo de pinhão-manso a) oléico e b) linoléico.....	30
Figura 3. Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (a) descarboxilação e (b) descarbonilação.....	33
Figura 4. Mecanismos de decomposição dos triglicerídeos saturados.	33
Figura 5. Imagem representativa de um craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.	35
Figura 6. Representação da estrutura cúbica do material mesoporoso KIT-6.....	37
Figura 7. Ilustração do procedimento de síntese do KIT-6.	38
Figura 8. Representação da molécula de P123.....	39
Figura 9. Representação da molécula de tetraetilortosilicato (teos).....	40
Figura 10. Representação da síntese típica do material mesoporoso KIT-6.	46
Figura 11. Representação do sistema de destilação utilizado no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso.	52
Figura 12. Difrátogramas de raios-x das amostras a baixo ângulo a) KIT-6, b) KIT-6/Co, c) KIT-6/Fe e d) KIT-6 puro e impregnados com os metais Co e Fe.....	55
Figura 13. Difrátogramas de raios-X das amostras a alto ângulo a) identificação de fases do óxido de cobalto no KIT-6/Co; b) KIT-6/Fe e c) todos os materiais impregnados com os metais Co e Fe.....	56
Figura 14. Espectros de ftir da amostra padrão (KIT-6) e das amostras impregnadas..	59
Figura 15. Resultados de TD/DTG das amostras a) KIT-6 não calcinado; b) KIT-6/Co; c) kit-6/Fe; d) fonte de cobalto e e) fonte de ferro.	61
Figura 16. Apresenta as micrografias de varredura das amostras a) KIT-6 à 2,5 kx; b) KIT-6 à 5 kx; c) KIT-6/Fe à 2,5 kx; d) KIT-6/Fe à 5,0 kx; e) KIT-6/Co à 2,5 kx e f) KIT-6/Co à 5,0 kx.....	64
Figura 17. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a) mapeamento do KIT-6/Co em imagem e b) mapeamento do KIT-6/Co em (%).	65
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e diâmetro de poro do KIT-6 puro e das amostras impregnadas com os metais a) KIT-6; b) KIT-6/Co e c) KIT-6/Fe.....	67

Figura 20. Curvas de TG/DTG da decomposição do biodiesel de pinhão-mansó e das misturas com os catalisadores em estudo, a) biodiesel de pinhão manso; b) biodiesel e KIT-6; c) biodiesel e KIT-6/Fe; d) biodiesel e KIT-6/Co e e) biodiesel e KIT-6/COFE ₂	73
Figura 21. Seletividade por número de carbonos.	77
Figura 22. Frações líquidas do craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-mansó. Primeira fração à esquerda, segunda fração à direita.	78
Figura 23. Espectros de FTIR da segunda fração obtida no craqueamento térmico e termocatalítico.	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1. FONTES ENERGÉTICAS	19
3.2. FONTES ENERGICAS NÃO RENÓVAVEIS.....	19
3.2.1 Carvão Mineral.....	19
3.2.2 Gás Natural (GN)	20
3.2.3. Petróleo e derivados.....	20
3.2.4 Querosene	21
3.2.5 Querosene de Aviação (QAV).....	22
3.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS	22
3.4. ENERGIAS RENOVÁVEIS	24
3.4.1. Energia Oriunda de Biomassa	24
3.5. BIOCOMBUSTÍVEIS	24
3.6. EVOLUÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS PARA AVIAÇÃO NO BRASIL	25
3.7. BIOQUEROSENE.....	26
3.7.1. Regulamentação.....	28
3.9. SÍNTESE DO BIOQUEROSENE	30
3.9.1. Rota química ou transesterificação.....	31
3.9.2. Rota bioquímica.....	31
3.9.3. Rota termoquímica	32
3.10. MATERIAL POROSO DO TIPO KIT-6.....	37
3.10.1. Direcionador Orgânico	38
3.10.2. Fonte de Sílica	39
3.10.3. Álcool	40
3.10.4. Principais padrões da síntese	40
3.11. INSERÇÃO DE METAIS NA ESTRUTURA DO KIT-6.....	41
3.11.1. Óxido de Ferro.....	43
3.11.2. Óxido de Cobalto.....	44
4. MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1. SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO KIT- 6	45
4.2. DEPOSIÇÃO DOS METAIS SOBRE O SUPORTE.....	46

4.3.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES.....	47
4.3.1.	Difração de raios- X (DRX)	47
4.3.2.	Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	47
4.3.3.	Espectroscopia de raio-X (FRX)	48
4.3.4.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	48
4.3.5.	Adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂)	49
4.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).	49
4.4.	EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO 50	
4.4.1.	Extração do óleo de pinhão-manso.....	50
4.4.2.	Índice de acidez	50
4.4.3.	Transesterificação do óleo de pinhão-manso.....	51
4.4.4.	Análise termogravimétrica de óleo, biodiesel e catalisadores (TG/DTG)	51
4.4.5	Craqueamento térmico do óleo de pinhão-manso	51
4.4.6	Craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso	52
4.4.7	Pirólise analítica acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	54
5.1.1.	Propriedades estruturais.....	54
5.1.1.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	58
5.1.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	63
5.1.2.	Propriedades Texturais	66
5.2.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PINHÃO-MANSO (<i>JATROPHA CURCAS</i>).....	69
5.2	TESTES TERMOCATALÍTICOS	69
5.3.	PIRÓLISE ANALÍTICA ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA (PY-CG/MS).....	74
5.4.	CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO.....	78
5.4.1.	Aspectos quantitativos	79
5.4.2	Acidez Obtidas nos Líquidos Orgânicos	80
5.4.3.	Análise por Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	81
6.	CONCLUSÕES.....	83

7. REFERÊNCIAS.....	85
8. ANEXOS.....	93

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos à procura por combustíveis renováveis vem aumentando significativamente. Esse comportamento ocorre pela preocupação que a sociedade mundial vem tendo com os problemas causados ao meio ambiente pelo uso de combustíveis fósseis (TULI, 2011; SILVA, 2015). Esses problemas ambientais acarretam vários impactos, tais como: derretimento de calotas polares (BARBOSA *et al.*, 2011), aumento do nível do mar e mudanças severas nos padrões climáticos do planeta.

Nessa perspectiva, os biocombustíveis se apresentam como uma das alternativas viáveis que permitem assegurar redução na emissão de gases poluentes, substituindo em parte os combustíveis fósseis e diminuindo a dependência desses combustíveis poluentes (SERRANO, 2013). Atualmente, o foco da indústria está na produção dos combustíveis provenientes da biomassa.

Dentre as alternativas de oleaginosas, que possuem boas características para produção de biocombustíveis, destaca-se o pinhão-mansão, a qual é considerada uma planta de fácil cultivo e adaptação à climas secos e solos com baixa fertilidade. Sua colheita ocorre um ano após o cultivo, apresentando produtividade razoável de sementes, as quais caracterizam-se por apresentar teor de óleo de 30 a 40%, composto, principalmente, por ácidos graxos insaturados com 18 carbonos na cadeia (ácido oleico C18:1 e linoleico C18:2) (ZOU e LEI, 2012).

Recentemente, o foco da aviação está no desenvolvimento de bioquerosene, no intuito de substituir, parcialmente, o querosene fóssil utilizado em aeronaves. O consumo atual de querosene de aviação no Brasil é de aproximadamente 8 milhões de m³ anuais, com projeções de demanda para o ano de 2020 de cerca 12 milhões de m³ de querosene. Atualmente a indústria da aviação é responsável por cerca de 2% das emissões de dióxido de carbono no mundo, com projeções crescentes que estimam atingir 3% até 2030 (EMBRAPA, 2016).

Diante disto, a indústria de aviação tem como meta para diminuição dos impactos ambientais atribuídos ao seu combustível, diminuir em 50 % as emissões de CO₂ até o ano de 2050. Dessa forma, esforços vêm sendo feitos para regulamentação, implementação e produção comercial do bioquerosene. Neste contexto, no ano de 2009, foi criado o projeto de Lei N° 3213/2009, pelo Programa Nacional do Bioquerosene,

como incentivo à sustentabilidade ambiental da aviação brasileira. Esse documento estabelece a criação de pesquisas e o desenvolvimento de combustíveis de aviação renováveis a partir de biomassa. O bioquerosene pode ser obtido através de algumas rotas de produção, como por exemplo, mediante processos de transesterificação, seguido por destilação, processos biológicos e processos termoquímicos. Através da rota termoquímica o bioquerosene pode ser produzido a partir de craqueamento termocatalítico, processo que caracteriza-se pela utilização de um catalisador para ajudar na reação de decomposição térmica do óleo vegetal (CHIARAMONTI *et al.*, 2014). Assim, os catalisadores heterogêneos têm atraído um grande interesse das áreas científicas e industriais durante a última década, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos, mas, também, pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters, materiais com propriedades ópticas não-lineares, entre outros (ARAÚJO, 2011).

O craqueamento térmico e termocatalítico é utilizado para obter, através de compostos orgânicos de cadeia longa, produtos com cadeias carbônicas menores e de maiores valores no mercado (MELERO, 2009). Os materiais que possuem poros por toda a sua estrutura são denominados porosos, eles podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001). Por apresentar características particulares esses materiais porosos apresentam grande aplicabilidade industrial e ambiental (BLIN; DU; STÉBÉ, 2012).

O material mesoporoso do tipo KIT- 6, assim denominado por ter sido descoberto no *Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia (Korea Advanced Institute of Science and Technology)* (KALBASI e MOSADDEGH, 2012) apresenta um largo diâmetro médio de poro, com espessura de parede por volta de 4-6 nm, estrutura simétrica cúbica tridimensional Ia3d (BOULAOUED *et al.*, 2012), grande volume de poros, uma área superficial elevada e rede interpenetrante bicontínua de canais (DOU *et al.*, 2011). Esse possui uma estrutura semelhante à encontrada no MCM- 48, porém apresenta algumas vantagens como: microporos complementares, com cerca de 1,8 nm, que interligam os mesoporos (QIAN *et al.*, 2012), maior estabilidade hidrotérmica (FALAHATI *et al.*, 2011) e maior diâmetro de poro (KUMARESAN *et al.*, 2010), conferindo ao material maior aplicabilidade. A estrutura em 3D do KIT-6 e a sua

resistência ao bloqueio de poros (KARTHIKEYAN; PANDURANGAN, 2012) o torna um excelente candidato a adsorção e atividade catalítica.

A síntese do KIT-6 foi relatada por Kleitz e colaboradores no ano de 2003. A síntese convencional é realizada em meio ácido (ZHAO *et al.*, 1998) sem a presença de sítios ativos nativos. Esses materiais mesoporosos apresentam baixa atividade catalítica (BACA *et al.*, 2008; KUMARAN *et al.*, 2008), mas possuem boas características para inserção de sítios ácidos. Óxidos metálicos tem sítios ativos, no entanto, quando puros eles apresentam baixa área específica e baixa estabilidade térmica, sendo desta forma necessário a utilização de um suporte. Em decorrência deste fato, diferentes metais vêm sendo impregnados na forma de óxidos nesta peneira molecular como meio de elevar a sua atividade catalítica (TIMOFEEVA *et al.*, 2007, GARCIA-SANCHO *et al.*, 2011, COTEA *et al.*, 2012).

Dessa forma, a inserção dos metais ferro e cobalto em materiais mesoporosos vêm sendo amplamente estudados em reações que promovam boa conversão e produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular. Esses catalisadores têm apresentado elevada seletividade e estabilidade na síntese de hidrocarbonetos lineares (ANDERSON, 1984; KHODAKOV, 2007).

O KIT-6, como já mencionado, apresenta características vantajosas para ser empregado como suporte catalítico de óxidos, assim, o objetivo deste trabalho foi obter catalisadores a base de KIT-6 carregado com Fe e Co com boas características e propriedades ácidas suficientes para obter biocombustíveis ecologicamente corretos via termocraqueamento catalítico do óleo do pinhão-manso. (KIATPHUENGPORN *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 2015; LOPEZ *et al.*, 2016).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar catalisadores mesoporosos do tipo KIT-6 impregnado com os óxidos dos metais Fe e Co, no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso para produção de bioquerosene.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os catalisadores mesoporosos do tipo KIT-6;
- Realizar a impregnação pós sínteses dos metais Fe e Co no suporte KIT-6;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados para determinação das suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas;
- Extrair e caracterizar o óleo das sementes de pinhão-manso;
- Transesterificar o óleo de pinhão-manso para produzir biodiesel;
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores no craqueamento do óleo e do biodiesel de pinhão-manso via análise térmica para produção do bioquerosene;
- Avaliar a eficiência dos catalisadores na pirólise analítica e no craqueamento térmico e termocatalítico por destilação simples do óleo de pinhão-manso.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica dos principais fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, será abordado à problemática do trabalho, discutindo os problemas ambientais causados pelo uso excessivo de derivados fósseis e a exaustão dos mesmos. Num segundo momento, será apresentado o potencial de oleaginosas na produção de biocombustíveis, com ênfase nos biocombustíveis para aviação. Por fim serão tratados os processos de produção do mesmo, com enfoque especial nos processos termoquímicos, utilizando catalisadores. Dentre esses, as peneiras moleculares, mais especificamente o material mesoporoso do tipo KIT-6 modificado pela inserção de metais para aumentar sua atividade catalítica.

3.1. FONTES ENERGÉTICAS

As necessidades energéticas no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas. No entanto, o consumo exagerado dessas fontes provoca o aumento da temperatura global e da poluição ambiental, dessa forma, a alteração da matriz energética tornou-se prioritária (TOLMASQUIM *et al.*, 2007; ONG E BHATIA, 2010). Diante disso, muita atenção tem sido dada ao uso de combustíveis renováveis. A comunidade científica da área argumenta que esses oferecem várias vantagens sobre os combustíveis de origem fósseis, especialmente, no que diz respeito à redução da dependência do petróleo e na diminuição da emissão de gases do efeito estufa (GEE), assegurando a continuidade financeira e o estilo de vida para sociedades agrícolas dependentes (CHARLES E RYAN, 2007; RIBEIRO, 2014).

3.2. FONTES ENERGICAS NÃO RENÓVAVEIS

3.2.1 Carvão Mineral

De acordo com a International Energy Agency (2015 a), o carvão é formado por várias rochas orgânicas, que ao passar por determinadas condições de pressão e temperatura ao longo de milhares de anos, consolidaram-se e alteram-se, sendo seus principais componentes: carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre e outras impurezas. O

carvão mineral está entre os recursos energéticos não renováveis na primeira posição em abundância e perspectiva de vida útil (AGUIAR & BALESTIERI, 2007).

A produção mundial de carvão no período de 2016 foi de 7,27 bilhões de toneladas (WORLD COAL ASSOCIATION, 2017). O consumo de carvão no Brasil neste mesmo ano foi cerca de 6,6 bilhões de toneladas (0,7 da reserva mundial) (BRITISH PETROLEUM, 2017). O carvão mineral é utilizado nos processos industriais, principalmente no setor siderúrgico e na geração de eletricidade (VICHI; MANSOR, *et al* 2009). Apesar de suas vantagens econômicas, a exploração e uso desse recurso causam sérios problemas socioambientais durante o seu processamento, seja na mineração, beneficiamento ou combustão.

3.2.2 Gás Natural (GN)

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos que permanece em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, é extraído diretamente das reservas petrolíferas ou gaseíferas, sua composição abrange desde o metano até o hexano, apresentando pequenas quantidades de componentes diluentes e contaminantes (ANP, 2018). O uso desse combustível cresceu principalmente a partir da crise do petróleo, ocorridos nos anos de 1973 e 1979 (GOMES, 1996).

No ano 2018 foi publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), que o consumo nacional de gás natural referente ao ano de 2017, apresentou um acréscimo de 5,9 % em relação a quantidade extraída no ano anterior, além disso, com o incentivo do pré-sal essa demanda aumentou o valor total e correspondeu a 45,3 % do todo gás produzido.

3.2.3. Petróleo e derivados

O termo petróleo designa uma grande variedade de misturas, contendo 90% de hidrocarbonetos, sendo os outros 10 % compostos orgânicos de diversas massas moleculares chamados de contaminantes (ANP, 2017). A formação do petróleo é caracterizada pelo acúmulo de material orgânico sob condições específicas de pressão e

isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações por milhares de anos. Segundo a ANP, 2017 “O Brasil possui 29 bacias sedimentares, com potencial para pesquisa e produção de hidrocarbonetos, cuja área é de 7,175 milhões de km²”. Mas apenas um pequeno percentual dessas áreas está sob contratação para as atividades de exploração e produção.

Para se obter os derivados do petróleo, é necessário que o mesmo passe por uma série de processos de refinamento, que visam à transformação do óleo cru (petróleo) em derivados que apresentam maior valor agregado (ANP, 2014). O processo de refino inicia-se pela destilação, que separa as diferentes compostos do petróleo pelos seus diferentes pontos de ebulição (HINRICHS e KLEINBACH, 2006).

De acordo com a ANP 2018, a demanda de consumo de petróleo cresceu 2,6 milhões de barris/dia no ano de 2017, representando um aumento de 4,2 % em comparação ao ano anterior, esse aumento expressivo, foi promovido pela oferta de petróleo do pré-sal, que alcançou a média de 1,3 milhão de barris/dia em 2017, sendo equivalente à 50 % da produção nacional.

3.2.4 Querosene

O querosene é um combustível líquido sob temperatura ambiente derivado do petróleo, compreendido na faixa de 150 a 300 °C. Sua composição tem predominância de hidrocarbonetos parafínicos entre 11 à 12 carbonos. Apresenta algumas propriedades, como forte poder de solvência, taxa lenta de evaporação, baixo ponto de congelamento, além de ser insolúvel em água (BRASIL *et al.*, 2011).

Em meados do século XVIII foi obtido o querosene, e rapidamente passou a ser produzido em maior escala para fins de iluminação, devido à forte luz de sua chama quando entra em combustão. No início do século XIX foi descoberto seu potencial no setor automobilístico, desde então passou a ser utilizado como combustível para motores (MAURICE *et al.*, 2001). Nos últimos anos, seu principal uso ocorre em aeronaves com motores a turbina, seja jato-puro, turboélices ou turbofans. Sendo o Brasil considerado o maior consumidor de combustíveis de aviação da América Latina (ANP, 2016).

3.2.5 Querosene de Aviação (QAV)

O querosene utilizado no Brasil no setor aéreo é conhecido nacionalmente por querosene de aviação (QAV) e internacionalmente como JET A-1, diferencia-se do querosene comum apenas na qualidade, devido ao maior controle de suas propriedades. Esse combustível é derivado do petróleo, sendo obtido após o processo de refinamento do óleo cru (petróleo), por destilação atmosférica, tem compostos na faixa de 11 a 12 carbonos sendo utilizado em motores movidos a turbina (ANP, 2019).

Existem diferentes tipos de querosene de aviação comercializados por todo o mundo, as especificidades de cada um ocorrem, principalmente, pela região de utilização, apresentando valores específicos de ponto de fulgor e ponto de congelamento, podendo haver adequações do produto às questões de segurança e necessidades específicas (BRASIL, 2001; ANP, 2016).

No ano de 2016 à ANP, publicou as normas de qualidade para o QAV ser usado em turbinas aeronáuticas, designando os combustíveis a: “proporcionar máxima autonomia de voo; queima limpa e completa gerando o mínimo de resíduo; partidas fáceis e seguras com facilidade de reacendimento; escoar em baixas temperaturas; possuir estabilidade térmica e química; não ser corrosivo aos materiais da turbina; mínima tendência a solubilização em água; possuir ausência de sedimentos; não apresentar água livre, evitando assim, o desenvolvimento de microrganismos e formação de depósitos que venham a obstruir os filtros e oferecer segurança de manuseio e estocagem”.

Ainda de acordo com a ANP 2019, as normas de segurança possibilita o controle e manuseio do QAV, evitando possíveis acidentes aéreos ocasionados pelo descumprimento dessas normas. É importante que haja uma padronização mundial das especificações do QAV, para que se tenha mais segurança e facilidade na comercialização do combustível no mercado mundial (ANP, 2019).

3.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS

Nos últimos anos se intensificou as discussões sobre os problemas ambientais ocasionados pelas emissões de gases poluentes, devido as preocupações sobre as consequências do seu uso para o planeta e para humanidade (CETESB, 2011).

Dados do setor, afirmam que a indústria aeronáutica é responsável por cerca de 2% das emissões de CO₂ no mundo e que o uso do querosene de aviação de origem fóssil como matriz energética, contribuí com 12 % das emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE) se comparado com outros tipos de categorias de transportes (ATAG, 2014). Apesar deste índice, ser considerado pequeno, quando comparado a outros segmentos, o setor de transporte aéreo contribui com as emissões mais prejudiciais. Isso ocorre pela incidência direta nas grandes altitudes sobre a concentração de gases do efeito estufa, o que leva a uma intensificação do fenômeno do aquecimento global (IPCC, 1999).

Para reduzir a contribuição do setor na emissão de GEE, o setor aeronáutico, tem como meta reduzir cerca de 50 % das emissões líquidas de CO₂ até o ano de 20150, sobre os níveis detectados no ano de 2005 (ICAO, 2010). Para alcançar os objetivos ambientais na diminuição dos GEE, à International Air Transport Association (IATA) possui o comitê do meio ambiente que assessora as companhias aéreas para as questões ambientais. Dessa forma, muitos são os incentivos para impulsionar os estudos no ramo dos biocombustíveis no setor aéreo (IATA, 2016).

No ano de 2015, Blum e colaboradores, realizaram um estudo sobre a previsão da demanda até 2020, baseada no número de voos e emissões de CO₂ geradas durante os ciclos de pouso e decolagem. Os autores concluíram que o aumento da demanda por voos domésticos, irá ocasionar um aumento nas emissões de gases na atmosfera, e a única saída para minimizar essa emissão será por meio da adoção de medidas preventivas baseadas em estratégias sustentáveis.

O objetivo da indústria é desenvolver uma solução eficaz para seu impacto ambiental e garantir a sustentabilidade do crescimento deste meio de transporte indutor de crescimento econômico. Uma alternativa viável para a indústria do transporte aéreo pode ser o uso de biocombustíveis sustentáveis, como solução de curto prazo para obter um combustível com menor impacto ambiental do que o atualmente utilizado (GUPTA *et al.*, 2011).

Com a utilização dos biocombustíveis que são produzidos a partir da biomassa, a emissão do CO₂ é praticamente neutra se considerar-se que a quantidade liberada deste gás, durante a combustão, é praticamente a mesma que é absorvida da atmosfera durante a fotossíntese para o crescimento das culturas (BONASSA *et al.* 2014; SANTOS, 2015).

É preciso considerar também que, além da questão econômica, a retirada dos combustíveis fósseis gera muitos impactos ao meio ambiente causando poluição da água

(acidificação, eutrofização, etc.), emissão de GEE e perda de biodiversidade (RUTZ E JANSSEN, 2008).

3.4. ENERGIAS RENOVÁVEIS

Tendo em vista os vários problemas ambientais, econômicos e sociais, citados anteriormente, causados pelo uso excessivo de combustíveis de origem fósseis, se faz necessário desenvolver energias alternativas sustentáveis que causem menor impacto ambiental.

