



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Produção de Hidrocarbonetos a Partir de Materiais Graxos na Presença de Catalisadores de Metais Platínicos e Pressão de H₂

Juliana Petrocchi Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2011

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Produção de Hidrocarbonetos a Partir de Materiais Graxos na Presença de Catalisadores de Metais Platínicos e Pressão de H₂

Tese apresentada ao Curso de pós-graduação em Química, da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Juliana Petrocchi Rodrigues

Orientador: Prof.Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2011

Folha de aprovação

Dedicatória

“Ando devagar
Porque já tive pressa
E levo esse sorriso
Porque já chorei demais

Hoje me sinto mais forte,
Mais feliz, quem sabe
Só levo a certeza
De que muito pouco sei,
Ou nada sei...”

Almir Sater e Renato Teixeira

*Dedico este trabalho aos meus
maiores incentivadores: pai e mãe,
este Título é pra vocês.*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar, aos que mais me incentivaram e apoiaram em todas as decisões que já tomei na vida: meus pais, Cleusa e Wilson. Obrigada pelo exemplo, pela força, compreensão, paciência, e, sobretudo pelo amor. Sem vocês ao meu lado sempre, eu não iria tão longe. Amo muito vocês!!!

Agradeço aos meus irmãos, Giane, Giovano e Ana. Obrigada por acreditarem em mim, por estarem sempre ao meu lado, por compreenderem minhas ausências. Obrigada por serem irmãos incríveis e insubstituíveis.

Agradeço aos meus sobrinhos e afilhados, meus maiores amores! Lucas, Isabella, Arthur e Maria Clara. Cada um de vocês me mostra a cada dia o sentido que a vida deve ter!

Agradeço aos meus cunhados, quase irmãos. Antonio, Liginha e Thiago, Obrigada por trazerem mais alegrias e amor à nossa família.

Agradeço a todos os Petrocchi's, por sempre provarem que mesmo distantes, a grande família é essencial para nós. Amo a todos!!! Minha madrinha Viviane e meu padrinho Zé, essa vitória também é de vocês.

Agradeço, muito especialmente, ao Paulo. Obrigada por tudo! Por ter me orientado, me agüentado, me incentivado, me mostrado como a nossa profissão pode ser gratificante. Obrigada por me entender nas horas que eu precisei e por brigar nos momentos que mereci. Obrigada por ser meu amigo, orientador, mestre, exemplo. Obrigada mil vezes!

Agradeço às minhas amigas-irmãs, Denise, Otilie e Sayuri. Obrigada por sempre estarem ao meu lado, por acreditarem em mim, por rirem e chorarem comigo. Obrigada por simplesmente existirem na minha vida! Sem vocês, eu não iria conseguir.

Agradeço ao Wender e ao Rafa, por estarem sempre comigo, me dando força e me alegrando nas várias vezes que precisei. Vocês são muito especiais!

Agradeço, em especial ao Henrique e ao Yuri, meus IC's. Obrigada pelo trabalho árduo de vocês na bancada, pela companhia durante o doutorado, por me permitirem sentir que compartilhava tudo o que aprendia com vocês. Sem vocês, esse trabalho não sairia da mesma forma. Muito obrigada!

Agradeço aos amigos do LMC, que tornaram o trabalho muito mais fácil por transformarem o nosso ambiente de trabalho num local agradável, onde sempre era prazeroso estar. Aos brothers Fábio, David, Ivan, Miyagi, Vinícius. Aos queridos Vianney, Léo, Anderson, Bia, Sara, Karllinha, Valadão, Fernandinho. À Sarah Brum, que nestes momentos finais se mostrou uma amiga incrível. À todos os colegas que passaram pelo LMC durante todos esses anos. Enfim, a todos que me divertiram com suas piadas, fizeram-me refletir com discussões produtivas, auxiliaram-me de alguma forma no trabalho.

Agradeço ao querido Dermeval, pelas longas conversas e por sempre colocar as palavras corretas nos momentos certos. Pelo incentivo e pelo carinho. Obrigada!

Agradeço aos meus amigos da Química, que me acompanham há tantos anos: Andrea, Jean, Xande, Flávia, Melqui, Cesinha.

Agradeço aos membros da banca, professores Simoni, Alexandre, Wender Patrícia e Grace, por aceitarem o convite e pela contribuição neste trabalho. Obrigada também ao professor Brenno pelas contribuições na banca de qualificação.

Agradeço aos colegas da UnB- Faculdade do Gama, por entenderem minhas ausências e me apoiarem na reta final do meu trabalho. Obrigada em especial à professora Grace, que por tantas vezes esteve disposta a me ajudar, me substituindo em aulas e reuniões para que eu pudesse me dedicar ao doutorado.

Agradeço aos colegas de pós-graduação, aos professores do Instituto de Química e a todos os funcionários do IQ. Muito obrigada!

Agradeço ao Instituto de Geologia, especialmente ao Myller e à professora Edi pelas análises de ICP-AES e raios-X. Agradeço à Rusiene, da UFAL, pelas análises de quimissorção. Agradeço à FINEP- CT INFRA nº 0970/01, pelos espectros de RMN.