3.4.1. Energia Oriunda de Biomassa

Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, já que esta é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos. Embora grande parte do planeta esteja desprovida de florestas, a quantidade de biomassa existente na terra é da ordem de dois trilhões de toneladas; o que significa cerca de 400 toneladas per capita (RAMAGE; SCURLOCK, 1996; RAMOS; *et al*, 2011).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2014), o Brasil possui uma posição estratégica no cenário internacional de produção e consumo de biomassa para fins energéticos. Isso é possível devido à situação geográfica privilegiada do país, que recebe intensa radiação solar ao longo de todo o ano.

3.5. BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com estudos, a produção de biocombustíveis se aplica como à melhor estratégia para diminuir os problemas ambientais e socioeconômicos ocasionados pela queima de combustíveis de origem fósseis. Dessa forma, proporciona um aumento na procura por novas fontes energéticas (SANTOS, 2013).

Os biocombustíveis são alternativas que podem gerar grandes quantidades de energia com potencial de minimizar os impactos ao meio ambiente. Segundo a Lei Nº 9.478, de 6.8.1997 (ANP, 2011), “o biocombustível é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

De acordo com estudos da literatura (GOODWIN JR. *et al.*, 2005), os biocombustíveis são uma excelente alternativa econômica e segura como fonte de energia, além disso, apresenta aspectos ambientais e sociais relevantes, tais como: utilização de matérias-primas renováveis (possibilitando autonomia energética para diversos países); diminuição de emissão dos GEE; proporcionando uma melhor eficiência no processo de produção e captura de CO₂; não apresentam riscos a sociedade e aumenta a economia de países como o Brasil que apresentam potencial para área de plantio.

É importante salientar que a produção dos biocombustíveis, também, gera emissões de gases poluentes, no processo de colheita, de transporte de matérias-primas e no refino do combustível. Porém, espera-se, ainda, uma redução das emissões globais de CO₂ de até 80% em relação aos combustíveis fósseis. Além disso, os biocombustíveis possuem quantidades menores de impurezas (tais como enxofre), o que permite maior redução na emissão de dióxido de enxofre e de fuligem (ENVIRO; AERO, 2011).

3.6. EVOLUÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS PARA AVIAÇÃO NO BRASIL

No Brasil o uso de biocombustíveis na aviação teve início em 2005, com estudos realizados pela Embraer, utilizando como combustível o etanol hidratado no avião Ipanema, um avião de pequeno porte utilizado na pulverização de lavouras (EMBRAER, 2014). Porém, para utilização desse tipo de combustível no avião foi necessário aperfeiçoamento no motor, pois o etanol hidratado não promove a mesma potência e o consumo de combustível é 25% maior do que o da gasolina de aviação.

No ano de 2010 iniciaram-se os testes experimentais tripulados no Brasil, utilizando diferentes proporções de misturas de bioquerosene derivados de diferentes fontes de matérias primas. Os resultados obtidos com o uso do bioquerosene têm demonstrado ganhos positivos, aumentando a eficiência dos motores, diminuindo a temperatura da turbina e reduzindo as emissões de poluentes (EMBRAPA, 2015).

Na mesma perspectiva de estudo, a empresa aérea Lan Transportes Aéreos Del Mercosur (LATAM), realizou seu primeiro voo experimental em um A320 no ano de 2011, utilizando um biocombustível produzido a partir do pinhão-manso (*Jatropha*) misturado a 50 % do QAV de origem fóssil. O voo apresentou bom desempenho e a empresa LATAM decidiu continuar com os estudos para aperfeiçoar os processos de produção desse biocombustível.

A empresa GOL Linhas Aéreas, com o objetivo de construir um ambiente para a produção de combustível de aviação sustentável em grande escala, está aberta a parcerias com produtores de biocombustíveis que atendem a este conceito, de qualquer biomassa ou processo, oferecendo acordos de compra. Iniciou seus voos de testes no ano de 2012, alimentados por uma mistura produzida a partir de óleo e gorduras residuais e óleo de milho não comestível. Em outubro de 2013, o primeiro voo comercial brasileiro alimentado por bioquerosene aprovado pela ANP foi realizado e em 2014, a GOL operou o primeiro voo internacional brasileiro, alimentado por uma mistura produzida a partir de cana-de-açúcar. (ICAO, 2016).

Atualmente a American Society for Testing and Materials (ASTM) estabelece alguns critérios de avaliação para aceitação de misturas de biocombustíveis com o querosene de aviação (QAV) oriundo do petróleo. Dessa forma, são realizados estudos com o intuito de garantir a qualidade dessas misturas, evitando assim, alterações nos equipamentos. Quando necessário, em determinadas situações as normas exigidas possuem parâmetros distintos dos normalmente analisados no QAV fóssil. Frente a isso, a ATSM estabeleceu três tipos de biocombustíveis de aviação que podem ser misturados ao querosene de origem fóssil em porcentagem de até 50%: SPK (synthesized paraffinic kerosine), conhecido por querosene parafínico sintético; SPK (hidroprocessado por Fischer-Tropsch); SPK de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA – hydroprocessed esters and fatty acids).

3.7. BIOQUEROSENE

Reconhecendo a necessidade de troca de informações no setor de desenvolvimento de biocombustíveis para transportes aéreos, a International Civil Aviation Organization (ICAO) realizou a sua primeira Conferência sobre Aviação e Combustíveis Alternativos no ano de 2009, lançando o quadro global da ICAO sobre

Combustíveis Alternativos de Aviação (ICAO / GFAAF / 2017). Pela plataforma on-line (<http://www.icao.int/altfuels>) é possível adquirir informações recentes sobre as atividades e desenvolvimentos no campo de combustíveis alternativos de aviação.

No Brasil, o bioquerosene de aviação é definido na Lei nº 12.490/2011 e, também, na resolução da ANP, nº 63 de 2014, “como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos” ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil. De acordo com essa mesma resolução o bioquerosene poderá ser adicionado ao Querosene de Aviação até o limite máximo de 50 % em volume para o consumo em turbinas de aeronaves.

Segundo estudos realizados na área é possível obter bioquerosene partindo do biodiesel pelo processo de destilação do mesmo, visando sua separação em duas frações, ou seja, em ésteres de menor e maior massa molecular, sendo a fração mais leve composta por hidrocarbonetos da fração do bioquerosene e a fração mais pesada correspondendo ainda aos compostos de biodiesel que não reagiu. O biodiesel utilizado normalmente é obtido no processo de transesterificação de óleos vegetais, utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos (DABDOUB; BRONZEL, 2009 e RANUCCI, 2014).

Os estudos no Brasil iniciaram-se em 1987 pelo pesquisador Expedito Parente, que investigou a produção de bioquerosene pelo processo de destilação do biodiesel proveniente de óleos, essa pesquisa foi patenteada [PI8007957(INPI)] pelo autor, um dos pioneiros na produção de biodiesel e bioquerosene no Brasil (PARENTE, 2004).

Outras patentes foram criadas visando a produção de bioquerosene, com registro WO 2011143728 A1, a qual reporta o emprego de óleo de babaçu como matéria prima, usando o processo de transesterificação com catalisador básico, nesse processo o éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos, os resultados comprovam a formação de produtos na fração de bioquerosene após a etapa de purificação (VIEIRA; ROCHA; CARVALHO; ALVES, 2011).

Partindo para outra vertente, utilizando processos bioquímicos, foram reportados pesquisas com matérias primas oriundas de carboidratos (açúcares) BONASSA *et al.* (2014), onde acontece a conversão desses em hidrocarbonetos através do uso de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas. Os resultados comprovam a formação de cadeias de hidrocarbonetos na fração de bioquerosene.

Em estudos realizados utilizando-se processos termoquímicos, a obtenção do bioquerosene pode ser promovida a partir de craqueamento catalítico ou gaseificação. No craqueamento, processo de decomposição térmica do óleo vegetal na presença de hidrogênio e catalisador, eliminam-se os produtos oxigenados obtendo-se uma mistura de hidrocarbonetos, que passa por uma destilação, gerando frações semelhantes ao querosene de aviação (DATAR *et al.*, 2004; OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008; BONASSA *et al.*, 2014).

3.7.1. Regulamentação

No mercado Internacional o bioquerosene é regulamentado pela Norma D7566 da American Society for Testing and Materials International (ASTM International) que contém as especificações padrões para os biocombustíveis de aviação. No Brasil, a regulamentação fica por conta da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis via resolução nº 63 de 2014. Esta define as especificações dos querosenes alternativos de aviação e as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidos pelos diversos agentes econômicos ao longo da cadeia de valor.

3.8 MATÉRIA PRIMA

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2014), o Brasil possui uma posição estratégica no cenário internacional de produção e consumo de biomassa para fins energéticos. Isso é possível devido à situação geográfica privilegiada do país, que recebe intensa radiação solar ao longo de todo o ano aliada a grande disponibilidade de terra para agricultura com condições edafoclimáticas (clima, relevo, litologia, temperatura, humidade do ar, radiação solar, tipo de solo, vento, composição atmosférica e precipitação pluvial) favoráveis.

No Brasil, existem diversas oleaginosas cujas sementes possuem óleo com alto potencial para serem empregadas na produção de biocombustível. Nesse cenário, o pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) tem sido apontado como uma promissora biomassa, por ter alto rendimento de óleo em comparação com outras oleaginosas (FASSINOU *et*

al., 2010). O pinhão-manso pertence à família das Euforbiáceas, a mesma da mamona e da mandioca, e seu nome científico é *Jatropha curcas* (ABPPM, 2009). É uma planta perene, não comestível, que necessita de pouca água (GAZZONI, 2010). Por não concorrer com a cadeia alimentar, pois é imprópria para consumo humano e animal, e poder ser cultivada junto com pastagens, não exerce pressão para abertura de novas áreas cultivadas (RIBEIRO, 2010). Embora apresente perspectivas promissoras, é um cultivo com pouco conhecimento agrônômico em solo de baixa fertilidade e pouca água, e por essa razão, não existem dados regulares disponíveis de produção e de preços do óleo de pinhão-manso (CGEE, 2010).

Segundo DRANSKI *et al.*, (2010), a produtividade do pinhão-manso varia com a região de plantio, o método de cultivo, a irrigação e a fertilidade do solo. Sua produtividade máxima ocorre em cinco anos e a planta pode sobreviver por até 50 anos. A maturação de seus frutos ocorre em média de 30 a 45 dias, observando-se as alterações na cor que passa do verde para o amarelo, marrom e, por fim fica preto. A figura 1 mostra a planta de pinhão-manso na sua fase adulta.



Figura 1. Pinhão-manso na fase adulta.

Fonte: DRANSKI *et al.*, 2010. Adaptado de Texeira 2015.

Segundo pesquisas as frações médias dos ácidos graxos encontrados nas sementes do óleo de pinhão-manso variam de acordo com o local de origem da cultura. De acordo com Sarin *et al.*, (2007), a composição média do óleo de pinhão-manso é composta por: ácido cáprico C10:0 (0,0-0,1%), ácido mirístico C14:0 (0,0-1,4%), ácido palmítico C16:0 (13,0-19,5%), ácido palmitoléico C16:1 (0,8-1,4%), ácido esteárico C18:0 (6,8-9,7%),

ácido oléico C18:1 (34,3-53,0%), ácido linoléico C18:2 (20,0-43,2%), ácido linolênico C18:3 (0,0-3,0%), ácido araquídico C20:0 (0,0-0,4%) e ácido beénico C22:0 (0,0-0,2%).

Segundo Knothe (2007), as plantas cultivadas no Brasil apresentam composição do óleo de pinhão-mansó para os ácidos oléico e linoléico em média de 30 e 50 %, respectivamente, apresentando, portanto, maior quantidade de ácidos graxos insaturados e maior suscetibilidade à oxidação. Na Figura três a seguir é possível ver a estrutura referente aos ácidos graxos majoritários mencionados.

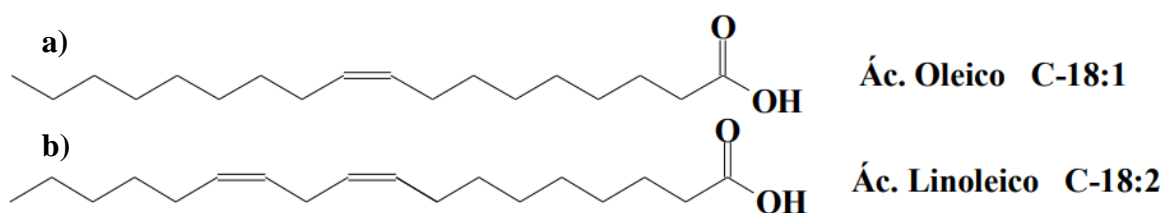


Figura 2. Estrutura dos ácidos graxos majoritários no óleo de pinhão-mansó a) Oléico e b) Linoléico.

Fonte: Ducan, 1989. Adaptado.

De acordo com os estudos de Saturnino *et al.*, (2005) o interesse pelo plantio comercial do pinhão-mansó por parte de produtores e de indústrias de biodiesel dos estados de Minas Gerais, Bahia, Tocantins, Maranhão, Mato Grosso, Piauí, Paraná e São Paulo se deve ao potencial de inserção do pinhão-mansó em novos mercados. GOELLNER (2009), aponta a possibilidade de utilização do óleo refinado de pinhão-mansó em motores a diesel, descartando o processo de transesterificação, usado atualmente na produção de biodiesel e numa das formas de produção de bioquerosene de aviação.

3.9. SÍNTESE DO BIOQUEROSENE

O bioquerosene pode ser obtido por diferentes rotas de produção, dentre estas estão: **processos químicos**, utilizando oleaginosas vegetais ou gorduras animais que passam por processos de transesterificação; **processos bioquímicos**, através de leveduras ou bactérias modificadas que metabolizam matérias açucaradas e produzem uma gama de hidrocarbonetos e **processos termoquímicos**, via processos de craqueamento catalítico e gaseificação (CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

3.9.1. Rota química ou transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. Os ésteres graxos produzidos através de transesterificação são os insumos básicos para uma ampla gama de derivados óleos químicos com alto valor agregado (GARCIA, 2006). Para a produção do bioquerosene é necessário que aconteça mais uma etapa posterior à purificação e separação dos ésteres, para se obter a fração do éster mais adequada para utilização como combustível de aviação (PARENTE, 2008). Os biocombustíveis produzidos por transesterificação já são certificados pela ASTM para o uso comercial em misturas de até 50 % V/V ou m/m com o querosene de origem fóssil (CORTEZ, 2014). A Figura 3 ilustra a reação de transesterificação.

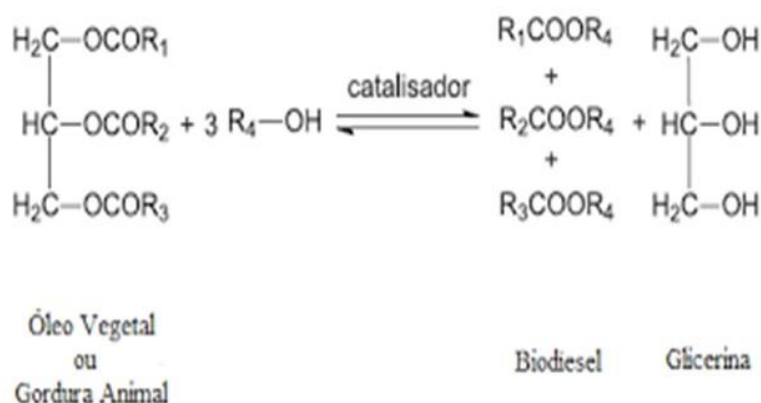


Figura 3. Reação de Transesterificação.

Fonte. Furuta, 2004.

3.9.2. Rota bioquímica

Esta rota utiliza matérias-primas constituídas por carboidratos (açúcares), onde há a conversão desses em hidrocarbonetos através do uso de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas. Os microrganismos consomem o açúcar do meio e produzem isoprenóides, como farnesene e pinene, invés de etanol. O produto dessa

conversão passa por processo de hidrogenação, obtendo-se o bioquerosene. Outra rota de produção que apresentou-se promissora foi a utilização de bactérias reengenheiradas *Escherichia coli*, que produzem uma gama de hidrocarbonetos após o consumo dos açúcares (CGEE, 2010).

3.9.3. Rota termoquímica

3.9.3.1. CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Pesquisas têm sido relatadas sobre a produção de biocombustíveis via craqueamento térmico de triglicerídeos. O processo consiste na decomposição das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, promovendo a formação de misturas de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares. Os produtos do craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e acroleínas (FRÉTY *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2013; MOTA *et al.*, 2014).

As reações podem ocorrer de forma lenta ou rápida, sempre dependendo das variáveis taxa de aquecimento, tempo de permanência da amostra e velocidade de condensação dos produtos obtidos. A partir do craqueamento é possível obter uma mistura de gases leves não condensáveis, produtos líquidos condensados e compostos sólidos. Normalmente a reação ocorre em duas etapas, sendo que na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados, principalmente, ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário (SADRAMELI e GREEN, 2007; ANTONIOSI, 2009; ALSBOU e HELLEUR, 2013).

Isto pode ser feito por duas rotas diferentes: via descarboxilação e via descarbonilação, conforme se mostra na Figura 4. É importante destacar que dependendo do mecanismo, os produtos obtidos são diferentes: a descarboxilação fornece o dióxido de carbono e alcanos e a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono (SUAREZ *et al.*, 2007).

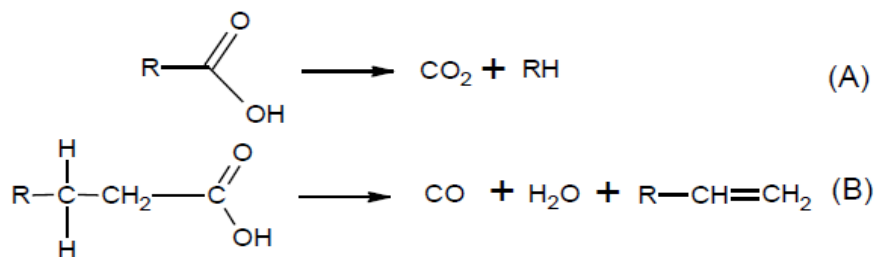


Figura 4. Mecanismos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos: (A) descarboxilação e (B) descarbonilação.

Fonte: SANTOS, 2015.

O mecanismo envolvendo craqueamento térmico de triglicerídeos saturados foi estudado, detalhadamente, por CHANG E WAN (1947). A reação de rompimento das ligações dos triglicerídeos saturados inclui 16 reações diferentes, como mostrado na Figura 5. Acredita-se que a maior parte dos ácidos, as acroleínas e as cetonas são formadas na Eq.(1), sendo rapidamente decompostos de acordo com as equações (2) e (3), já as equações (5) e (6) são as, principais, responsáveis pela formação de hidrocarbonetos que constituem os combustíveis líquidos, na fração do querosene.

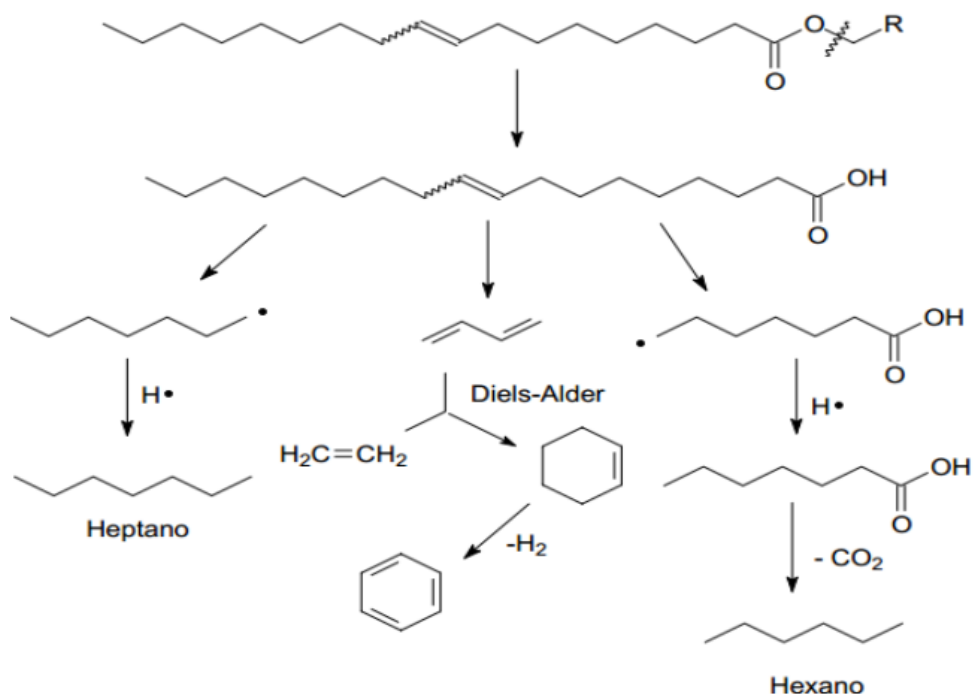


Figura 5. Mecanismos de decomposição dos triglicerídeos saturados.

Fonte: MA E HANNA (1999).

Como a composição dos óleos vegetais é construída por ácidos graxos e esses possuem insaturações, torna-se necessário estudar as etapas de degradação térmica desses óleos. Biswas e Sharma (2013) realizaram o craqueamento térmico do óleo de pinhão-manso, na ausência de catalisadores, variando a temperatura de 350 a 500°C, o produto líquido obtido apresentou em sua composição: alcanos, alcenos, cicloalcanos e ácidos carboxílicos. Partindo da mesma matéria prima, Biradar *et al.*, (2014) estudaram a conversão dessa matéria prima em produtos em função do aumento da temperatura. Foi observado que o aumento da temperatura no processo de craqueamento proporcionou maior formação de gás, bio-óleo e óxidos.

Em estudos realizados por Prado e Filho (2009), foi visto que na primeira etapa do craqueamento térmico de óleos vegetais, conhecida, como craqueamento primário, ocorre a formação de ácidos carboxílicos decorrente da cisão da ligação C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo. A segunda etapa, conhecida como craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos (produzidos no craqueamento primário), promovendo a formação de hidrocarbonetos com características semelhantes a dos produtos de origem fóssil.

Seguindo essa mesma vertente de estudos, Martins, Melo e Suarez (2013) comprovaram que os triglicéridos sofrem decomposição primária pelo mecanismo de eliminação de hidrogênio em posição beta. Posteriormente, a carbonila presente no fragmento glicerol, sofre o rearranjo e leva à formação de ácidos graxos, cetonas e acroleína (propenal). Na segunda etapa do craqueamento, os ácidos graxos livres sofrem decomposição, podendo ocorrer por dois mecanismos: descarboxilação, formando CO₂ e hidrocarbonetos saturados, ou descarbonilação, formando CO, H₂O e hidrocarbonetos insaturados.

Alguns estudos afirmam que ao longo do craqueamento de óleos vegetais, podem ocorrer reações de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos, o que pode levar a formação de aromáticos oriundos da ciclização seguida de desidrogenação (KUBÁTOVÁ, *et al.*, 2011). Esse comportamento é esperado, já que as reações radicalares em ácidos graxos insaturados são decorrentes da estabilização que as insaturações sofrem (MA e HANNA, 1999).

Uma das maneiras de se obter produtos menos oxigenados é a utilização de catalisadores que alterem o mecanismo da reação e o direcionem para obtenção de produtos

menos oxigenados e, se possível, em maior quantidade e/ou seletividade dos produtos desejados (DEMIRBAS, 2011).

3.9.3.2. CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

A figura 6 apresenta um esquema geral da reação de craqueamento catalítico de triglicerídeos.

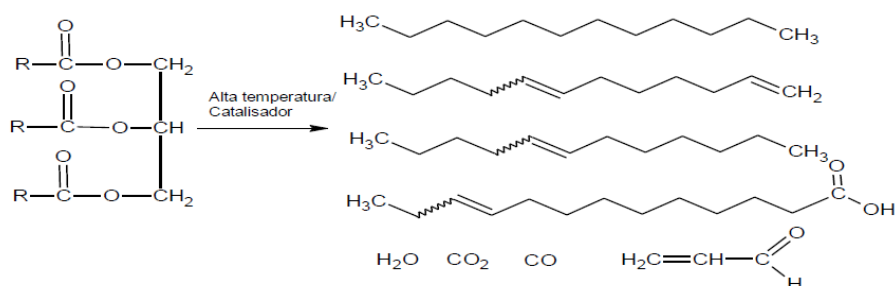


Figura 6. Imagem representativa de um craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.

Fonte: LHAMAS, 2013; CORRÊA, 2015.

Diante do alto teor de compostos oxigenados presentes na composição do biocombustível oriundo do processo de craqueamento térmico, o qual eleva sua acidez e impossibilita seu uso como combustível, é necessário promover a eliminação do oxigênio para transformar o biocombustível em um produto amplamente aceito e economicamente viável (FRENCH E CZERNIK, 2010).

Essas reações de desoxigenação podem ocorrer com o auxílio de catalisadores, que atuam de forma seletiva através de reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação. Estes materiais são utilizados para favorecer determinadas rotas reacionais influenciando na composição final dos produtos e induzindo a formação de maiores quantidades dos produtos desejados, podendo, ainda, otimizar o tempo da reação química (KUBICKA E KALUZA, 2010). A sua presença reduz a energia necessária para a quebra de ligações que envolvem grupos C-OH e C=O nas moléculas de óleo ou gordura, propiciando a formação de mais hidrocarbonetos (LHAMAS, 2013). Nesse sentido, vários estudos (BOTAS *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2013; TWAIQ; NASSER; ONAIZI, 2014; ABBASOV *et al.*, 2016) foram desenvolvidos com o intuito de aumentar a conversão e o rendimento do produto líquido e melhorar as suas propriedades.

Diversos trabalhos reportam o uso de catalisadores no processo de craqueamento termocatalítico e comprovam que os catalisadores só influenciam no mecanismo das reações de desidrogenação e aromatização do craqueamento secundário. Quando essa etapa ocorre em presença de um catalisador amorfo, o mesmo promove um aumento na conversão do óleo, diminuindo a quantidade de produtos oxigenados no produto líquido orgânico (WILLIAMS e HORNE, 1995; IDEM *et al.*, 1997, QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006).

Nesse sentido, Li *et al.*, (2009) estudaram o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de semente de algodão com óxidos (Al_2O_3 , Na_2O e Fe_2O_3) e na faixa de temperatura de 380 a 560 ° C. Eles obtiveram produtos líquidos orgânicos nas frações de gasolina e diesel, confirmando o potencial dos catalisadores empregados para formação desses produtos.

Ramya *et al.*, (2012) analisaram a influência do catalisador mesoporoso AIMCM-41, com diferentes razões Si/Al, no craqueamento do óleo de pinhão-manso. O resultado da reação apresentou um bom desempenho do catalisador ao promover a formação de 47% dos produtos na faixa do diesel e 36% na faixa da gasolina.

Biswas e Sharma (2014) estudaram a eficiência dos catalisadores ZSM-5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso para a formação hidrocarbonetos. O catalisador ZSM-5 + $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi mais eficiente no processo termocatalítico, uma vez que o biocombustível obtido apresentou em sua composição 49 % de hidrocarbonetos, sendo que destes, 36 % na faixa da gasolina e 58 % na faixa do diesel.

GARCÍA *et al.*, (2015) trabalharam com zeólita hierarquizada, utilizando o processo de dessilicação por meio de tratamentos alcalinos para gerar mesoporos na zeólita Y e a aplicaram no craqueamento de biomassa (serragem de pinho) em um reator de leito fixo a 550°C. Como resultado, as zeólitas apresentaram maior seletividade na formação de compostos menos oxigenados, promovendo maior quantidade hidrocarbonetos, sendo a maior quantidade desses de cadeias de olefinicas e menor quantidade aromáticos.

Diante de todos esses estudos, percebe-se que muitas pesquisas vêm sendo realizadas com enfoque nos processos catalíticos de óleos para produção de biocombustíveis e para melhorar a eficiência dos catalisadores nos processos utilizados, propondo, neste caso, à modificação de catalisadores mesoporosos.

No entanto, não se encontrou relatos da utilização do material mesoporoso do tipo KIT-6, modificado ou não, como suporte catalítico de óxidos metálicos formando assim um catalisador para reações de desoxigenação no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso.

3.10. MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO KIT-6

Um material mesoporoso que vem se destacando nos últimos anos é o material mesoporoso do tipo KIT-6. Esse material teve a sua primeira síntese relatada por Kleitz e colaboradores no ano de 2003, sendo esse material parte recente de uma série, da qual fazem parte os já muito estudados MCM-41 e SBA-15. O KIT-6 recebe esse nome, pois sua descoberta se deu no Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia (Korea Advanced Institute of Science and Technology-6) (KALBASI; MOSADDEGH, 2012).

Esse é um material a base de silício e oxigênio, possuiu estrutura cúbica, com grupo de simetria espacial $Ia3d$ com poros interconectados em sistema 3D, semelhante ao MCM-48, porém apresenta poros maiores, maior estabilidade térmica e hidrotérmica e um sistema de microporos (com diâmetro médio de 1,8 nm) que interligam os mesoporos (RAMANATHAN *et al.*, 2013). Esse material apresenta largo diâmetro de poro, que pode variar entre 4 e 12 nm, espessura da parede de sílica por volta de 4 a 6 nm e área superficial elevada (BOULAOUED *et al.*, 2012). A Figura 7 apresenta de forma ilustrativa a estrutura do KIT-6.



Figura 7. Representação da estrutura cúbica do material mesoporoso KIT-6.
Fonte: Adaptado de (WEI *et al.*, 2010).

3.12 SÍNTESE DO KIT-6

A síntese desse material foi relatada pela primeira vez Kleitz *et al.* (2003), na qual, ocorre em meio ácido, seguindo rota hidrotérmica, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, o copolímero tribloco Pluronic, P123, ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) e o Butanol como co-solvente e co-diecionador. A síntese consiste na dissolução do P123 em água e ácido clorídrico (HCl), sob agitação constante a 35°C durante 6 horas. Em seguida adiciona-se o butanol e a mistura permanece em agitação nas mesmas condições durante 1 hora. Logo após, adiciona-se o TEOS e a mistura é mantida nas mesmas condições por 24 horas, o gel obtido passa pelo tratamento hidrotérmico na temperatura de 100°C por mais 24 horas. Ao final, o material é filtrado a vácuo, seco a temperatura ambiente e calcinado. Essa síntese é considerada tradicional para esse material. A Figura 8 ilustra de forma esquemática a síntese do KIT-6.

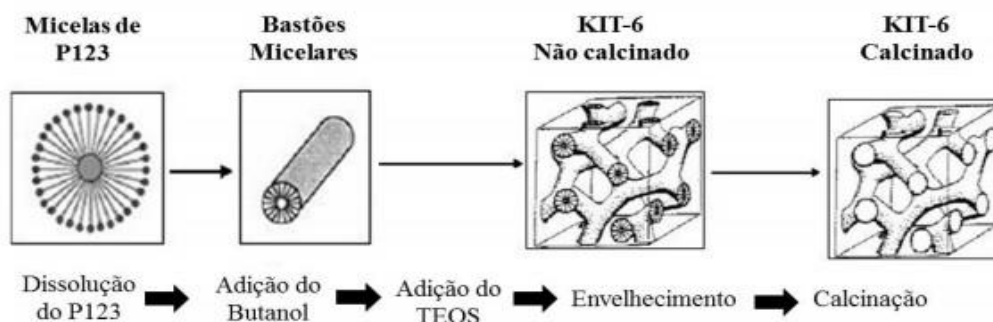


Figura 8. Ilustração do procedimento de síntese do KIT-6.
Fonte: FERNANDES, 2017, (Adaptado).

Cada reagente tem um papel fundamental na síntese do KIT-6, tendo influência direta na formação da estrutura típica desses materiais.

3.10.1. Direcionador Orgânico

Os direcionadores possibilitam a criação de materiais com poros de diferentes tamanhos e morfologias definidas, os quais podem produzir canais que permeiam o material. As moléculas dos surfactantes em água formam micelas que servem de molde para a obtenção desse tipo de material mesoestruturado (ZHAO *et al.*, 2007). A alteração da proporção molar do direcionador orgânico pode influenciar na formação micelar e no

tamanho das micelas, afetando a formação dos canais desses materiais. De acordo com o seu balanço de cargas elétricas os surfactantes podem ser catiônicos, aniônicos e não iônicos. Na síntese do KIT-6 é empregado o P123, um direcionador não iônico, sendo relatado na literatura somente o uso desse precursor (PRABHU, *et al.*, 2009; DOU, *et al.*, 2010; RAMANATHAN *et al.*, 2013. Recentemente em estudos realizados por Fernandes 2017, no processo de otimização da síntese típica do KIT-6, comprovaram que o material apresenta excelente organização e propriedades texturais satisfatórias com uma redução de 1,6 g de P123 (para uma síntese de 200 g de gel), esse estudo representa grande contribuição, uma vez que essa diminuição de reagente utilizado barateia o processo de síntese do KIT-6, dado que o P123 é um componente caro usado na síntese. A Figura 9 mostra a estrutura do P123.

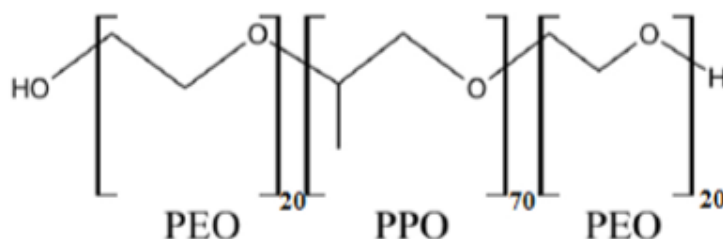


Figura 9. Representação da molécula de P123.

Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA *et al.*, 2003.

3.10.2. Fonte de Sílica

A fonte de sílica tem a função de ser o material do qual será formada as paredes do material poroso. Numa síntese típica de KIT-6 se utiliza o Tetraetilortosilicato, mas conhecido como TEOS, de fórmula molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Esse precursor apresenta como principais vantagens, quando comparado a outras fontes de sílica, um baixo custo e menor toxicidade. De forma geral, a maioria dos trabalhos da literatura se utilizam do TEOS como fonte de sílica na síntese do KIT-6 (KLEITZ *et al.*, 2003; KLEITZ *et al.*, 2010; HUSSAIN, M. *et al.*, 2013). A Figura 10 apresenta a estrutura do TEOS.

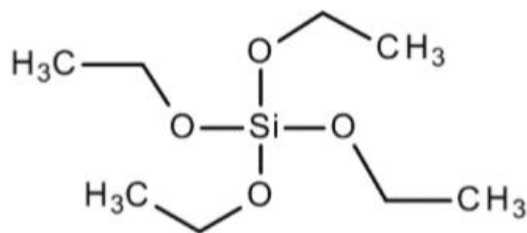


Figura 10. Representação da molécula de Tetraetilortosilicato (TEOS)
 Fonte: FERNANDES, 2017.

3.10.3. Álcool

O KIT-6 necessita de um codirecionador de estrutura e para isso utiliza-se o Butanol ($C_4H_{10}O$). A presença do álcool tem a função de influenciar o comportamento das micelas do surfactante, sendo de fundamental importância para a formação dos canais do KIT-6 (WANG *et al.*, 2009). Quanto mais longa for a cadeia do álcool, mais facilidade ele terá de atuar como um co-tensioativo e assim poder se colocar no núcleo da micela, resultando no aumento do seu tamanho. Se a cadeia do álcool for curta, maior será a probabilidade de atuar como um co-solvente (SANTOS *et al.*, 2016). O uso do butanol leva em consideração essas características, pois esse álcool de cadeia média tem função primordial na formação da mesoestrutura e curvatura dos canais bi contínuos do KIT-6 (PRABHU *et al.*, 2009; KARTHIKEYAN; PANDURANGAN, 2012; RAMANATHAN *et al.*, 2013).

3.10.4. Principais padrões da síntese

Mesmo diante de todos os reagentes básicos utilizados na síntese do KIT-6, ainda existe uma série de parâmetros que podem modificar o processo de formação de materiais mesoestruturados, são eles: agitação, tempo e temperatura. A temperatura tem influência direta nas características e propriedades do material final. Em estudos realizados por Galarneou *et al.*, (2003), com material semelhante ao KIT-6, o SBA-15, relata-se que ao modificar as temperaturas de envelhecimento da síntese (60, 80, 100 e 130 °C), percebeu-se que nas temperaturas acima de 80°C, os mesoporos do material tendem a aumentar de tamanho, porém, diminuem a espessura das paredes de sílica. Verificou-se que a

temperatura de 130°C não promoveu a formação de microporos e na temperatura de 100°C, houve a sua formação e a conectividade desses com os mesoporos. Nos estudos realizados com temperaturas menores que 60°C foi visto que existem microporos, porém esses não possuem interconectividade com os mesoporos.

De acordo com a síntese padrão do KIT-6, o tempo necessário para dissolução total do P123 e formação micelar é de 6 horas. A literatura reporta que na síntese do SBA-15, nos primeiros 5 minutos de síntese já se encontram as micelas esféricas formadas pela dissolução do P123, e até o tempo de 23 minutos já é possível encontrar micelas cilíndricas, sendo que após esse tempo se obtém o arranjo hexagonal característico do SBA-15 (Impéror-Clerc; *et al.*, 2008). Em estudo recente realizado por Fernandes (2017), na otimização dos parâmetros físicos da síntese do KIT-6, foi comprovado que o tempo de 4 horas é necessário para dissolução do P123 e formação e organização micelar, esse dado representa informação importante, uma vez que contribui para minimizar os custos da síntese do material.

A agitação durante à síntese de materiais mesoestruturados é um parâmetro importante, tendo influência direta na morfologia desses materiais. Em seu trabalho Pitchumani, *et al.*, (2005), estudou a influência da agitação durante a síntese do SBA-15 e foi visto que no procedimento realizado à agitação vigorosa os materiais formados apresentaram morfologia semelhante a fibras, por outro lado, no processo com agitação lenta os materiais apresentaram morfologia semelhante a feixes.

3.11. INSERÇÃO DE METAIS NA ESTRUTURA DO KIT-6

Devido as suas propriedades texturais já mencionadas no texto, o KIT-6 vem sendo bastante investigado por acadêmicos e indústrias. Porém, nem sempre o KIT-6 em sua forma pura pode ser aplicado devido à ausência de atividade para determinadas reações. A baixa acidez presente nesses materiais está diretamente ligada a ausência de sítios ácidos disponíveis para que as reações ocorram em sua superfície (TIMOFEEVA *et al.*, 2007). Diante disso, o KIT-6 apresenta, mais uma vantagem, a de modificação de sua estrutura por inserção de metais. O material pode ser modificado e “ajustado” para os fins que se deseja.

No estudo desenvolvido por Soni *et al.*, (2009), o material mesoporoso KIT-6 foi utilizado como suporte para catalisadores de Mo, CoMo e NiMo, para posterior aplicação em processos de desulfurização. Em outro estudo desenvolvido por Falahati *et al.*, (2011) o KIT-6 foi impregnado com aminopropil e utilizado na imobilização de superóxido dismutase (SOD). Zhan *et al.*, (2010) utilizaram o KIT-6 impregnado com Lantânio (La) na oxidação catalítica de estireno. Em estudo mais recente realizado por Liu *et al.* (2016), os autores reportaram o uso do KIT-6, impregnado com molibdênio, como catalisador para oxidação seletiva de propano em acroleína. No mesmo ano os pesquisadores He *et al.*, (2016), impregnaram diversos metais (Mn, Cu, Fe, Cr, Sn), via volume insipiente, no suporte do tipo KIT-6 e testaram os catalisadores na combustão catalítica de Clorobenzeno (CB). Essas aplicações demonstram a versatilidade desse material e suas inúmeras possíveis aplicações.

Existem diversos métodos de incorporação de espécies ativas sobre a superfície do suporte, destacando-se a impregnação, a troca iônica, a co-precipitação, a deposição-precipitação e a mistura mecânica (CHE *et al.*, 1999).

A impregnação é um dos métodos mais usuais na síntese de catalisadores, por ser um procedimento eficaz e fácil de ser feito. Este método baseia-se no contato direto do suporte, por um determinado tempo, com uma solução que contém o metal, geralmente, sais das espécies ativas a ser depositado no mesmo. Em seguida, a suspensão formada é seca sob aquecimento até à evaporação do solvente e calcinada, a fim de decompor o sal e, assim, obter o metal disperso no suporte (CIOLA, 1981; FARIAS, 2007). Esses procedimentos podem ser realizados por dois tipos de impregnação, por via seca ou via úmida. No que se refere a impregnação por via úmida, é necessário utilizar um excesso de solução em relação ao volume do poro do suporte, já o processo de impregnação por via seca, leva em consideração a umidade incipiente, ou seja, até a saturação de volume de poros do suporte empregando dissoluções aquosas de sais solúveis, componentes metálicos que deverão ser suportados. A dissolução dos precursores metálicos penetra na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares, de modo que o volume de dissolução utilizada não supere o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Um tratamento posterior de secagem retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Logo após, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos mediante um tratamento térmico (PEREGO, 1997; PINNA, 1998).

3.11.1. Óxido de Ferro

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, representando cerca de 35 % da massa total do planeta. A maior parte desse metal aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre, estando presente em quase todas as rochas e solos. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , porém, é facilmente oxidado a Fe^{3+} (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são: hematita, goetita e magnetita. Estes minérios possuem 70%, 63% e 72%, respectivamente, em massa de ferro (GUIMARÃES et al., 2008), além de possuírem notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante (OLIVEIRA et al., 2013).

O baixo custo e a grande disponibilidade desse metal faz com que ele tenha várias aplicações na indústria. Dentre os diversos campos, destaca-se a aplicação como adsorventes e catalisadores. Isso se dá em virtude de suas características texturais e oxirredutoras (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Entre diversos processos industriais no ramo da catalise, pode-se citar os mais comumente utilizados, tais como: “Processo Haber-Bosh, na síntese da amônia; Processo Fischer-Tropsh – produção de hidrocarbonetos e conversão de monóxido de carbono e dióxido de carbono em elevadas temperaturas”.

Os catalisadores de ferro têm sido bastante utilizado em reações para produção de biocombustíveis, por apresentar propriedades desoxigenantes. Os óxidos de ferro podem ser utilizados tanto puros, como sobre suportes (CHENG et al., 2015). Porém, os óxidos puros quando ativados em altas temperaturas tornam-se mecanicamente instáveis.

Alguns estudos reportam a utilização de materiais porosos como suportes catalíticos para o óxido de ferro, resultando numa melhor estabilidade mecânica e utilização mais eficiente na fase ativa (KIATPHUENGPORN et al., 2014; CHENG et al., 2015; LOPEZ et al., 2016).

3.11.2. Óxido de Cobalto

O cobalto é um elemento pouco abundante na crosta terrestre, assim como os elementos de seu grupo na tabela periódica. Existem diferentes minérios contendo cobalto e estes estão sempre associados a minérios de níquel (Ni), frequentemente com minérios de cobre (Cu) e poucas vezes com minérios de chumbo (Pb).

Os principais óxidos de cobalto são; dióxido de cobalto (CoO_2), óxido cobáltico (Co_2O_3), óxido-hidróxido de cobalto [$\text{CoO}(\text{OH})$], tetróxido de cobalto (Co_3O_4), óxido misto (Co_3O_4) e óxido divalente (CoO) e todos esses apresentam estado de oxidação 3^+ . Existem óxidos com estado de oxidação menor que 3^+ , mas estes apresentam elevada instabilidade em condições ambientes (HELI & YAEGARI, 2010; TANG et al., 2008).

Dentre todos esses, o (Co_3O_4) apresenta ótimo desempenho para atividades catalíticas, principalmente, elevada atividade catalítica na desoxigenação de compostos orgânicos (KUBICKA, KALUZZA, 2010; ZHANG et al., 2014). Porém, esses óxidos não possuem boa estabilidade térmica, reduzindo sua área de aplicação. Dessa forma, sua impregnação nos suportes garantem aos óxidos metálicos maior tempo de vida, melhoram a atividade, devido ao aumento à acessibilidade da superfície ativa, e a estabilidade do mesmo (CIOLA, 1981; ERTL et al., 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico tratará da metodologia empregada neste trabalho. Inicialmente será apresentado o procedimento para obtenção dos catalisadores e na sequência as metodologias empregadas na caracterização dos mesmos. Logo após, será descrito como foi realizada a obtenção do óleo de pinhão-manso e os processos de caracterização do óleo e finalmente a aplicação dos catalisadores nos craqueamentos.

4.1. SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO KIT- 6

O material mesoporoso KIT-6 foi sintetizado utilizando os seguintes reagentes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica (Sigma-Aldrich, 98%);
- Copolímero tribloco pluronic (P123), como direcionador (Sigma-Aldrich, PM= 5750 g/mol);
- Ácido Clorídrico (HCl), diluente (Merck, HCl, 37%);
- Butanol, como co-direcionador e co-solvente;
- Água destilada, como solvente.

A amostra de KIT-6 utilizada como padrão, foi sintetizada seguindo a técnica tradicional encontrada na literatura (KLEITZ *et al.*, 2003). A síntese ocorreu em condições ácidas através do método hidrotérmico, usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,017 P123; 1,83 HCl; 195 H₂O; 1,31 Butanol. O procedimento de síntese consistiu basicamente em dissolver o direcionador orgânico do tipo P123 em água destilada e HCl, sob agitação por 6 horas na temperatura de 35°C. Logo após, adicionou-se o butanol e a mistura permaneceu em constante agitação por uma hora na mesma temperatura. Posteriormente, adicionou-se a fonte de sílica (TEOS) e deixou a mistura em agitação a 35°C por mais 24 horas. Em seguida o gel de síntese foi colocado em um depósito de teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável e mantido em uma estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas e temperatura de 100 °C por 24 horas. Logo após, o material foi lavado com uma solução alcoólica a 2% de HCl e seco a temperatura ambiente. Posteriormente o material foi calcinado a 550° C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, por 6 horas, para a remoção do direcionador orgânico.

A Figura 11 representa o esquema da síntese tradicional do KIT-6.