Agradeço ao CNPq, pela bolsa concedida, à FAP-DF e MCT pelos equipamentos financiados e utilizados durante o trabalho.

Enfim, e sobretudo, agradeço a Deus. Obrigada por tudo!

Resumo

Neste trabalho, procurou-se estudar as atividades de diferentes catalisadores na reação de hidrocraqueamento e de hidrodessoxigenação de matrizes oleaginosas, para se verificar a influência de diferentes variáveis na composição final do produto. As reações foram realizadas com catalisadores que consistem de diferentes metais platinícos (Rh, Ru e Pt) em diversos suportes. Foram testados catalisadores magnéticos já preparados e caracterizados em estudos anteriores e, ainda, catalisadores sintetizados no laboratório, suportados em sílica e alumina. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, determinação da composição química por ICP-AES, determinação de área superficial pelo método BET, quimissorção de H₂ e NH₃, termogravimetria e espectrometria de infravermelho. Foi estudada a influência da pressão, do suporte e da composição química de diferentes materiais graxos para a conversão em hidrocarbonetos. Os produtos foram analisados por espectroscopia de infravermelho, índice de acidez e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O melhor catalisador avaliado foi o Pt/Al₂O₃, com reações realizadas a 400 °C e 25 atm de pressão de H₂. Foram produzidos hidrocarbonetos com baixos índices de acidez, indicando uma diminuição do teor de compostos oxigenados. Verificou-se que maiores pressões de H₂ favorecem a formação de hidrocarbonetos e que suportes mais ácidos tornam a desoxigenação mais efetiva devido à interação metal-oxigênio.

Palavras-chave: Hidrocraqueamento, Hidrocarbonetos, biocombustível.

Abstract

In this work, we studied the catalytic activity of different catalysts in the hydrocracking and hydrodeoxygenation of fats and oils and to evaluate the influence of different variables in the final product. The reactions were performed with different catalysts consisting of platinum metals (Rh, Ru and Pt) supports. Indeed, Magnetic catalysts synthesized and characterized in previous works as well as new materials prepared in this work were tested under different conditions. The new materials were characterized by X-ray diffraction, chemical composition by ICP-AES, surface area by BET, chemisorption of H₂ and NH₃, thermogravimetry and infrared spectroscopy. It was evaluated the influence of the support, pressure, and chemical composition of different fatty materials in the conversion of fatty materials into hydrocarbons. The products were analyzed by infrared spectroscopy, acid value and gas chromatography coupled with mass spectrometry. The best result was obtained in the presence of Pt/Al₂O₃, at 400 ° C and 25 atm of H₂. Hydrocarbons were produced with low acidity, indicating a decrease in oxygenate content. It was found that the formation of hydrocarbons are favored by higher H₂ pressures and the surface acidity of the support, probably due to more effective metal-oxygen interaction.

Keywords: Hydrocracking, hydrocarbons, biofuels.

Índice

1.	Introdução	1
2.	Revisão bibliográfica	3
2.1 Óleos e gorduras.....		3
2.2 Biocombustíveis		6
2.3 Craqueamento.....		12
2.4 Hidrocraqueamento		17
3. Objetivos.....		23
3.1 Objetivos gerais.....		23
3.2 Objetivos específicos.....		23
4.	Metodologia	24
4.1 Catalisadores magnéticos		24
4.2 Catalisadores suportados em SiO ₂ e Al ₂ O ₃		24
4.2.1 Síntese dos catalisadores		24
4.2.2 Caracterização dos catalisadores		25
4.3 Reações de hidrocraqueamento.....		26
4.4 Análise dos produtos.....		28
4.4.1 Índice de acidez.....		28
4.4.2 Espectroscopia de Infra-vermelho.....		28
4.4.3 Cromatografia gasosa.....		28
4.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C		29
5.	Resultados e Discussões	30
5.1 Reações com catalisadores magnéticos		30
5.2 Reações com catalisadores suportados em SiO ₂ e Al ₂ O ₃		38

5.2.1 Caracterização dos catalisadores	38
5.2.2 Reações de hidrogenação do óleo de soja	43
4.2.3 Reações de hidrocraqueamento de óleos vegetais.....	48
6. Conclusões.....	63
Referências Bibliográficas	65
Anexos.....	68

Lista de tabelas

Tabela 1: Principais ácidos graxos conhecidos na natureza – Adaptada de Santos, 2007. .3	
Tabela 2: Composição de alguns óleos vegetais – Adaptada de Moretto, 1998.....5	
Tabela 3: Índice de acidez dos produtos de craqueamento térmico e com pressão de H ₂ . 30	
Tabela 4: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Rh.31	
Tabela 5: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Ru33	
Tabela 6: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Pt.35	
Tabela 7: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador bimetálico de Rh/Ru.37	
Tabela 8: Resultados de ICP dos catalisadores sintetizados.38	
Tabela 9: Índice de acidez dos produtos obtidos a 200 °C.....44	
Tabela 10: Dados obtidos pela análise de RMN ¹ H de óleo de soja.....45	
Tabela 11: Resultados de RMN ¹ H para os diferentes catalisadores.46	
Tabela 12: Índice de acidez dos produtos de óleo de soja obtidos a diferentes pressões e 400 °C.....49	
Tabela 13: Índices de acidez dos produtos obtidos com diferentes óleos, 400 °C, 25 atm de H ₂56	