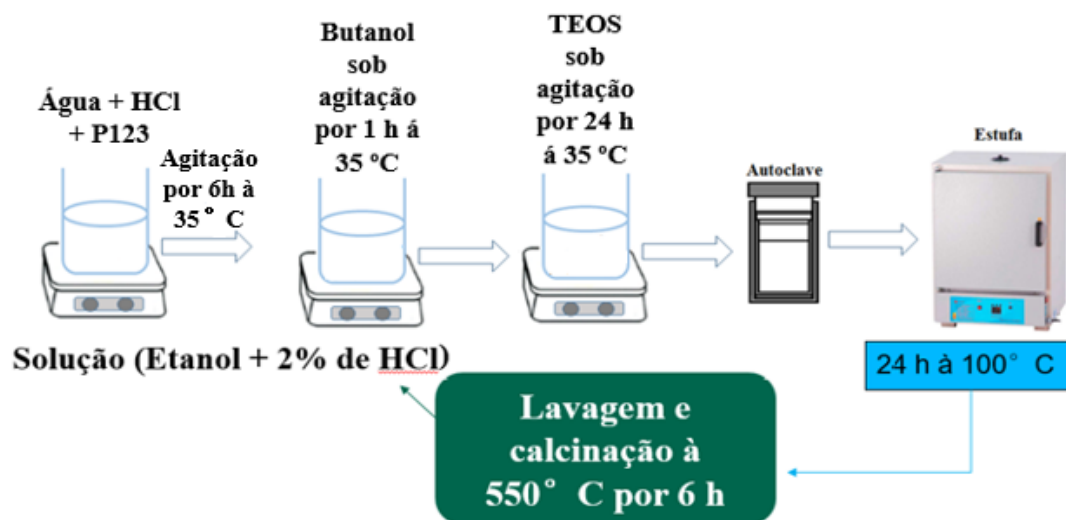


Figura 11. Representação da síntese típica do material mesoporoso KIT-6.

Fonte: Autor, 2018.

4.2. IMPREGNAÇÃO DOS ÓXIDOS DE METAIS SOBRE O SUPORTE

A deposição dos metais sobre o suporte KIT-6 foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de cobalto hexahidratado – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) como fonte de cobalto e o nitrato de ferro nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%) como fonte de ferro (TIERNAN *et al.*, 2001). A concentração mássica percentual teórica dos metais depositados em relação à massa do suporte (em base seca) para todos os catalisadores deste estudo foi fixada em 10 % em relação a quantidade de 0,5 g do suporte, as quantidade dos metais estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1. Massa(s) de nitrato de cobalto e/ou de ferro necessárias para se impregnar 0,5 g de KIT-6 com 10% de metais.

Amostras	Concentração de Metal (%)		Massa da Fonte (g)	
	Co	Fe	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
KIT-6/Co	10	-	0,24939	-
KIT-6/Fe	-	10	-	0,10384

O procedimento de impregnação dos metais consistiu das seguintes etapas:

- 1) Pesou-se cerca de 0,5 g de KIT-6;
- 2) Pesou-se as quantidades necessárias de nitrato de cobalto e/ou de ferro e dissolveu em 40 mL de água destilada;

- 3) Adicionou a solução obtida no item (2) a massa de KIT-6 do item (1).
- 4) Deixou-se evaporar o excesso de solvente a 70 °C, em uma chapa aquecedora homogeneizando a mistura com agitação constante;
- 5) Após a evaporação do excesso de água, o sólido obtido foi transferido para a estufa onde ficou por 12 h em temperatura de 70 °C.

Após a impregnação do catalisador com os sais precursores metálicos o material foi submetido a um processo de calcinação, cujo objetivo é decompor os íons nitrato convertendo os sais dos metais em óxidos. O processo de calcinação consiste no aquecimento da amostra a 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 400 °C. Após a atingir 400 °C mantém-se o sistema nestas condições por 6 horas.

4.3. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

4.3.1. Difração de raios- X (DRX)

Para determinar se a estrutura referente a materiais do tipo KIT-6 foi obtida com sucesso realizou-se a análise de difração de raios- X (DRX), o equipamento utilizado foi o Rigaku modelo Mini Flex II. Foi empregado o método do pó, sendo a amostra previamente pesada para então ser analisada. Utilizou-se radiações de CuK α , em uma voltagem de 30 KV e corrente de tubo de 15 mA. O ângulo em estudo variou de 0,5° até 5,0° a um passo de 0,01 à 1 segundo. Para as análises em baixo ângulo foi realizada uma adaptação usando uma fenda de calibração que apresenta abertura de aproximadamente 0,15 °. Também foram realizadas as análises de DRX a alto ângulo, de 5° até 90° a um passo de 0,01 a 1 segundo.

A partir das distâncias interplanares (d) no plano (211) para os materiais com estrutura cúbica, pôde-se determinar os parâmetros mesoporosos (a₀) para cada amostra. A metodologia consiste em se determinar primeiramente a distância referente ao plano, obedecendo a Lei de Bragg (Equação 1), substituindo o valor do plano quando realizado para estruturas cúbicas.

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d(211) \sin \theta \quad \text{Equação 1.}$$

Onde o comprimento de onda (λ) para o CuK α = 1,5418 Å.

Com os cálculos das distâncias interplanares pôde-se determinar os parâmetros da célula unitária. Para os materiais cúbicos obtidos, utilizou-se a Equação 2 (GUAN; NUR; ENDUD, 2006).

$$a_{\text{cúbico}} = d_{211} \sqrt{6} \quad \text{Equação 2.}$$

4.3.2. Análise Termogravimétrica dos catalisadores (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos catalisadores.

As curvas termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu modelo TGA 50 na faixa de temperatura de 25 a 800 °C e razão de aquecimento 10 °C/min, com fluxo de 100 mL/min de N₂. Em cada corrida foi utilizada aproximadamente 10 mg de material.

4.3.3. Espectroscopia de raio-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para identificar o teor dos metais impregnados no catalisador. O material foi levado para um porta amostra, com o fundo que suportava a amostra feita de polipropileno, pelo método de pó. Em seguida foi-se emitida uma radiação de raios-X na direção da amostra. O modelo do equipamento foi o Bruker S2 Ranger, as análises foram feitas sob vácuo e os resultados obtidos são semiquantitativos. Esta análise foi realizada no laboratório de peneiras moleculares - Labpamol, que se encontra na Universidade Federal Rio Grande do Norte – UERN.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Todas as amostras depois de calcinadas foram submetidas à espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a fim de identificar as possíveis alterações nas frequências e intensidades de vibração, atribuídas aos grupos Si-O-Si e Si-O-H bem como os grupos funcionais formados pela incorporação dos metais ao KIT-6.

Os espectros de absorvância foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu modelo IRAffinity-1, as análises foram realizadas

na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), no laboratório da central analítica. Para análise, as amostras foram preparadas usando KBr sólido como agente dispersante (1% m/m), homogeneizadas em um almofariz e em seguida, prensados, hidraulicamente, por três minutos para obtenção das pastilhas que foram colocadas no equipamento para obtenção dos espectros.

4.3.5. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂)

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) a temperatura constante de 77 K permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: superfície específica, superfície externa, volume de microporos, etc.

Para esse procedimento os materiais foram previamente desgaseificados a uma temperatura de 300°C por 10 horas. As medidas foram realizadas em uma faixa de pressão que variou de 0,05 a 0,98 p/p₀. A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o volume total dos poros foi obtido na pressão de p/p₀ de 0,98. O diâmetro médio dos poros foi obtido usando o método VBS, usando o ramo de adsorção, e como base a equação de Kevin. O cálculo de área específica foi realizado seguindo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros utilizou-se o modelo matemático B.J.H. (Barrett, Joyner, Halenda) para a isoterma de dessorção. Para tal análise utilizou-se o equipamento ASAP 2020 da Micromeritic, que se encontra na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de observar morfológicamente a agregação dos materiais sintetizados, bem como o tamanho das partículas, o equipamento utilizado foi o MIRA3 FERG da Shimadzo, na Universidade Federal Rural do Sêmi-árido (UFERSA). Para a realização da análise, à amostra foi depositada sobre uma fita adesiva de carbono e recoberta com uma fina camada de ouro para garantir boa resolução das imagens. Foram utilizadas ampliações

semelhantes entre as amostras para a obtenção das imagens. Para à análise de EDS foi utilizado o equipamento FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD na Universidade Federal do Ceará (UFC), na central analítica da UFC, o procedimento de preparo da amostra foi o mesmo usado para o registro das micrografias.

4.4. EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO

4.4.1. Extração do óleo de pinhão-manso

As sementes utilizadas foram doadas pelo Prof. Rafael Batista de Oliveira da Universidade Rural do Semi-árido (UFERSA). Primeiramente, as sementes foram trituradas e levadas a estufa para secar a 70 ° C, esse procedimento teve duração de 48 h, para retirar toda umidade presente no pó das sementes. Logo após, foram colocadas em saches feitos com papel de filtro e então, foram levadas para o equipamento soxlet, o qual utiliza refluxo de solvente em um processo intermitente. O solvente foi aquecido num balão de fundo redondo, originando vapor que passa pelo solvente e flui para o condensador onde é refrigerado voltando ao estado líquido e enchendo o extrator até o nível do tubo lateral, sendo em seguida descarregado novamente para o balão de destilação.

Ao longo do tempo, o solvente vai arrastando compostos solúveis presentes na amostra e após vários ciclos obtém-se o extrato final no balão de destilação misturado ao solvente utilizado, num processo que teve duração de 10 h. O solvente foi então seco em estufa na temperatura de 70 °C para eliminação de solventes residuais e impurezas.

4.4.2. Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro do estado de conservação do combustível, definido como sendo a quantidade de KOH (mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra. Valores elevados do índice de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do combustível afetando sua estabilidade térmica na câmara de combustão e tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. O índice de acidez foi determinado pelo método de titulação seguindo o procedimento proposto por Carvalho (2012).

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

$$IA = \frac{(V_A - V_B) \times C_t \times 5,61}{m} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde: IA = índice de acidez; V_A = volume (mL) da solução alcoólica de KOH a 0,1N gasto na titulação da amostra; V_B = volume (mL) da solução alcoólica de KOH gasto na titulação da solução solvente (branco); C_t = concentração padronizada (N) da solução de KOH e m = massa (g) da amostra.

4.4.3. Transesterificação do óleo de pinhão-mansão

A transesterificação foi realizada por rota metálica utilizando-se a catálise homogênea básica, numa proporção molar 1:12 (óleo:metanol). O excesso de álcool no meio reacional é para favorecer o deslocamento da reação para a direita (formação dos produtos), sendo um dos fatores relevantes para se obter bom rendimento na reação. Em relação ao catalisador, utilizou-se o hidróxido de potássio (KOH), em uma proporção de 2 % em relação a quantidade de óleo. A reação ocorreu pelo método de refluxo, durante 8h na temperatura de 65 °C, usando como reator um sistema de refluxo.

4.4.4. Análise termogravimétrica de óleo e biodiesel (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com o intuito de estudar a estabilidade térmica de vaporização e decomposição do óleo e do biodiesel.

As análises foram realizadas de acordo com o descrito no item 4.3.2, para os catalisadores.

4.4.5 Craqueamento do óleo de pinhão-mansão

4.4.5.1 Craqueamento térmico do óleo de pinhão-mansão

O craqueamento térmico do óleo de pinhão-mansão foi realizado em um sistema de destilação simples, como o apresentado na Figura 12, constituído de um balão de 50

mL, condensador, termômetro, manta aquecedora, sistema de refrigeração e termopar, utilizado para medir a temperatura no fundo do balão.

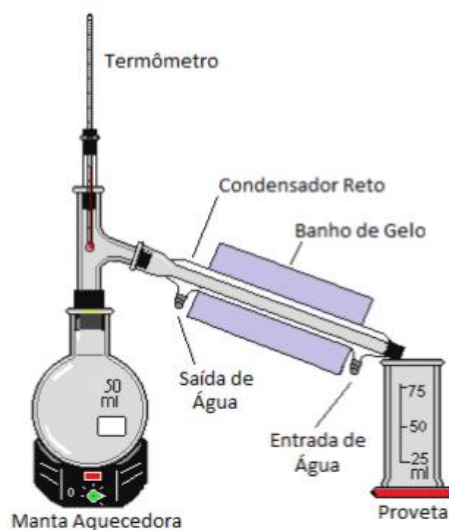


Figura 12. Representação do sistema de destilação utilizado no craqueamento térmico e térmocatalítico do óleo de pinhão-manso.

Fonte: Santos, 2013; (Adaptado).

O ensaio foi realizado com 20 g de óleo. A massa de óleo foi transferida para o balão de destilação, onde foi aquecido da temperatura ambiente até 550 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura foi controlada na entrada do condensador e no fundo do balão. Baseado na temperatura da entrada do condensador, duas frações líquidas foram coletadas, sendo a primeira coletada a temperaturas menores, denominada de primeira fração e a segunda, a temperaturas maiores, chamada segunda fração. Ambas as frações apresentaram duas fases, uma orgânica (LO), e outra aquosa. Depois de separar a fase aquosa por decantação, as massas dos líquidos orgânicos destas duas frações, bem como do resíduo presente no balão, foram determinadas para as duas frações líquidas coletadas. A fração gasosa não foi coletada e sua massa foi determinada por diferença estequiométrica. Logo em seguida, os líquidos orgânicos oriundos das duas frações líquidas foram armazenados em frascos escuros e ao abrigo da luz para posterior caracterização.

4.4.5.2 Craqueamento térmocatalítico do óleo de pinhão-manso

Para o craqueamento catalítico, testou-se o catalisador KIT-6 puro e KIT-6/Co, preparados pelo processo de pós-síntese. As atividades desses catalisadores foram

avaliadas no processo de craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-mansão. Tal processo foi realizado no sistema de destilação simples, já apresentado na Figura 12. Os ensaios foram realizados com 20 g de óleo e 2% em massa do sólido catalítico, previamente ativado por 2 horas na temperatura de 200 °C, chegando a esta temperatura via aumento a uma taxa de 10 °C/min. Logo após, foi resfriado a temperatura ambiente, em dessecador.

Todo o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-mansão foi realizado de acordo com o descrito no item 4.4.5.1 com relação às frações recolhidas e determinação das frações obtidas.

4.4.6 Pirólise analítica acoplada à cromatografia gasosa com espectrômetro de massa

A pirólise térmica e termocatalítica do óleo de pinhão-mansão foram realizadas em um pirolisador modelo PY-2020iS Control da Frontier LAB, acoplado a um GC/MS modelo QP 2010 da Shimadzu. Para a pirólise, as amostras foram acondicionadas em um cadinho de aço inoxidável (EcocupSF) com volume de 50 µL.

As análises foram realizadas sob atmosfera de gás hélio com vazão de 3,0 mL/min, temperatura do pirolisador a 500 °C, razão de split de 200:0 e temperatura da interface pirolisador-GC de 250°C (temperatura do injetor). Os produtos da pirólise analítica foram separados em uma coluna cromatográfica capilar RTX-1 PONA (100% dimetilpolisiloxano) com 30 metros de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e espessura da fase estacionária de 0,25 µm. A pressão inicial da coluna foi de 49,5 kPa, com fluxo de 1,00 mL/min e velocidade linear de 36,1 cm/s. O forno cromatográfico foi programado da seguinte forma: temperatura de 40°C por 5 min, seguida de aquecimento até 280 °C, com razão de aquecimento de 10°C/min. O tempo de programação do forno foi de 46 min. A temperatura de interface GC/MS foi mantida em 250°C. A faixa de detecção no espectrômetro de massa foi mantida entre 20 a 400 m/z; o intervalo de varredura foi de 1s.

A quantidade de cada composto identificado é expressa em porcentagem pelo software. A tabulação dos dados foi realizada em porcentagem e a divisão dos compostos gerados na pirólise foi nomeada em: hidrocarbonetos, compostos oxigenados e outros.

Com base nas quantidades de hidrocarbonetos obtidos foi realizada a porcentagem de seletividade para cada faixa de carbonos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos, que para melhorar organização e compreensão serão apresentados na seguinte ordem:

- Inicialmente os resultados das caracterizações realizadas para os catalisadores, sendo os primeiros resultados sobre propriedades estruturais, seguindo pelas propriedades morfológicas e finalizando com as propriedades texturais.
- Posteriormente, será demonstrada a extração e caracterização do óleo de pinhão-manso.
- Na sequência os dados obtidos nos testes de craqueamento térmico e termocatalítico por termogravimetria, partindo do óleo de pinhão-manso e do biodiesel de pinhão-manso na presença dos catalisadores KIT-6, KIT-6/Co e KIT-6/Fe.
- Finalizando com os resultados de pirólise analítica e craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso com os catalisadores KIT-6 e KIT-6/Co em sistemas de destilação simples.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1. Propriedades estruturais

Os resultados apresentados aqui são provenientes das caracterizações relacionadas aos aspectos estruturais dos materiais, sendo elas: Difração de Raios-X (DRX), Espectros de Fluorescência de Raios-x (FRX), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG/DTG).

5.1.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS- X (DRX)

Todos os catalisadores sintetizados e calcinados foram analisados por difração de raios-X (DRX), no intuito de verificar se estes apresentam a formação da estrutura mesoporosa cúbica característica do KIT-6 proposta na literatura. Foram realizadas, as

análise de DRX à baixo ângulo, Figura 13, e a alto ângulo (Figura 14) para identificar os picos cristalinos referente a formação do óxidos de ferro e cobalto (KLEITZ *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2015).

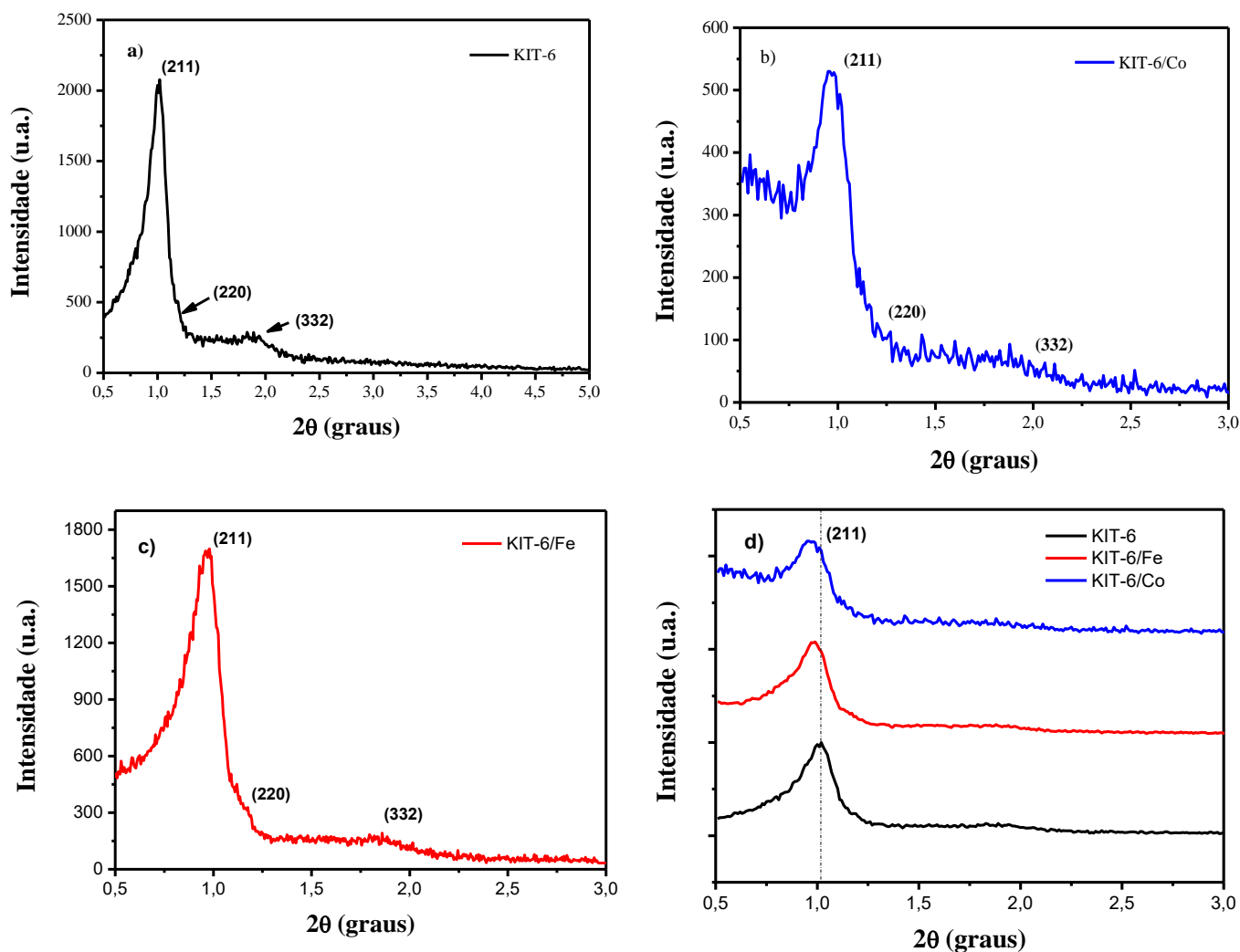


Figura 13. Difratogramas de raios-X das amostras a baixo ângulo **a)** KIT-6, **b)** KIT-6/Co, **c)** KIT-6/Fe e **d)** KIT-6 puro e impregnados com os metais Co e Fe KIT-6 puro e impregnados com os metais Co e Fe sobrepostos num mesmo gráfico.

Os difratogramas de raios X obtidos em baixo ângulo, para as amostras sintetizadas pelo método convencional e impregnadas pelo processo de pós-síntese, estão apresentados na Figura 13. Todas as amostras apresentam três picos de difração, cujos índices de Miller são (211), (220) e (332) (referentes ao primeiro pico mais intenso e o segundo e terceiro um pouco mais discretos), característicos da estrutura mesoporosa tridimensional com grupo espacial $Ia\bar{3}d$, típico de estruturas ordenadas de forma cúbica (ZHAO *et al.*, 2015). Isso confirma que à impregnação dos metais no suporte não destruiu as características estruturais do KIT-6. Analisando a intensidade da reflexão do pico

principal (211), pode-se perceber que após a inserção dos metais na estrutura ocorreu uma diminuição na intensidade em relação ao KIT-6 puro, sendo a diminuição do material impregnado com cobalto bem mais intensa que a do material impregnado com ferro. Essa diminuição de intensidade pode estar relacionada com uma pequena desorganização da estrutura, fato também indicado pelo corrimento do pico principal para valores menores de 2θ como mostrado na figura 12 D. Estes fatos tem sido encontrados em outras pesquisas e interpretados, também, como ligeira desorganização em função da inserção de compostos nela. Contudo, a estrutura típica do KIT-6 foi mantida após a impregnação como indicado pelo presença dos principais picos. Na figura 14 estão apresentados os resultados de difração de raio-X a alto ângulo para todos os catalisadores.

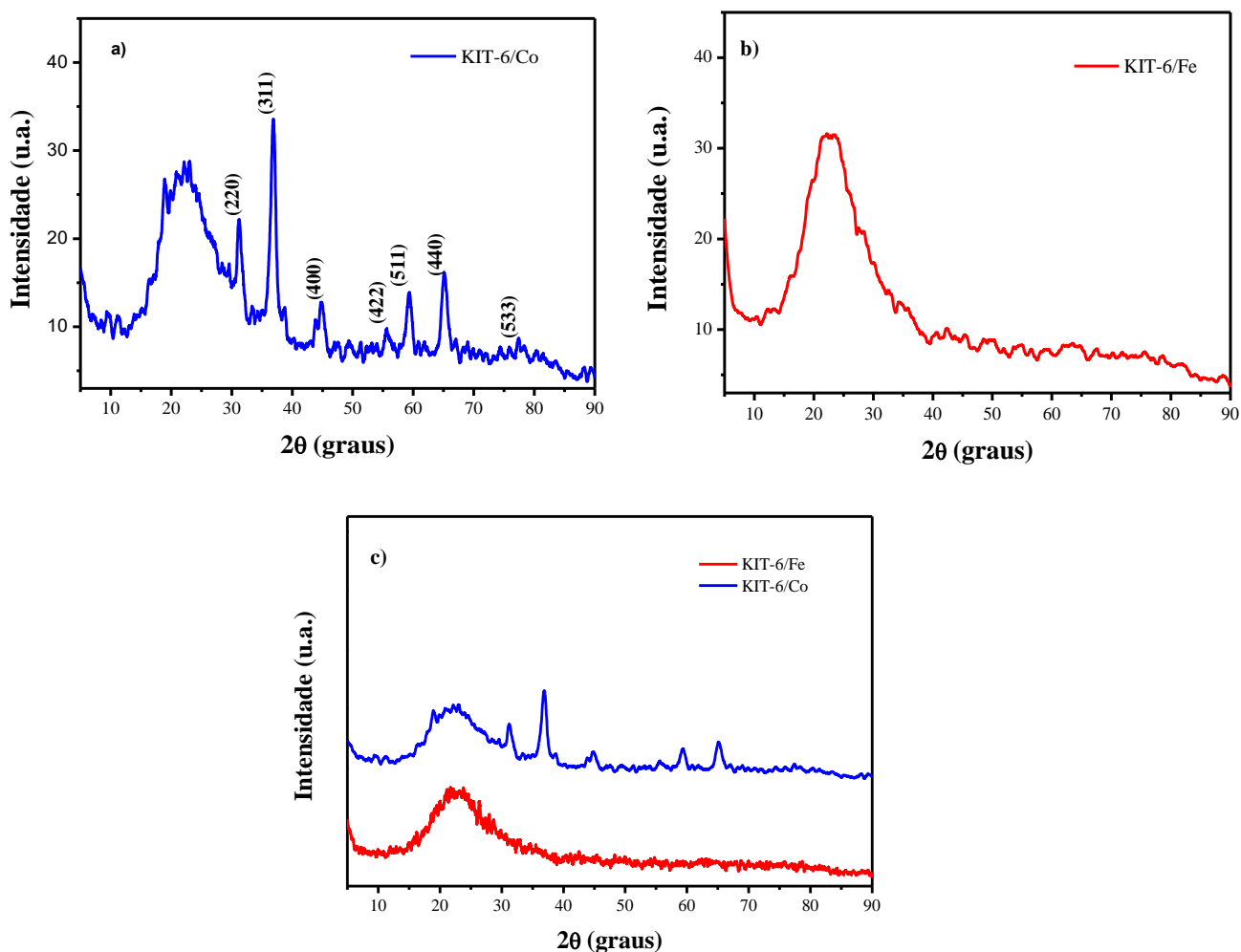


Figura 14. Difratomogramas de raios-X das amostras a alto ângulo **a)** identificação de fases do óxido de cobalto no KIT-6/Co; **b)** KIT-6/Fe e **c)** Todos os materiais impregnados com os metais Co e Fe.

A partir das análises de DRX em alto ângulo dos catalisadores calcinados foi possível verificar que o catalisador impregnado com cobalto apresenta fase cristalina, referente a presença do óxido do metal inserido, indicando, possivelmente, uma impregnação mais eficiente deste metal no KIT-6.

O Co_3O_4 foi identificado como único tipo de óxido de cobalto formado, apresentando picos referentes aos planos de reflexão: (2 2 0), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS: 65-3103) (ZHAO et al., 2015). Não foi possível identificar nenhum pico de reflexão de qualquer óxido de ferro, embora sua inserção tenha sido mostrada por FRX. Uma possível explicação para isto, é que os picos podem estar mascarados pela reflexão amorfa do material KIT-6 presente em quantidades muito maiores.

Através dos dados obtidos pelo DRX, conseguiu-se calcular a distância interplanar (d_{211}) e o parâmetro mesoporo (a_0) para estrutura cúbica, através das equações 1 e 2 conforme apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros da célula unitária da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na impregnação com metais.

Amostras	$d_{(211)}$ (nm)	a_0 cubica (nm)
KIT-6	4,3	10,53
KIT-6/Fe	4,7	11,51
KIT-6/Co	4,6	11,26

De acordo com os valores apresentados, verifica-se que há um aumento da distância interplanar entre a amostra pura de KIT-6 e as amostras impregnadas, esse fato pode ter ocorrido, provavelmente, devido à presença dos metais inseridos no interior dos poros do material na forma de óxidos ou não. (LÓPEZ-OJEDA *et al.*, 2015).

5.1.1.2. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Os resultados de concentração dos metais por análise de fluorescência de raios-X (FRX) por energia dispersiva dos catalisadores impregnados com ferro e cobalto, na forma de óxidos suportados no KIT-6 são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração de Co e Fe no KIT-6 catalisadores determinadas por fluorescência de raios-X.

Amostras	Si (%)	Fe (%)	Co (%)
KIT-6 Co	92,2	-	7,8
KIT-6 Fe	90,1	9,9	-

As concentrações de Co e Fe obtidas pela técnica de FRX indicam que o processo de impregnação foi realizado com eficiência, uma vez que as razões experimentais se aproximaram dos valores teóricos. Com base nesses resultados percebe-se que a razão real do Fe no material está mais próxima da razão teórica indicando maior eficiência na inserção desse material. Por outro lado, as porcentagens de Co se encontram um pouco abaixo do valor esperado, isso pode ser explicado pelo tamanho do raio atômico do Co (200 pm), relativamente maior que o do Fe (126 pm), o que pode ter dificultado a inserção do metal na estrutura do KIT-6.

5.1.1.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A medida foi realizada com o objetivo de identificar as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura da peneira molecular do tipo KIT-6 e dos materiais impregnados com ferro e cobalto. Para a amostra de KIT-6, existem bandas de absorção características para grupos inorgânicos que são: 3443, 1637, 1227, 1075, 959, 806 e 445 cm^{-1} . Outras bandas encontradas são referentes aos óxidos metálicos inseridos na estrutura do material e interações dos óxidos com o KIT-6 como a banda a 664 para o KIT-6/Co e 1539 para o KIT-6/Fe. Na Figura 15 podem-se observar as bandas de absorção características citadas.

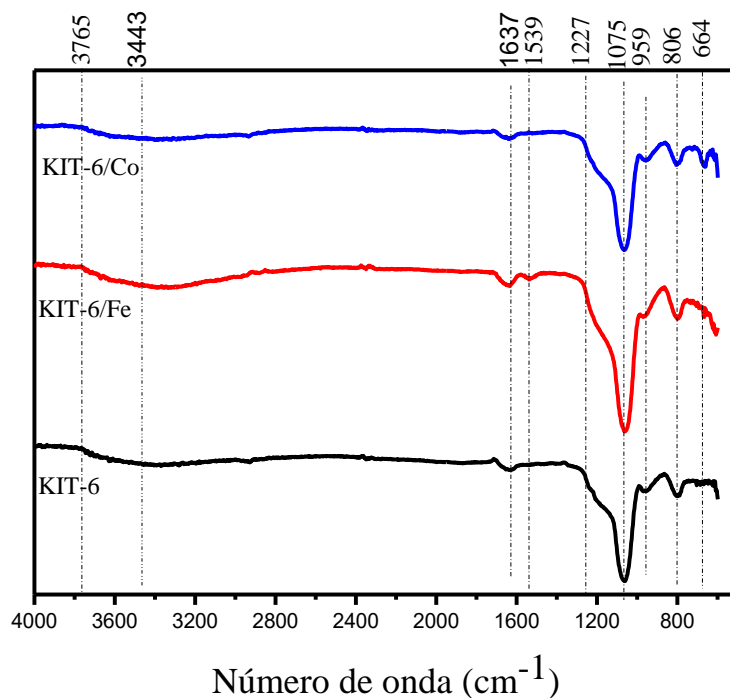
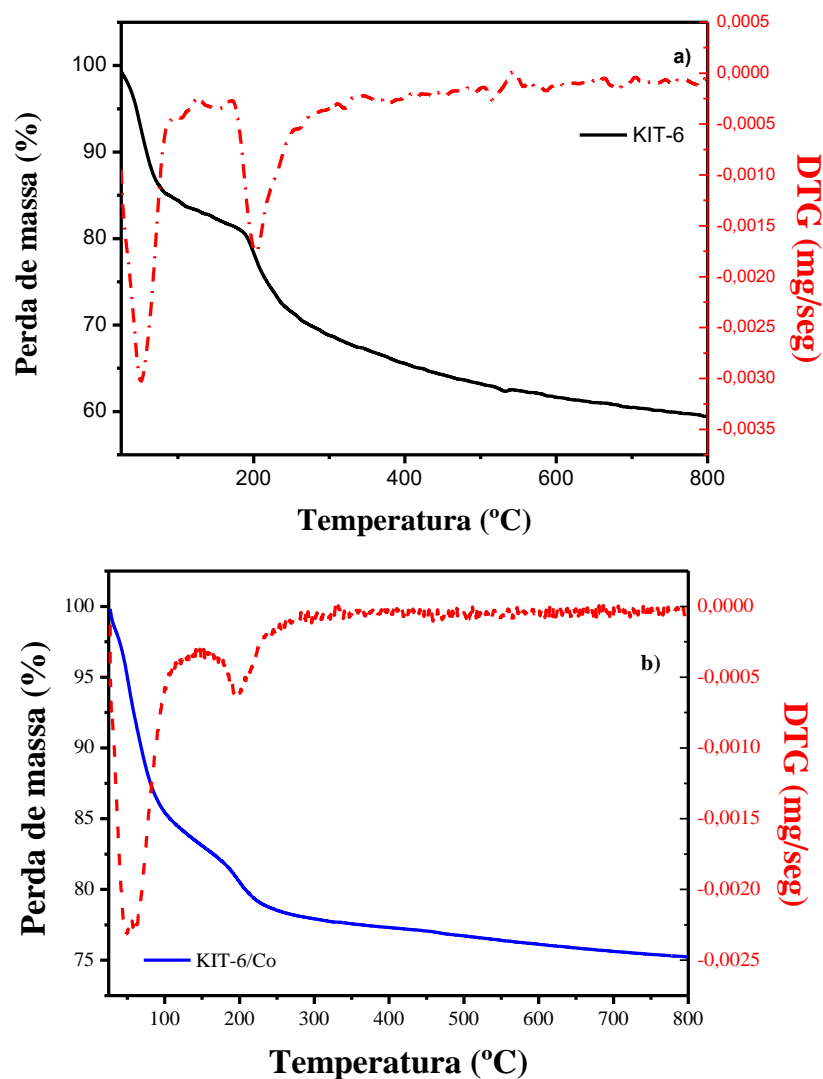


Figura 15. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras impregnadas.

Todos os materiais apresentam as mesmas bandas de absorção típicas do KIT-6. As bandas em aproximadamente em 3765 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} são referentes às vibrações complexas do grupo OH (OH - Fe), (ZHAO *et al.*, 2015). No material puro a banda em 3443 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas, referentes à O - H dos grupos Si - OH encontrados nas amostras, além deste estiramento, esta banda, também, pode ser relacionada ao estiramento dos grupos do Me-OH (SHUKLA, *et al.*, 2011). A banda por volta de 1637 cm^{-1} é atribuída à interação da água com a superfície do suporte (WANG *et al.*, 2005). As bandas em torno de 1075 cm^{-1} e o ombro identificado em 1227 cm^{-1} são referidas a estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si. A banda em 806 cm^{-1} é atribuída a estiramentos simétricos das ligações Si-O-Si, e as bandas próxima a 959 cm^{-1} refere-se aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Si-O dos grupos Si- OH (GUO; XIA; LIU, 2014). A banda em 664 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação Co-O, de cátions Co^{+3} ocupando sítios tetraédricos (ZHAO *et al.*, 2015).

5.1.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As medidas de TG/DTG foram realizadas com o objetivo de obter a temperatura de calcinação do KIT-6 para remoção total do direcionador orgânico usado na síntese, além do estudo sobre a temperatura necessária de formação dos óxidos após a impregnação dos materiais (no KIT-6 já calcinado) e as possíveis alterações da condensação dos grupos silanóis com a inserção deste. Além disso, foi realizado o estudo da temperatura de degradação das fontes utilizadas no processo de impregnação dos materiais. Na figura 16 estão expostos os resultados de TD/DTG das amostras de KIT-6 antes da calcinação, dos materiais KIT-6/Co e KIT-6/Fe após a impregnação e dos sais percussores.



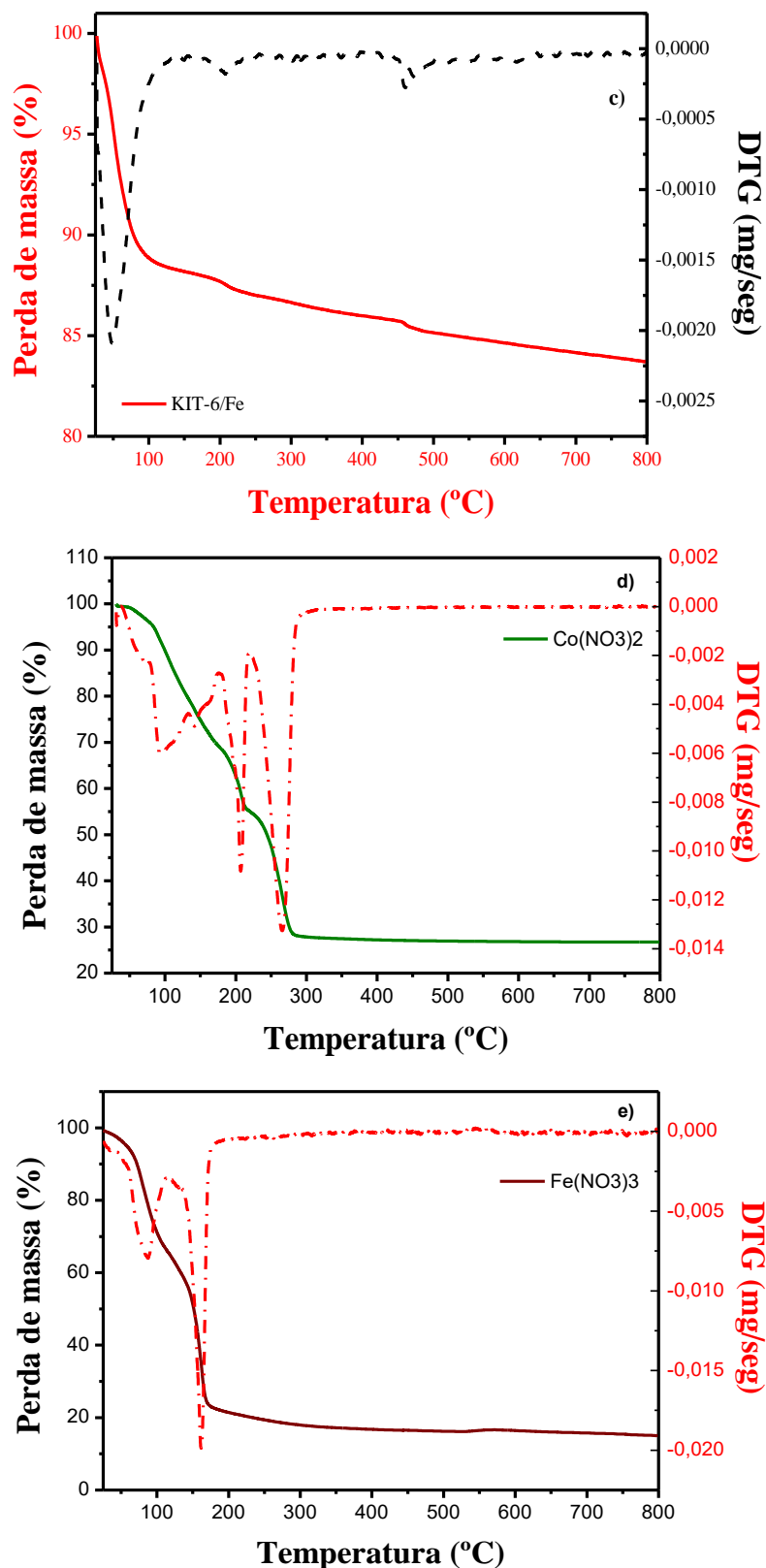


Figura 16. Resultados de TD/DTG das amostras **a)** KIT-6 não calcinado; **b)** KIT-6/Co; **c)** KIT-6/Fe; **d)** Fonte de Cobalto e **e)** fonte de Ferro.

A Tabela 4 apresenta a quantificação das perdas de massa da amostra padrão e de todas as amostras sintetizadas na etapa de otimização dos parâmetros químicos da síntese do KIT-6.

Tabela 4. Quantificação das etapas de perdas de massa dos catalisadores não calcinados.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)			Perda de massa (%)			Resíduo
	I	II	III	I	II	III	
KIT-6	25-124	124-344	344-540	17	16	5	62
KIT-6/Fe	25-151	151-239	239-507	12	1	2	85
KIT-6/Co	25-144	144-294	-	18	5	-	77
Co(NO ₃) ₂	25-177	177-219	219-296	31	14	27	28
Fe(NO ₃) ₃	25-116	116-199	-	35	44	-	21

O primeiro evento se refere à saída de água fisissorvida nos materiais, apresentando uma perda de massa de 17% para esse evento, isso pode ocorrer devido à higroscopicidade do KIT-6, o que pode promover a retenção de umidade no material (BARBOSA et al., 2011) e o segundo evento está relacionado a saída do direcionador orgânico (citar ref). De acordo com os dados apresentados de perda de massa da Tabela 3, torna-se evidente que todo o direcionador orgânico é removido em temperaturas inferiores a 550 °C no KIT-6 puro. À temperatura de 550 °C foi estabelecida para garantir a total remoção do direcionador orgânico dos poros. Desse modo, isso confirma que a temperatura de calcinação pré-definida é ideal para remoção do direcionador orgânico.

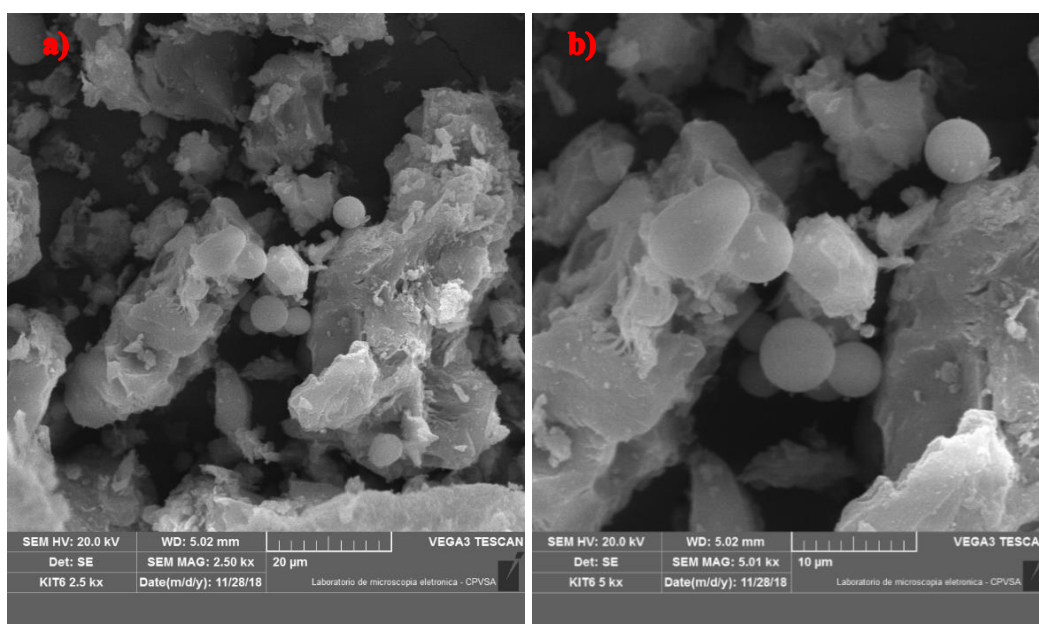
O KIT-6/Co, apresenta dois eventos de perda de massa, os quais foram identificados com base na literatura (TIERNAM et al., 2001a). O primeiro apresentando pico principal em 144 °C, foi atribuído a dessorção da água fisissorvida. O segundo evento ocorre entre 144 à 294 °C, e está associado a reação de decomposição dos íons nitratos de dois sítios diferentes, liberando NO_x e formando o Co₃O₄. Pode-se identificar nos resultados apresentados pela fonte, nitrato de cobalto, três eventos de perda de massa, como reporta a literatura (TIERNAM et al., 2001^a). O primeiros evento é característicos da saída de água de hidratação, e o segundo e terceiro evento de perda de massa ocorrem devido a reação de decomposição dos nitratos, caracterizado pela saída dos íons nitratos e formação de óxidos. Esses eventos ocorrem em temperaturas menores que 300 °C, conferem bem com os dados de perda desses materiais nos catalisadores impregnados

com nitrato de cobalto e confirmam que à temperatura de calcinação pré-definida foi ideal para remoção do nitrato da fonte utilizada e formação do óxido de cobalto.

A decomposição do KIT-6/Fe exibe três etapas de perda de massa, as quais foram atribuídas, de modo similar ao caso do KIT-6/Co, sendo a primeira atribuída à dessorção de água de hidratação e a decomposição dos íons nitratos. No segundo evento apresentado para os catalisadores impregnados com os metais Fe e Co, nota-se que a temperatura inicial para todas essas amostras foi superior as do KIT-6, nota-se que a temperatura inicial para todas as amostras foi superior comparado ao KIT-6, esse resultado sugere que ocorreu maior interação entre o material e o metal, ocasionando esse aumento da temperatura inicial.

5.1.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A seguir serão discutidos os resultados de MEV obtidas das amostras, KIT-6; KIT-6/Fe; KIT-6/Co. Tais imagens são representativas do que foi observado no microscópio e possibilitam uma análise qualitativa das amostras. Essas foram feitas com o objetivo de observar a morfologia dos materiais mesoporosos sintetizados, como também investigar se a impregnação dos metais ocasionaram alguma modificação nesta propriedade. Na figura 17 estão as imagens da morfologia do material puro e do KIT-6 impregnado com Fe e com Co.



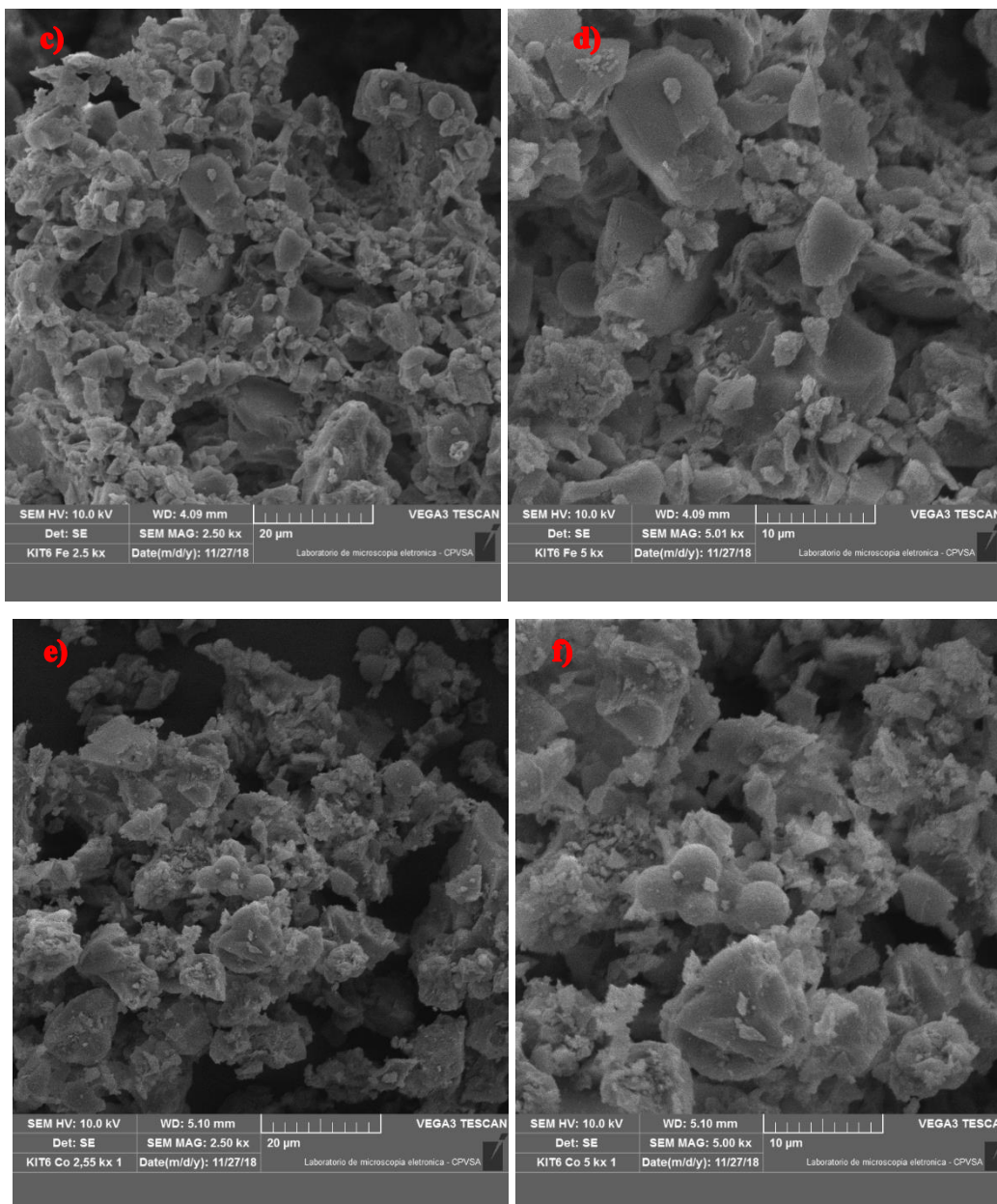


Figura 17. Apresenta as micrografias de varredura das amostras **a)** KIT-6 à 2,5 Kx; **b)** KIT-6 à 5 Kx; **c)** KIT-6/Fe à 2,5 Kx; **d)** KIT-6/Fe à 5,0 Kx; **e)** KIT-6/Co à 2,5 Kx e **f)** KIT-6/Co à 5,0 Kx.

Pôde-se observar que as partículas estão bastante compactadas, apresentando formas e tamanhos irregulares (DOU *et al.*, 2010; BOULAOUED *et al.*, 2012). Apesar das formas irregulares pode-se observar que o sistema poroso apresenta visivelmente a tendência à estrutura cúbica do KIT-6, o que corrobora com os resultados encontrados nas propriedades estruturais, além da presença de algumas estruturas esféricas.

De forma representativa, foi realizada a análise de EDS do KIT-6/Co e KIT-6/Fe, nessa técnica foi possível obter o mapeamento dos óxidos inseridos no material,

confirmando a eficiência do processo de impregnação pós-síntese desse metal na estrutura mesoporosa.

Pode-se observar na figura 18, que os óxidos estão bem distribuídos na estrutura do material, embora se observe locais onde sua concentração é muito maior e apresenta resultados próximos aos teóricos, como já demonstrado, anteriormente, na técnica de FRX, com a pequena diferença entre as técnicas sendo resultado de seu caráter semi-quantitativo devido as diferentes frações amostrais analisadas.

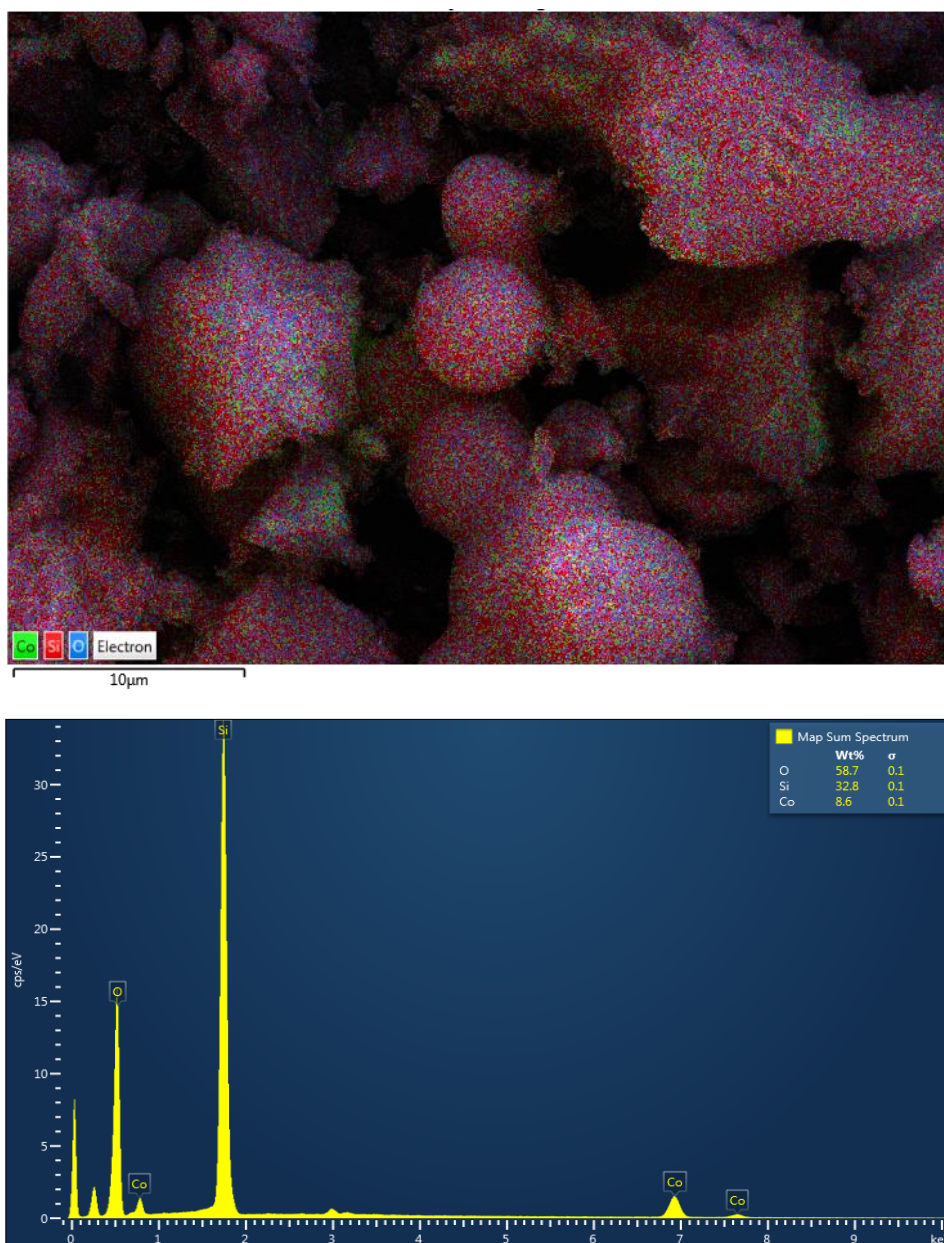
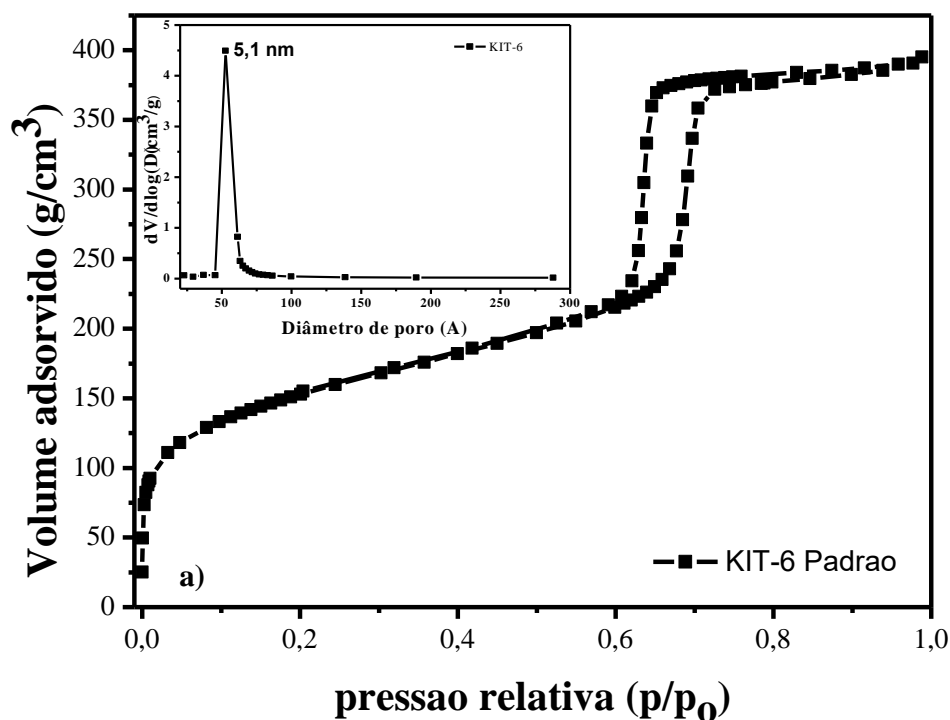


Figura 18. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a) mapeamento do KIT-6/Co em imagem e b) mapeamento do KIT-6/Co em (%).

5.1.2. Propriedades Texturais

Nesse t3pico ser3o discutidos os resultados das caracteriza33es realizadas em rela33o a aspectos texturais da amostra padr3o e das amostras impregnadas com os metais Fe e Co.

A Figura 19 apresenta os resultados provenientes da an3lise de adsor33o e dessor33o de N₂ realizada nas amostras. Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV (a) com loop de histerese H1 que 3 t3pico para materiais mesoporosos altamente organizados, como o KIT-6, e com tamanhos de poro uniformes (WANG *et al.*, 2009; SUBHAN *et al.*, 2014; KISHOR; GHOSHAL; THOMMES, 2015), o que corrobora com os resultados obtidos atrav3s da t3cnica de DRX.



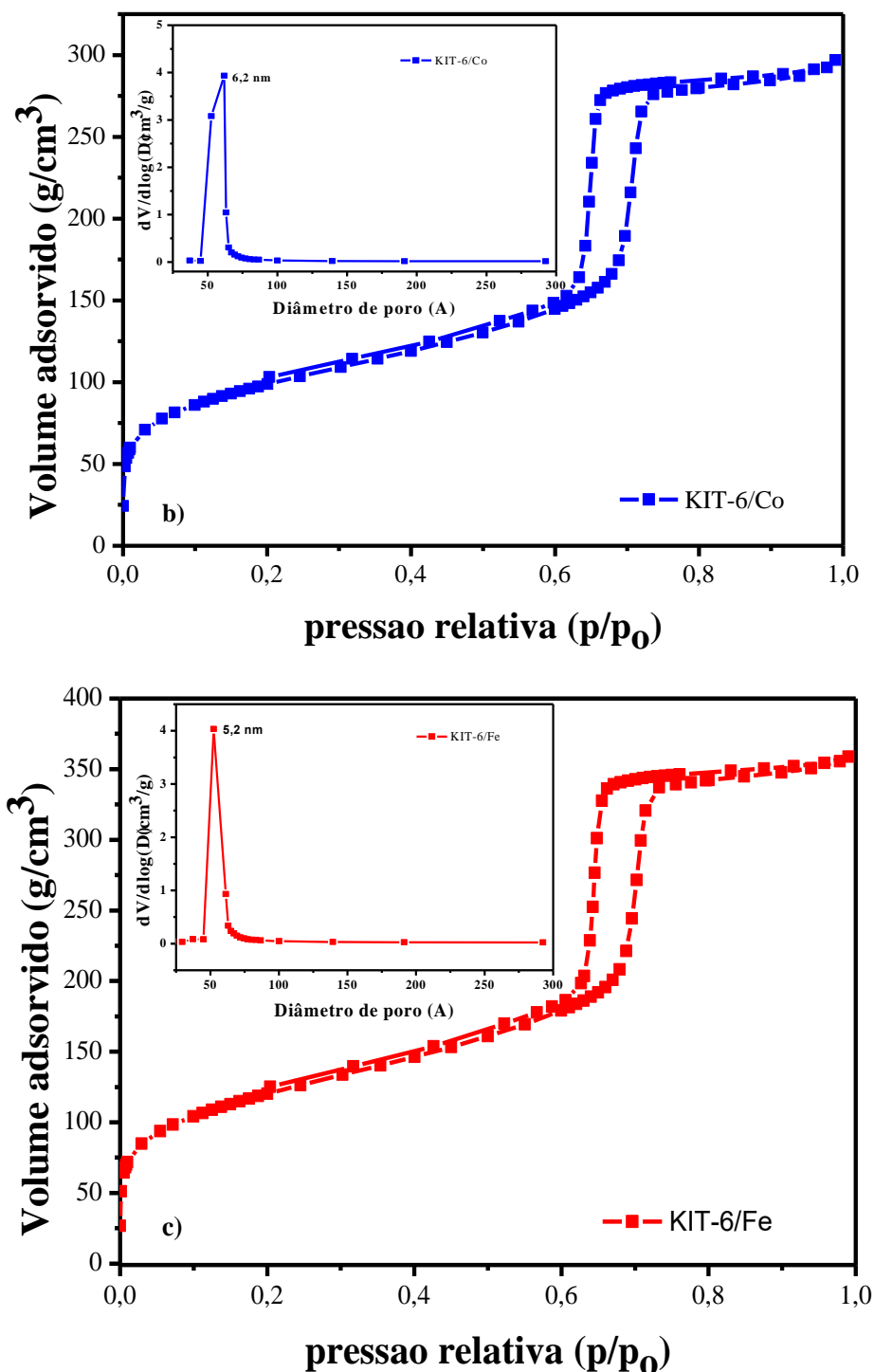


Figura 19. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e Diâmetro de poro do KIT-6 puro e das amostras impregnadas com os metais a) KIT-6; b) KIT-6/Co e c) KIT-6/Fe.

Esses resultados indicam que mesmo após a impregnação desse material com os metais ainda se manteve a distribuição de poros ordenados e uniformes. A diminuição da distribuição dos poros pode estar associado a inserção dos metais na estrutura, pois, possivelmente os metais inseridos no material estão preenchendo os poros de menor tamanho.

A Tabela 5 apresenta as propriedades texturais da amostra KIT-6 e de todas as amostras obtidas após a impregnação pós-síntese dos metais Fe e Co.

Tabela 5. Propriedades texturais do KIT-6 padrão e das amostras impregnadas com os metais Fe e Co.

Amostras	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)	D_p (nm)	W (nm)	S_{Micro} (m²/g)	V_{Micro} (cm³/g)
KIT-6 padrão	555	0,61	5,1	5,4	122	0,05
KIT-6 Fe	480	0,55	5,2	6,3	106	0,04
KIT-6 Co	358	0,45	6,2	5,1	79	0,03

Analisando os valores da Tabela 5, pode-se notar que a inserção dos metais afetou de forma significativa as propriedades texturais dos materiais funcionalizados. É possível perceber que as áreas específicas e o volume total de poros diminuem com a inserção dos metais indicando que possivelmente os metais estão inseridos na superfície interna e externa do material. Já o diâmetro médio de poros aumenta ligeiramente nas amostras impregnadas com cobalto, possivelmente o metal Co se depositou ou obstruiu os mesoporos de menor tamanho, fazendo com que o perfil de distribuição se deslocasse para diâmetros de poros maiores. Tal fato está relacionado com a diminuição do volume total.

No tocante aos resultados de área e volume microporoso dos catalisadores impregnados, houve uma diminuição nos valores desses parâmetros, sendo esta proporcional ao óxido inserido no material. A inserção do metal na estrutura, pode estar relacionado à dispersão de nanopartículas do óxido ao longo dos poros e da estrutura. Isso indica que os óxidos podem bloquear parcialmente os microporos do material, no entanto, esse pequeno bloqueio não impede a acessibilidade molecular do material. Esses resultados corroboram com os padrões de DRX destas amostras, que deixa permite identificar a formação de óxido de cobalto no suporte, apresentando os picos característicos do mesmo.

5.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PINHÃO-MANSO (*JATROPHA CURCAS*)

À análise de acidez e o valor de rendimento do óleo são necessários para averiguar se esta oleaginosa possui potencial para ser utilizada na produção de biocombustíveis, principalmente, para passar por craqueamento térmico e térmicocatalítico.

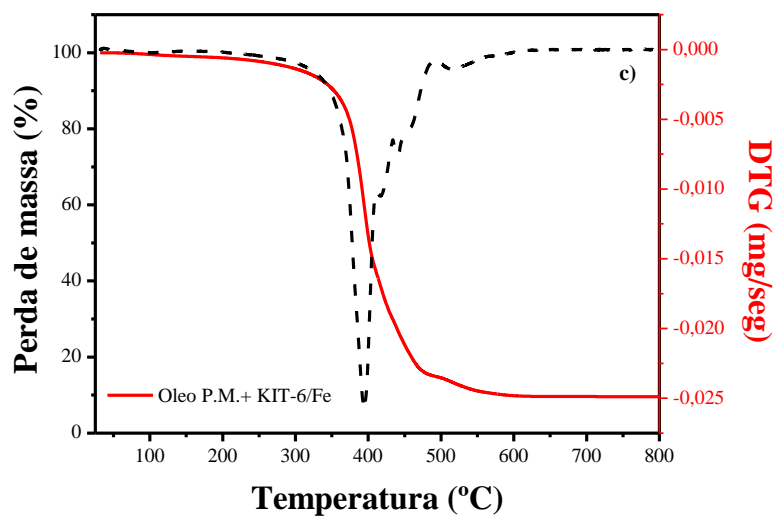
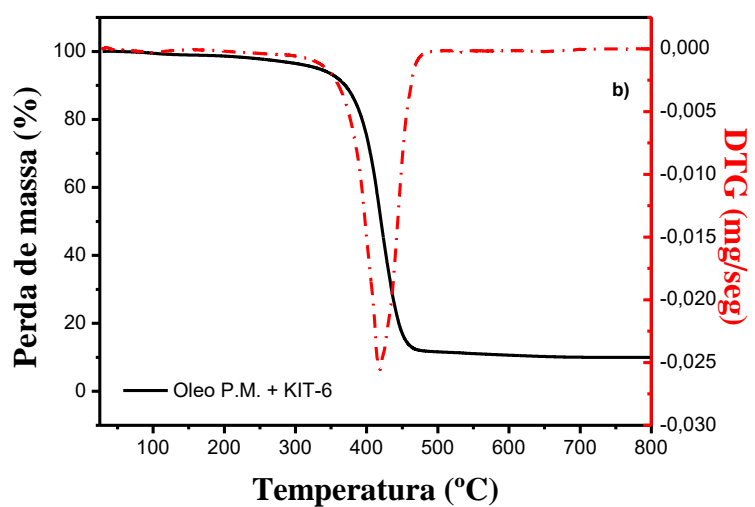
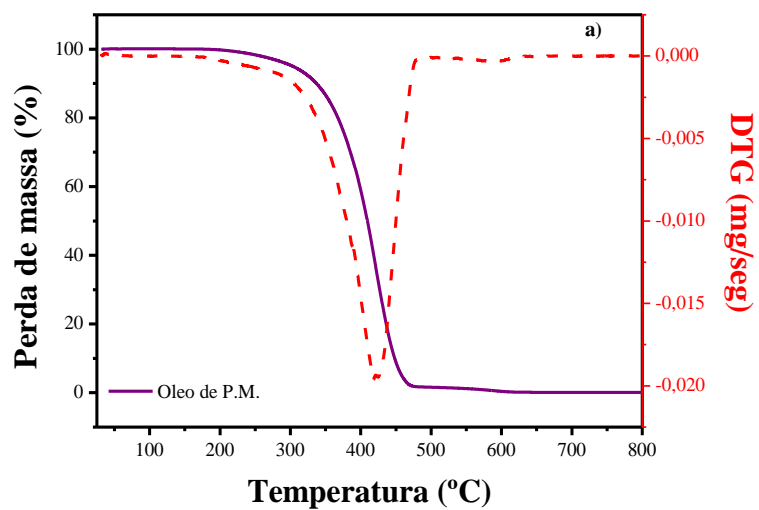
O rendimento do óleo de pinhão-manso foi de 32%, o valor apresentado é semelhante aos valores relatados na literatura, em torno de 34 à 39% (CASARINE, 2009; ADÃO, 2013). Dessa forma, em termos de porcentagem de óleo este resultado indica que esta oleaginosa tem bom potencial para fornecer óleo para a produção de biocombustíveis.

Os valores do índice de acidez foi considerado baixo, de 0,13 mg KOH/g de amostra, quando comparado ao parâmetro da ANP considera como valor padrão 0,5 mg KOH/g. Os resultados obtidos para o óleo de pinhão-manso foram bem inferiores ao mínimo permitido, sendo satisfatório, pois para o uso em craqueamento o baixo valor de acidez do óleo diminui a tendência de formar produtos oxigenados.

5.2 TESTES TERMOCATALÍTICOS VIA TERMOGRAVIMETRIA

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos testes termocatalíticos do óleo de pinhão-manso via análise termogravimétrica. Esses resultados foram utilizados para determinar a temperatura de decomposição térmica do óleo avaliado como também a atividade catalítica dos materiais KIT-6, KIT-6/Co e KIT-6/Fe.

As curvas de TG/DTG apresentada na Figura 20, das amostras de óleo de pinhão-manso e do óleo com os catalisadores, possibilitaram a verificação das temperaturas de decomposição da mesma.



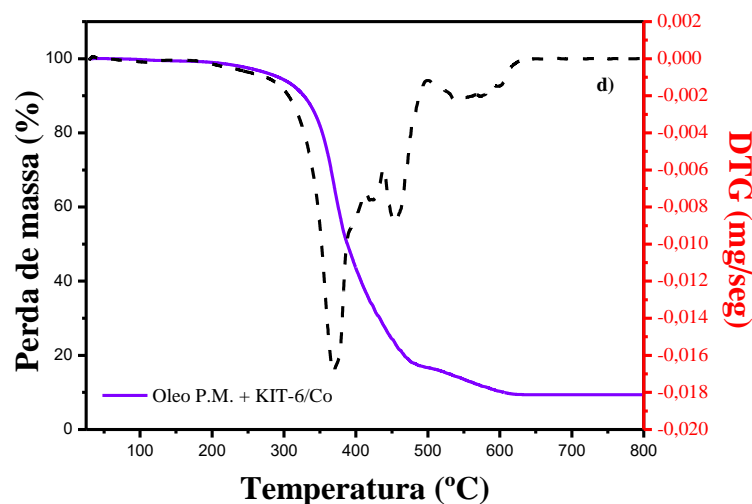


Figura 20. Curvas de TG/DTG da decomposição do Óleo de pinhão-mansão e das misturas com os catalisadores em estudo, **a)** Óleo de pinhão manso; **b)** Óleo e KIT-6; **c)** Óleo e KIT-6/Fe e **d)** Óleo e KIT-6/Co.

As principais características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-mansão estão destacadas nas Tabelas 6 para todos os eventos discutidos.

Tabela 6. Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-mansão e das misturas do óleo com os catalisadores.

Amostras	Faixa de temperatura (°C)					Perda de massa (%)				
	I	II	III	IV	T _{pico.}	I	II	III	IV	Resíd.
Óleo de P.M.	193-485	-	-	-	420	98	-	-	-	2
Óleo+KIT-6	133-493	-	-	-	420	87	-	-	-	13
Óleo+KIT-6/Fe	169-412	412-432	432-562	-	392	57	13	20	-	10
Óleo+KIT-6/Co	187-412	412-439	439-499	499-634	368	38	34	11	7	10

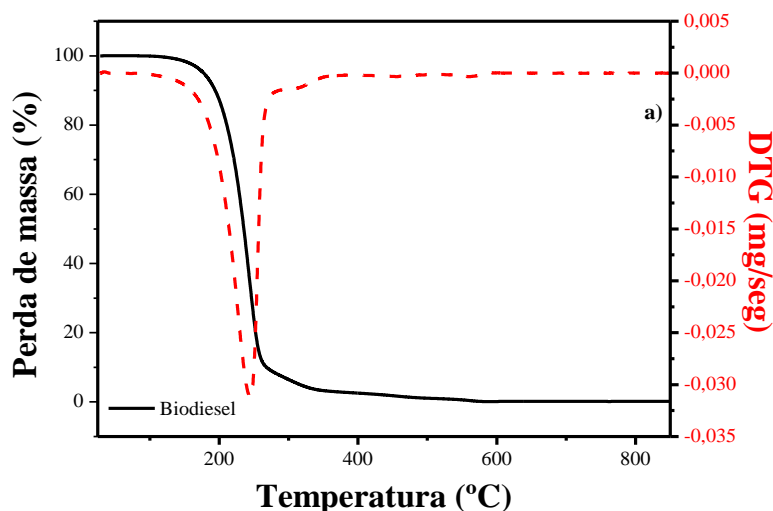
Pode-se observar que o craqueamento térmico do óleo de pinhão-mansão apresenta único evento de perda de massa quando puro ou com KIT-6, que ocorre na faixa de temperatura de aproximadamente 193 a 485 °C. Tal fato está relacionado com a decomposição e volatilização da mistura de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na composição do óleo (MELO *et al.*, 2011). Os 10 % de resíduos são devido ao catalisador incorporado.

Os eventos de perda de massa observados nos experimentos com os catalisadores impregnados com metais indicam a ocorrência de dois fenômenos. O primeiro indica

quebra de cadeia, que ocorre na faixa de 190-400 ° C. Isto indica que houve quebra de cadeias ou ainda volatilização/decomposição do óleo átomos de carbono desses materiais nos processos com catalisadores. Já a segunda perda de massa entre 414 – 438°C corresponde à volatilização de compostos de maior da massa molecular e/ou com estruturas químicas diferentes (compostos oxigenados), capazes de fazer interações que dificultam as suas volatilizações, conforme a literatura (SILVA *et al.*, 2017).

Para o KIT-6/Fe nota-se o aparecimento de três eventos térmicos, sendo o principal pico na temperatura de 400 ° C, os quais aparecem ombros nos picos de temperaturas aproximadas à 420, 450 e 550 ° C, indicando que ocorrem aumento do tamanho das cadeias carbônicas dos compostos ou alteração de suas funções químicas, ou até mesmo a junção desses dois processos. O último pico aparece numa faixa de temperatura mais ampla (500 a 600 ° C), indicando que deve ser uma mistura de compostos de maior número de massa molecular. Todos os materiais são totalmente degradados até a temperatura de 600 ° C. Os resultados obtidos comprovam que a decomposição termocatalítica do óleo de pinhão-manso gera maior quantidade de produtos em menor temperatura quando comparado ao térmico. Isso, possivelmente, indica uma melhor seletividade na formação de compostos de menor massa molecular.

A figura 21 mostra os resultados do craqueamento do biodiesel e suas misturas com os catalisadores. Os resultados mostram uma atividade distinta em relação à reação partindo do óleo.



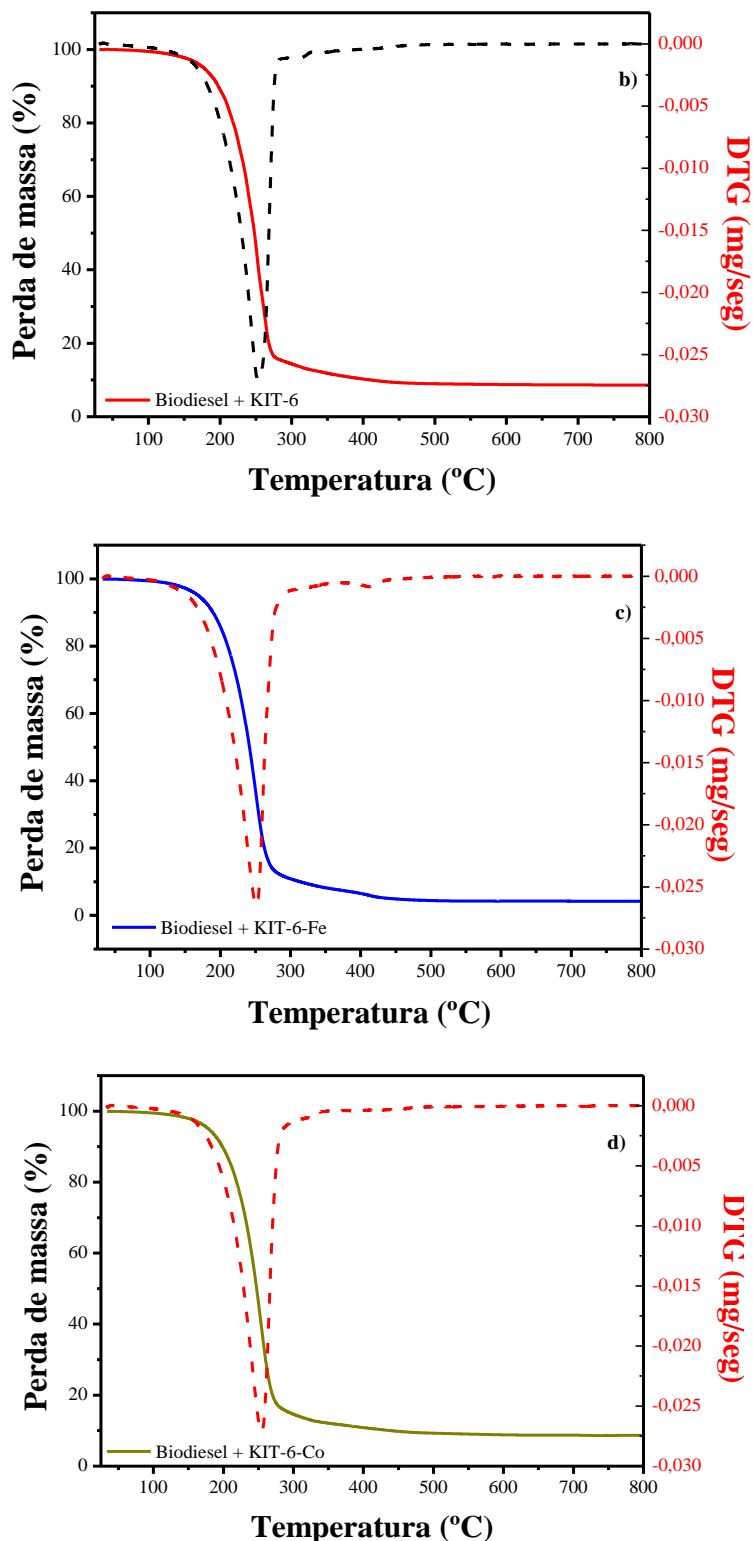


Figura 21. Curvas de TG/DTG da decomposição do Biodiesel de pinhão-manso e das misturas com os catalisadores em estudo, **a)** Biodiesel de pinhão manso; **b)** Biodiesel e KIT-6; **c)** Biodiesel e KIT-6/Fe e **d)** Biodiesel e KIT-6/Co.

Na tabela 7 é possível visualizar os principais eventos térmicos com e as perdas de massa presentes na decomposição termocatalítica do biodiesel de pinhão-manso.

Tabela 7. Características dos eventos de perda de massa presentes na decomposição termocatalítica do Biodiesel de pinhão-mansão e das misturas do biodiesel com os catalisadores.

Amostras	Temp. (°C)				Perda de massa (%)			
	I	II	III	T _{pico}	I	II	III	Resíduo
Biodiesel	120-328	-	-	240	98	-	-	2
KIT-6	121-328	-	-	254	86	-	-	14
KIT-6/Fe	99-306	306-441	-	252	89	5	-	6
KIT-6/Co	122-338	-	-	254	86	-	-	14

De acordo com as faixas de temperatura obtidas, percebe-se que as reações na presença dos catalisadores aumentou a energia do pico principal referente a primeira perda de massa. Esse comportamento é um indício de que o catalisador pode ter promovido formação de diferentes compostos de maior peso molecular, referente a volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, isso ocorre em todos os casos, em aproximadamente na faixa 150 até 450 °C com pico principal em 250 °C para o biodiesel e mistura biodiesel mais KIT-6 250 °C para os demais catalisadores.

5.3. PIRÓLISE ANALÍTICA ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA (PY-CG/MS)

A seguir serão discutidos os resultados obtidos através das reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão utilizando o sistema Py-CG/MS. A partir desses resultados, pode-se avaliar a atividade catalítica dos materiais na reação de craqueamento para esse tipo de sistema. Em decorrência do melhor comportamento catalítico apresentado pelo KIT-6/Co nos testes por termogravimetria, foi realizado a pirólise rápida apenas com o KIT-6 impregnado com cobalto e como comparativo o KIT-6 puro.

Os produtos obtidos no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão foram quantificados e divididos nos seguintes grupos químicos: hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos não identificados (Outros), conforme dados da Tabela 8 e os dados de seletividade estão dispostos na figura 22. Os cromatogramas obtidos nesse processo estão presentes no Anexo I desse trabalho.

Tabela 8. Valores de conversão na pirólise térmica e catalítica do óleo de pinhão-manso.

Amostra	(%)				
	Hidrocarbonetos	Oxigenados	Outros	Cadeia Cíclica	Cadeia Aberta
Térmico	6,95	93,03	0,02	85,93	14,05
KIT-6	49,97	49,42	0,61	12,59	87,41
KIT-6/Co	43,63	56,19	0,18	27,39	72,61

Na pirólise térmica a quantidade de produtos oxigenados foi superior à quantidade de hidrocarbonetos, esse comportamento já era esperado, visto que, à composição do óleo de pinhão-manso apresenta como ácidos graxos o linoléico e oléico como majoritários, com presença de insaturações na cadeia. Tais ácidos a elevadas temperaturas se tornam muito instáveis, devido ao rompimento de suas duplas ligações, no qual os fragmentos gerados podem se ligar formando outros compostos oxigenados (MELO *et al.*,2011; HOAN *et al.*,2014). Segundo Chang e Wan (1947) na primeira etapa ocorre a cisão da dupla ligação presente nos ácidos graxos, após o rearranjo, leva a formação de ácidos carboxílicos, durante essa etapa pode ser formados cetenos e propenal (acroleína). Na etapa seguinte serão convertidos em ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Dessa forma, é possível perceber que os compostos formados no teste térmico são predominantemente compostos de menor massa molecular, com predominância de compostos cíclicos, referente principalmente aos gases formados no processo.

A reação com o KIT-6 levou a formação de quase 50% de hidrocarbonetos, com predominância de compostos de cadeia aberta, esse resultado pode estar relacionado com a distribuição do tamanho de poros bem definida nesse material, visto que o material é formado apenas por silício e oxigênio, o que não promove ao material sítios ácidos suficientes para desoxigenar a cadeia dos ácidos graxos. Resultado semelhante foi encontrado por YU *et al.*, (2013).

O material KIT-6/Co apresenta desempenho na formação de hidrocarbonetos, com quase 40% à mais quando comparado ao processo térmico, com maior conversão na formação de compostos de cadeia aberta, com uma menor formação de compostos cíclicos, sendo essa quantidade necessária para estabilidade do composto, esse

comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis para a reação de desoxigenação na cadeia dos ácidos graxos.

Os hidrocarbonetos obtidos no craqueamento térmico do óleo de pinhão-manso e na presença dos catalisadores avaliados foram divididos em faixas de carbonos, C3 a C9 leves (similar à gasolina) e C10 a C18 Médios (bioquerosene e ao diesel verde) e pesados (similar à diesel verde), esses resultados estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9. Valores obtidos para seletividade a hidrocarbonetos de diferentes faixas de carbono.

Amostra	Hidrocarbonetos (%)		
	Leves C3 – C9	Médios C10 - C18	Pesados > C19
Térmico	90	8	2
KIT-6	8	67	25
KIT-6/Co	7	71	22

Apesar da baixa acidez do KIT-6, o mesmo apresenta, para esse tipo de processo empregado, uma maior conversão de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde (C10-C18), esse resultado pode estar relacionado pela difusão dos compostos na estrutura porosa do material, visto que o mesmo apresenta distribuição do tamanho de poros bem definida, como já mencionada anteriormente no item 5.1.2.

Os resultados da pirólise na presença dos KIT-6/Co, demonstrou que o catalisador promove uma maior seletividade formação de hidrocarbonetos de maior número de carbonos. Esse comportamento pode estar relacionado com as propriedades desoxigenantes do material, comprovando a eficiência do mesmo. Esse comportamento pode ser explicado, pela facilidade de difusão dos compostos do craqueamento primário do óleo de pinhão-manso pelos canais mesoporosos do catalisador. De acordo com alguns estudos (WILLIAMS e HORNE, 1995; IDEM *et al.*, 1997; SANTOS, *et al.*, 1998; TWAIQ *et al.*, 1999; TWAIQ *et al.*, 2003^a; TWAIQ *et al.*, 2003^b; BENSON *et al.*, 2009), o processo de difusão promove a fragmentação das cadeias carbônicas destes compostos, possibilitando a obtenção de hidrocarbonetos com maior número de massa molecular.

Na Figura 22, está representado a seletividade dos materiais por número de carbonos.

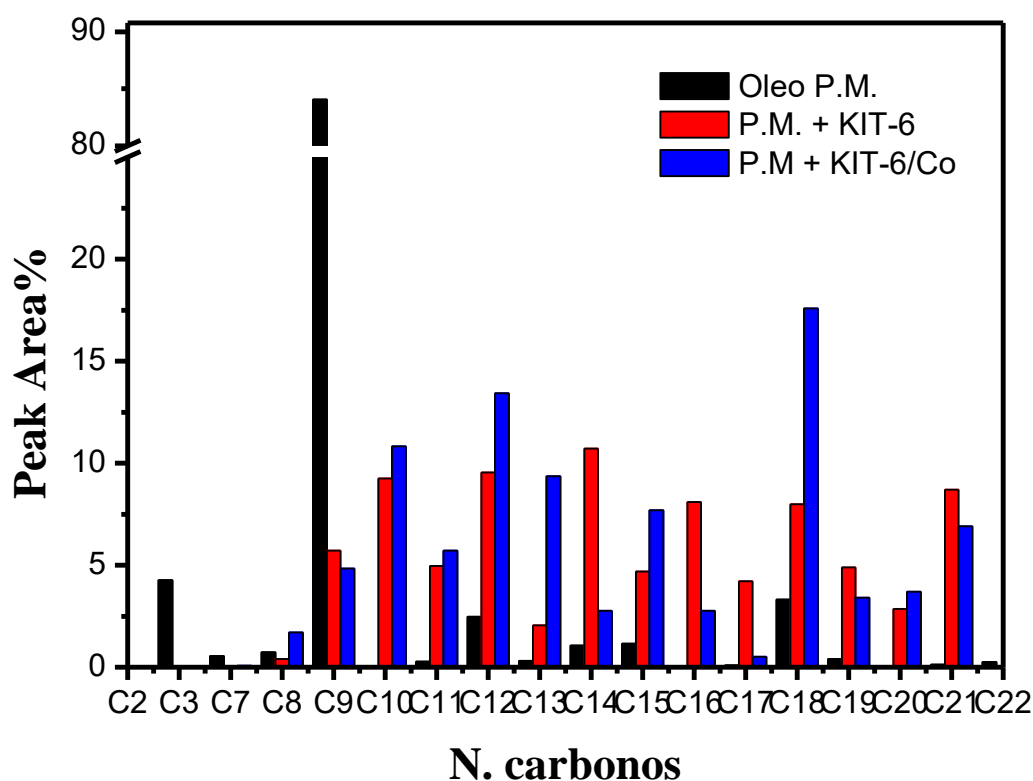


Figura 22. Seletividade por número de carbonos.

Com relação a seletividade dos produtos formados por número de carbonos (Figura 22), nota-se que o KIT-6/Co comparado ao KIT-6 puro, é mais eficiente na formação de compostos na faixa de C10, C12, C13 e C18 que correspondem à faixa de bioquerosene e diesel verde. Esses resultados podem ser atribuído à presença do cobalto na estrutura do material, o que exibiu melhor propriedade desoxigenante e maior conversão a hidrocarbonetos

Na primeira etapa do craqueamento termocatalítico, possivelmente, ocorreu à cisão da dupla ligação presente nos ácidos graxos C – C beta (β), após o rearranjo, leva a formação de ácidos carboxílicos, durante essa etapa pode ser formados cetenos e propenal (acroleína) e hidrocarbonetos de menor tamanho. Logo em seguida, os produtos oxigenados, serão submetidos a reações de descarbonilação e descarboxilação, promovendo à desoxigenação da cadeia (MAHER *et al.*, 2007). Resultado semelhante foi encontrado por LUZ (2010), utilizando como catalisador LaSBA-15, com óleo de Buriti, rico em ácido oléico e palmítico.

5.4. CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO

Por apresentar um melhor desempenho nas caracterizações e nos testes termocatalíticos realizados em uma termobalança, os teste no sistema simples de craqueamento térmico e termocatalíticos do óleo de pinhão-manso foram realizados, apenas com os catalisadores KIT-6 e KIT-6/Co. O teste proporcionou a obtenção de duas frações líquidas orgânicas, apresentadas na figura 23.

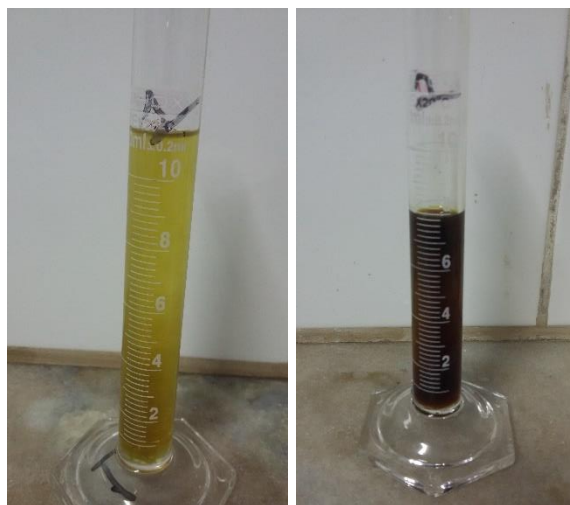


Figura 23. Frações líquidas do craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso. Primeira fração à esquerda, segunda fração à direita.

Fonte: Autoria própria.

Como ilustrado na figura 23, as duas frações apresentaram colorações distintas, sendo a primeira fração bem mais clara que a segunda. A primeira fração (<190) apresentou-se mais fluída que a segunda, isso pode estar relacionada, provavelmente, pela coleta dessa fração ter acontecido em temperaturas menores, o que provavelmente gera compostos de cadeias menores, quando comparados aos produtos gerados na segunda fração (>190 <300°C) que apresenta uma maior densidade, possivelmente, pela formação de compostos de maior peso molecular. Em trabalho realizado por LUZ (2010), foi encontrado resultados semelhantes no craqueamento termocatalítico do óleo de buriti na presença de LaSBA-15.

5.4.1. Aspectos quantitativos

A tabela 10 apresenta os resultados quantitativos do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão realizado em sistema simples.

Tabela 10. Resultados quantitativos (% massa) do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão sobre os sólidos catalíticos KIT-6 e KIT-6/Co.

Amostra	LO total	LO 1ª fração	LO 2ª fração	Água	Gases	Resíduos
Térmico	47,5	25,4	22,1	1,2	50	1,3
KIT-6	59,9	28,1	32,1	0,9	36,1	3,1
KIT-6/Co	79,9	32,8	47,1	1,1	16	3

De acordo com os resultados quantitativos apresentados na Tabela 10, nota-se que no teste térmico em comparação ao teste realizado na presença dos catalisadores, houve uma maior formação de compostos da primeira fração, além disso, o aumento da temperatura promove uma maior formação de gases. Esse comportamento se deve à ruptura homolítica nas insaturações das cadeias dos ácidos majoritários na composição do óleo de pinhão-mansão, o ácidos oléico e linoléico, formando ácidos carboxílicos, cetenos e gases como; propenal (acroleína), resultados semelhantes são encontrados na literatura (TWAIQ *et al.*, 2003a; QUIRINO, 2006; KUBICKA e KALUZA., 2010).

Na presença de catalisadores, percebe-se um aumento significativo, na quantidade de LO total e uma diminuição na quantidade de gases formados. O significativo aumento na conversão e na quantidade de LO, pode ser explicado pela presença de sítios ácidos dos sólidos catalíticos, especificamente sítios ácidos de Lewis. De acordo com estudos Twaiq *et al.* (2003a, 2003b, 2004), Ooi *et al.* (2004a, 2004b, 2007) e Chew e Bhatia (2009), a presença dos sítios ácidos nos sólidos catalíticos promove a desoxigenação dos compostos provenientes do craqueamento primário, conseqüentemente proporcionando um aumento da quantidade de LO gerado. Isso explica a maior conversão dos produtos na segunda fração de LO.

Os resultados mais significativo no rendimento da segunda fração, ocorreu no teste realizado na presença do KIT-6/Co, confirmando sua eficiência catalítica, decorrente da presença dos sítios ativos pela inserção do Co na estrutura do material, exibindo propriedade desoxigenante e maior conversão a hidrocarbonetos. Na presença do catalisador, possivelmente, ocorre a quebra homolítica das ligações C – C beta (β) à instauração, na sequência os produtos oxigenados gerados na primeira etapa do craqueamento, sofrem reações de descarbonilação e descarboxilação, promovendo à desoxigenação da cadeia (MAHER *et al.*, 2007). De acordo com os resultados, o KIT-6/Co apresenta maior seletividade na formação de hidrocarbonetos de maior massa molecular.

Comparando os resultados da pirólise analítica e do craqueamento termocatalítico no sistema de destilação simples, foi visto que o KIT-6/Co apresentou potencial de desoxigenação da cadeia dos ácidos graxos. Porém, pelo pouco tempo de residência da reação no processo de pirólise analítica, possivelmente, as reações estão ocorrendo com mais intensidade nos sítios ácidos presentes na área superficial do material. Dessa forma, o craqueamento termocatalítico simples, apresenta melhores resultados por proporcionar maior tempo de interação do material no meio reacional.

5.4.2 Acidez Obtidas nos Líquidos Orgânicos

A Tabela 11 apresenta os índices de acidez dos LO obtidos nos craqueamentos térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão.

Tabela 11. Índice de acidez das frações obtidos no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-mansão sobre a presença dos catalisadores KIT-6 e KIT-6/Co.

Amostras	Líquido Orgânico (1º fração)	Líquido Orgânico (2º fração)
Térmico	15,8	12,5
KIT-6	15,5	14,5
KIT-6/Co	11,4	8,3

Unidade de índice de acidez: mg KOH/g

Os resultados exibem um desempenho do KIT-6/Co na redução da formação de compostos oxigenados formados no LO da primeira fração, reduzindo consideravelmente

à acidez correspondente ao tratamento térmico de 15,8 para 11,4. Isso pode ser explicado em decorrência da eficiência do KIT-6/Co em promover a desoxigenação da cadeia, comparado ao KIT-6, que não possui sítios ácidos suficientes para esse tipo de reação.

Em relação aos valores obtidos no LO da segunda fração, como já mostrados em resultados anteriores, o KIT-6/Co apresenta maior atividade, possivelmente, pela sua propriedades desoxigenante, promovendo possivelmente, a maior formação de hidrocarbonetos. Isso é explicado pela presença de sítios ácidos disponíveis para promover reação de desoxigenação dos compostos, conseqüentemente os valores de acidez da segunda fração decai significativamente em relação ao craqueamento térmico e o craqueamento na presença do KIT-6. À ausência de sítios ácidos no KIT-6 influencia diretamente na composição dos produtos gerados.

5.4.3. Análise por Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A figura 24 apresenta os espectros vibracionais de FTIR das frações obtidas no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso sobre os sólidos catalíticos KIT-6 e KIT-6/Co.

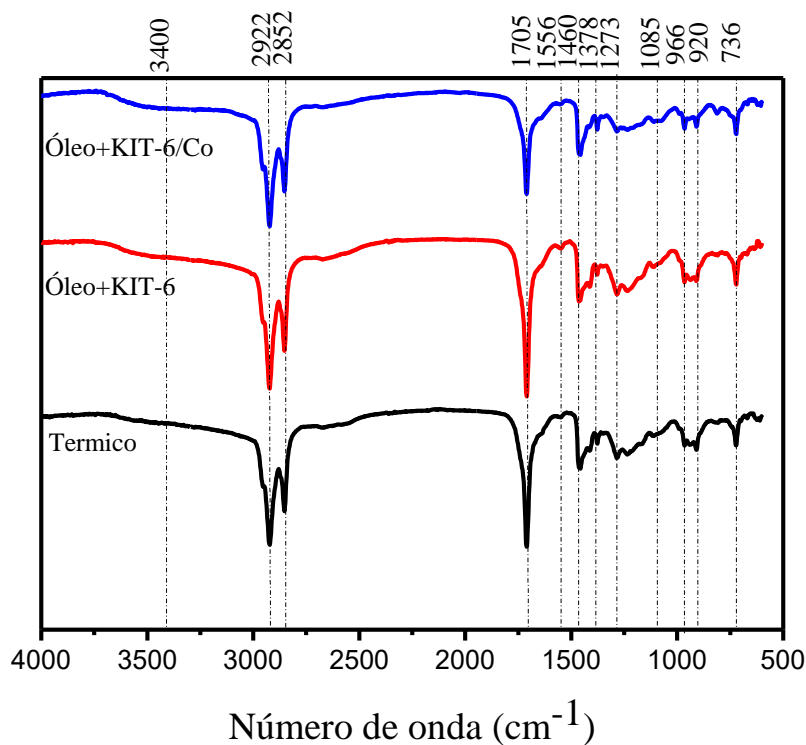


Figura 24. Espectros de FT-IR da segunda fração obtida no craqueamento térmico e termocatalítico.

A banda por volta de 3400 cm^{-1} indica a presença de fenóis, álcoois e água (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). As bandas 2922 e 2852 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos de C-H de grupos CH_3 e CH_2 (PAVIA *et al.*, 1996; ALBUQUERQUE *et al.*, 2003; JUNMING *et al.*, 2009). A banda observada em 1705 cm^{-1} se refere ao estiramento vibracionais C=O, sendo um indicativo da presença de cetonas, ácidos carboxílicos ou, aldeídos, percebe-se uma maior intensidade no espectro do térmico e do KIT-6, confirmando uma maior quantidade de compostos oxigenados, esses resultados comprovam a eficiência do catalisador KIT-6/Co na reação de desoxigenação do óleo, corroborando com resultados já apresentados anteriormente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). A banda apresentada próximo a 1556 cm^{-1} se relaciona a estiramentos de grupos C=C pertencentes aos anéis aromáticos. Pode-se confirmar a presença de grupos C=C de anéis aromáticos com o aparecimento da banda em torno de 1460 cm^{-1} (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996). A banda que aparece em 1378 cm^{-1} está associada as ligações C-O características da presença de diferentes grupos fenólicos e álcoois, a banda em torno de 1273 cm^{-1} possivelmente pode ser atribuída a -C-O-C- (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). As bandas entre 1085 e 736 cm^{-1} estão associadas as ligações C-O características da presença de diferentes grupos fenólicos e álcoois (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

É possível perceber que à existência dos mesmos grupos funcionais em todos os resultados, no entanto a intensidade varia. Isso pode ser explicado pela seletividade do catalisador KIT-6/Co, na maior formação de hidrocarbonetos. Percebe-se que as bandas 2922 e 2852 cm^{-1} apresentam uma maior intensidade nos produtos formados no craqueamento térmico e com KIT-6, refere-se aos hidrocarbonetos de menor tamanho, o mesmo é visto na banda 1705 cm^{-1} referente a compostos oxigenados.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a síntese, caracterização e aplicação de materiais mesoporosos, impregnado com os metais ferro e cobalto, no craqueamento termocatalítico do óleo de pinhão-manso para produção de bioquerosene, nos permite às seguintes conclusões:

- Às análises estruturais, texturais e morfológicas, comprovam que a síntese do material mesoporoso KIT-6 foi realizada com êxito conforme a metodologia proposta.
- Os dados de DRX e FRX mostraram que o processo de impregnação foi realizado com eficiência, comprovando a existência dos metais inseridos na estrutura do material.
- Os materiais impregnados mantiveram a estrutura bem ordenada de mesoporos, a morfologia típica do material cúbico KIT-6. No entanto, a inserção dos metais promoveram algumas alterações nas propriedades texturais do material. Diminuindo volume microporoso, sendo esta proporcional ao óxido inserido no material.
- Todos os materiais apresentam atividade catalítica no craqueamento do óleo de pinhão-manso, quando comparado ao térmico. Esse comportamento é indicado pela diminuição das temperaturas iniciais dos eventos, bem como aparecimento de eventos em temperaturas maiores e menores em relação ao teste térmico. A maior atividade catalítica para esse tipo de reação foi o KIT-6/Co.

Em relação aos testes de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de pinhão-manso:

- Em relação aos testes realizados por análise termogravimétrica partindo do óleo de pinhão-manso, todos os catalisadores apresentaram eficiência, diminuindo a temperatura de reação e posteriormente à possível formação de compostos de maior massa molecular. Porém, o KIT-6/Co se mostrou mais eficiente.
- As reações realizadas no sistema de pirólise analítica na presença dos catalisadores levaram a maior conversão de hidrocarbonetos. Nesse processo o KIT-6/Co apresentou maior seletividade na formação de hidrocarbonetos que correspondem significativamente a faixa do bioquerosene.
- O processo de craqueamento termocatalítico por sistema de destilação simples se mostra mais eficiente, proporcionando um maior tempo de contato do catalisador com o meio reacional, nesse processo o KIT-6/Co mostra maior atividade na redução dos compostos oxigenados.

- O material KIT-6/Co proporcionou uma maior conversão do óleo de pinhão-manso, promovendo um aumento na obtenção de LO total, quando comparado ao teste térmico e com KIT-6. Além disso, houve uma maior desoxigenação dos compostos oriundos do craqueamento primário, promovendo uma diminuição no índice de acidez.
- O trabalho realizado é de grande importância social, ambiental e econômica, pois se implantado a larga escala na indústria de biocombustíveis, poderá minimizar os danos causados ao meio ambiente e proporcionar renda para as famílias que trabalham com o cultivo de oleaginosas.

7. REFERÊNCIAS

- Air Transport Action Group (ATAG). **Beginners Guide to Aviation Biofuels**. 2009.
- ALSBOU, E.; HELLEUR, R. Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC–FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 222-231, 2013.
- ANDERSON, R.B., **The Fischer Tropsch Synthesis**, Orlando, Academic Press, 1984.
- ARAÚJO, L. C. L. F.; **Síntese, caracterização e aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para obtenção de biodiesel de soja via rota etílica**. 2011, 91. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, 2011.
- BETIOLO, R.Z.; ROCHA, G.C.; MACHADO, P.R.C. INICIATIVAS DA AVIAÇÃO PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂. **Organização Brasileira para Desenvolvimento da Certificação Aeronáutica – VIII SITRAER**, 2010.
- BIRADAR, C. H.; SUBRAMANIAN, K. A.; DASTIDAR, M. G. **Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from Jatropha Curcas de-oiled seed cake**. *Fuel*, v. 119, p. 8189, 2014.
- BISWAS, S.; SHARMA, D. K. **Effect of Different Catalysts on the Cracking of Jatropha Oil**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 346-352, 2014.
- BLIN, J. L.; DU, N.; STÉBÉ, M. J. **Solubilization of alcohols in a non-ionic flourinated surfactant-based system: Effects on the characteristics of mesoporous silica**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 373, p. 34–45, 2012.
- BOULAOUED, A. *et al.* **Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo–Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP**. *Microporous And Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 155, p.131-142, 2012.
- BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**. Resolução ANP nº 20, de 24.06.2013. Regulamenta as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1). Diário Oficial da União, Brasília, DF, 25 de junho de 2013.

BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy: Coal**. Key Documents London, United Kingdom, jun. 2017.

CHARLES, M. B.; RYAN, N. **Public policy and biofuels: the way forward? Energy Policy**, v. 35, p. 5737-5746, 2007.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; BUFFI, M.; TACCONI, D. **Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels**. Applied Energy. Available online, 2014.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. 3. ed. Weinheim: WILEYVCH GmbH & Co., 2003.

COTEA, V. V.; LUCHIANA, C.E.; BILBA, N.; NICULAUA, M. **Analytica chimica acta**, v. 732, p. 180-5, 30 jun. 2012.

DOU, B. *et al.* **Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry**. Journal of Hazardous Materials. v. 186, p. 1615–1624, 2011.

DOU, B.; HU, Q.; LI, J.; QIAO, S.; HAO, Z. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 1615–1624, 2011.

DRANSKI, J. A. L.; JÚNIOR, A. S. P.; STEINER, F.; ZOZ, T.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M.; GUIMARÃES, V. F. **Physiological maturity of seeds and colorimetry of fruits of *Jatropha curcas* L.** Revista Brasileira de Sementes, v. 32, n. 4, p. 158-165, 2010.

DRY, M. E. **Present and future applications of the Fischer-Tropsch process**. Appl. Catal. A: Gen., v. 276, p. 1-3, 2004.

EMBRAER – Disponível em <<http://www.embraer.com/ptBR/ImprensaEventos/Press-releases/noticias/Paginas>>, acesso em 12/07/2017.

EMBRAPA. **Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc.** Documentos online. 199, 2007.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Germany: Wiley, v. 1, 2008.

FALAHATI, M. *et al.* **Aminopropyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica nanoparticle as an efficient support for immobilization of superoxide dismutase.** *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1814, p. 1195–1202, 2011.

FARAH M.A. *Petróleo e seus derivados*. Editora LTC, 2012.

FASSINOU, W. F.; SAKO, A.; FOFANA, A.; KOUA, K. B.; TOURE, S. **Fatty acid composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels.** *Energy*, v. 35, p. 4949-4954, 2010.

FRENCH, R.; CZERNIK, S. **Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production.** *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 25-32, 2010.

FRÉTY, R.; DA ROCHA, M. G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M.; PADILHA, J. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. **Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 7, p. 1206-1220, 2011.

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-G, J.; LÓPEZ, A.J.; TORRES, P. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 109, p. 161-167, 2011.

GONÇALVES, F.R.; BORGES, L.E.P.; FRAGA, M.A. **Combustíveis de aviação: Perspectivas e futuro.** *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*. 28: 15-23, 2011.

GOODWIN JR., J. G.; LÓPEZ, D. E.; LOTERO, E. **Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts.** *Applied Catalysis A: General* v. 295, cp. 97-105, 2005.

GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; QUEIROZ, P. F.; RAMALHO, T. C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. **Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process.** *Applied Catalysis: A*. Elsevier: USA, 2008, v. 347, p. 89-93.

GUPTA, K.K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R.M. **Bio-fuels for the gas turbine: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14: 2946–55, 2010.

HELI, H.; YADEGAN, H. **Nanoflake of the cobaltous oxide, CoO: Synthesis and characterization.** *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 2139-2148, 2010.

International Air Transport Association (IATA) - Building Greener Future, 3ª edição, Suíça, 2009.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION (ICAO). Environmental report 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global coal demand to reach 9 billion tonnes per year by 2019.** Paris, França, 15 dec. 2014. **INTERNATIONAL ENERGY AGENCY.** Coal. Paris, França, jan. 2015a.

KALBASI, R. J.; MOSADDEGH, N. **Pd-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-6 nanocomposite: Preparation, structural study, and catalytic activity.** *C. R. Chimie.* v. 15, p. 988–995, 2012.

KARTHIKEYAN, G.; PANDURANGAN, A. **Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia3d symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo [1,2-] phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* v. 361–362, p. 58– 67, 2012.

KHODAKOV, A. Y. et al. **Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering.** *The Journal Of Physical Chemistry B,* [s.l.], v. 109, n. 48, p.22780-22790, 2005.

KHODAKOV, A. Y., 2007, “**Advances in the Development of Novel Cobalt FischerTropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels**”, *Chem. Rev.,* v. 107, pp. 1692-1744.

KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. **Cubic Ia3d mesoporous sílica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes.** *Chem. Commun.* p. 2136-2137, 2003.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** *Fuel Process Technology,* v. 88, p. 669-677, 2007.

KUBIC~KA, D.; KALUZ~A, L. **Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts.** *Applied Catalysis A: General.* v. 372, p. 199–208, 2010. **ZHANG, H.; LIN, H.; ZHENG, Y.** The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils. *Applied Catalysis B: Environmental.* v. 160–161, p. 415–422, 2014.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L. D.; DHAR, G. M.; RAO, K. S. R. **Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of**

hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. A: Applied Catalysis Gen., v.305, p.123-129, 2006.

KUMARESAN, L. *et al.* **Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. v. 41, p. 670–675, 2010.

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

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. Cadernos Temáticos de **Química Nova na Escola.** 2001.

MAURICE, L.Q.; LANDER, H.; EDWARDS, T.; HARRISON, W.E. III. **Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective.** Fuel. 80: 747-56, 2001.

MELERO, J. A.; CLAVERO, M. M.; CALLERA, G.; GARCIA, A.; MIRAVALLS. R.; GALINDO, T. **Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats With Vacuum Gas Oil.** Energy Fuels. 2009. Pag. 707-717.

MOSER. B.R. **Biodiesel production, properties, and feedstocks. Invited review, In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant,** v.45, p. 229, 2009.

NYGREN, E.; ALEKLETT, K.; HÖÖK, M. **Aviation fuel and future oil production scenarios.** Energy Policy. 10: 4003-10, 2009.

OLIVEIRA, D.S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D., MATIAS, L. G. O. **Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de moringa oleífera.** Hollos v. 1, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão.** Química Nova, São Paulo, 2013, v. 36, p. 123-130

OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas.** Química Nova, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

PEREGO, C.; BIANCHI, D. **Biomass upgrading through acid-base catalysis**. Chemical Engineering Journal, v. 161, p. 314-322, 2010.

QIAN, L. *et al.* **Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography**. Chemical Engineering Journal. v. 213, p. 186–194, 2012.

RAMAGE, J; SCURLOCK, J. Biomass. In: BOYLE, G. **Renewable Energy: Power for a Sustainable Future**. New York: Oxford University Press, 1996.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R.; JOICE, J. A. I.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. **Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AlMCM-41/ZSM-5 composite catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 433-434, p. 170178, 2012.

RIBEIRO, Renata Albuquerque. **Inserção internacional e energia: a política externa de Lula para biocombustíveis**. 2014.

RUTZ D., JANSSEN R. Biofuel. **Technology Handbook, WIP Renewable Energie** (Ed.), Germany. 2008.

SANTOS, A. P. B. *et al.* **Material a base de sílica mesoporosa do tipo KIT-6: Um breve histórico, sua síntese e perfil característico nas técnicas de caracterização**. In: MATERIAIS Mesoporosos: Um caminho acessível. Um caminho acessível. Natal: Edufrn, 2016. Cap. 1. p. 1-180.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. **Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia**. Fuel, v. 86, p. 1365-1371, 2007.

SAXENA, S. K.; VISWANADHAM, N. **Selective production of green gasoline by catalytic conversion of Jatropha oil**. Fuel Processing Technology, v. 119, p. 158-165, 2014.

SELVARAJ, M.; KAWI, S.; PARK, D. W.; HÁ, C. S. **A Merit Synthesis of Well-Ordered Two-Dimensional Mesoporous Niobium Silicate Materials with Enhanced Hydrothermal Stability and Catalytic Activity**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 18, p. 7743-7749, 7 maio. 2009.

SERRANO, D. P.; GRIEKEN, R. VAN.; MELERO, J. A.; A. VARGAS, G. C. **Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins.** *J. Anan. Appl. Pyrolysis*, v.74, n 1-2, p. 353-360, 2005.

SILVA, A. A. L *et al.* **Síntese e caracterização de biodiesel de sebo bovino e de sua mistura B10.** *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 2015. Pag. 21-27.

SILVA, A. O. S. (Tese de Doutorado). **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.** Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2004.

SRINIVASU, P.; ANAND, C.; ALAM, S.; ARIGA, K.; HALLIGUDI, S. B.; BALASUBRAMANIAN, V. V.; VINU, A. **Direct Synthesis and the Morphological Control of Highly Ordered Two-Dimensional P6mm Mesoporous Niobium Silicates with High Niobium Content.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 27, p. 10130-10140, 10 jul. 2008.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los.** *Química Nova*. 32: 768-75, 2009.

TANG, C.; WHANG, C.; CHIEN, S. **Characterization of cobalt oxides studied by FTIR, Raman, TPR and TG-MS.** *Thermochimica Acta*, v. 473, p. 68-73, 2008.

TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H.; HWANG, Y. K.; KIM, D. K.; PANCHENKO, V. N. MELGUNOV, M. S.; CHESALOV, Y. A.; CHANG, J. S. **Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: synthesis, characterization, and catalytic application.** *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 1-10, 2007.

TREJDA, M.; TUEL, A.; KUJAWA, J.; KILOS, B.; ZIOLEK, M. **Niobium rich SBA-15 materials – preparation, characterisation and catalytic activity.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, n. 2-3, p. 271-278, abr. 2008.

TULI, D. K *et al.*. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** *Bioresource Technology*. 2011. pag. 2151-2161.

TWIDELL, J., WEIR, T. **Renewable Energy Resources, 2nd Edition.** New York: Taylor & Francis, 2006.

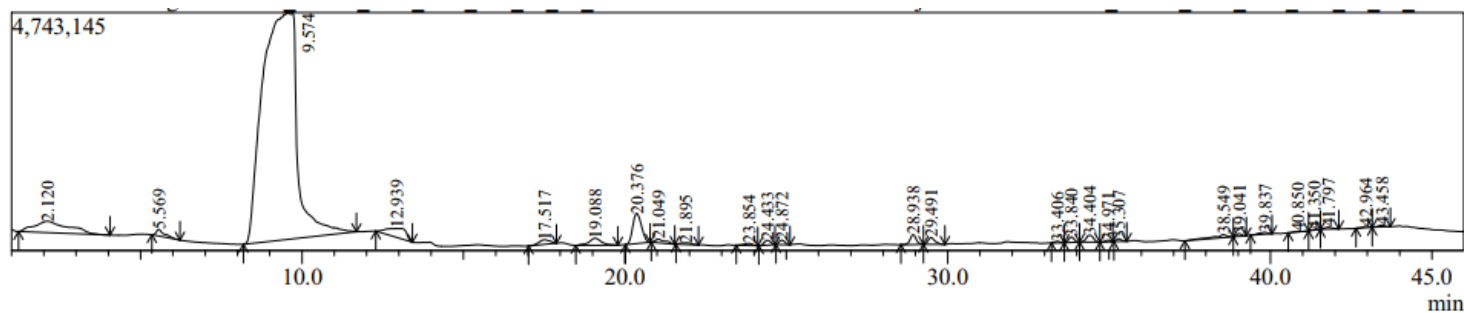
ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.** *Science*. v. 279, p. 548-552, 1998.

ZOU, H., LEI, M.; **Optimum process and kinetic study of Jatropha curcas oil preesterification in ultrasonical field.** *J Taiwan Inst Chem Eng.*, 43:730-735, 2012.

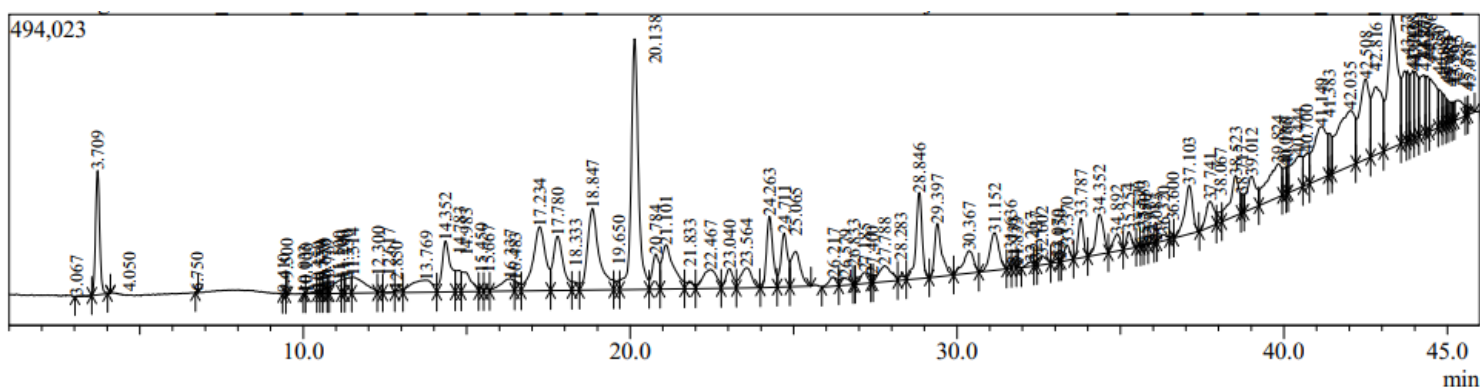
8. ANEXOS

Anexo 1 – Espectros de massas obtidos na pirólise acoplada à cromatografia gasosa com espectrometria de massas.

Espectro de massa para a pirolise do óleo de pinhão-mansão.



Espectro de massa para a pirolise do óleo de pinhão-mansão na presença de KIT-6.



Espectro de massa para a pirolise do óleo de pinhão-mansão na presença de KIT-6/Co.