Lista de figuras

Figura 1: Formação de um triacilglicerídeo a partir do glicerol e dos ácidos graxos Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0) – Adaptada de Moretto, 1998.	4
Figura 2: Transformação de óleo vegetal por (i) craqueamento e (ii) transesterificação – Adaptada de Suarez, 2007	7
Figura 3: Matriz Energética Brasileira 2008 – Adaptada de Ref. 24.	9
Figura 4: Ciclo curto do carbono.	11
Figura 5: Mecanismo geral da transferência do hidrogênio gama (A) Equilíbrio ceto-enólico – Adaptada de Quirino, 2006.	13
Figura 6: Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína – Adaptada de Quirino, 2006.	14
Figura 7: Esquema da reação global de craqueamento primário – Adaptada de Quirino, 2006.	14
Figura 8: Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.	15
Figura 9: Representação geral dos produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos – Adaptada de Ma, 1999	15
Figura 10: Representação das reações de combinações de radicais no craqueamento térmico – Adaptada de Meneghetti, 1996.	16
Figura 11: Representação da ressonância do radical formado no craqueamento de triacilglicerídeo – Adaptada de Meneghetti, 1996.	16
Figura 12: Etapas do craqueamento catalítico de cetanos – Adaptada de Grensfelder, 1949.	18
Figura 13: Rota reacional para hidrodeseoxigenação de óleos e gorduras – Adaptada de Donnis, 2009	18
Figura 14: Esquema do mecanismo de hidrocraqueamento de hexano na superfície do catalisador – Adaptada de Ivanova, 1996.	21
Figura 15: Esquema demonstrativo do efeito do suporte no hidrocraqueamento do hexano - Adaptada de Ivanova, 1996.	22
Figura 16: Fotos do reator de hidrocraqueamento montado e desmontado.	26
Figura 17: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Rh.	32
Figura 18: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Ru.	34
Figura 19: Espectros de infravermelho das reações realizadas a 200 °C com catalisadores magnéticos de Rh e Ru.	35

Figura 20: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Pt.	36
Figura 21: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Rh/Ru.	37
Figura 22: Análise termogravimétrica de catalisadores de Pt.	39
Figura 23: Análise termogravimétrica de catalisadores de Rh.	39
Figura 24: Análise termogravimétrica de catalisadores de Ru.	39
Figura 25: Espectros de infravermelho dos catalisadores suportados em alumina.	40
Figura 26: Espectros de infravermelho dos catalisadores suportados em sílica.	41
Figura 27: Difrátogramas de raios X obtidos dos catalisadores.	41
Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores sintetizados.	42
Figura 29: Gráficos de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtidos pelo método BJH.	43
Figura 30: Espectros de infravermelho dos produtos de hidrogenação a 200 °C.	47
Figura 31: Atividade de hidrogenação dos catalisadores baseado na integração de olefinas no espectro de RMN ¹ H.	48
Figura 32: Gráficos comparativos da redução do índice de acidez dos produtos obtidos com os diferentes catalisadores.	50
Figura 33: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Pt a 400 °C.	51
Figura 34: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Rh a 400 °C.	52
Figura 35: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Ru a 400 °C.	52
Figura 36: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Pt a 400 °C.	53
Figura 37: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Rh a 400 °C.	54
Figura 38: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Ru a 400 °C.	54
Figura 39: Cromatograma obtido para os produtos de craqueamento térmico sem catalisador a 400 °C.	55
Figura 40: Gráficos comparativos da redução do índice de acidez dos produtos obtidos com os diferentes catalisadores e óleos.	57
Figura 41: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos com diferentes óleos e catalisadores, 400 °C, 25 atm de H ₂	58

Figura 42: Cromatogramas obtidos para as reações de óleo de dendê com diferentes catalisadores, 400 °C, 25 atm de H ₂	59
Figura 43: Cromatogramas obtidos para as reações de óleo de mamona com diferentes catalisadores, 400 °C, 25 atm de H ₂	60
Figura 44: Cromatogramas comparativos entre diesel de petróleo e produtos de hidrocraqueamento de diferentes óleos.	61

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – Braunauer, Emmet e Teller

BJH – Barret, Joyner, Halenda

CENPES – Centro de pesquisas e desenvolvimento da Petrobrás

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DRX – Difractometria de raios X

FFSiNH₄Pt – Catalisador magnético de platina

FFSiNH₄Rh – Catalisador magnético de ródio

FFSiNH₄RhRu – Catalisador magnético bimetálico de ródio e rutênio

FFSiNH₄Ru – Catalisador magnético de rutênio

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HDO - Hidrodesoxigenação

IA – Índice de acidez

ICP-AES – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

TG/DTG – Termogravimetria

1.Introdução

Combustíveis fósseis como o carvão mineral e o petróleo têm sido a base da matriz energética mundial há mais de dois séculos. Tais combustíveis apresentam inúmeras desvantagens em sua utilização, tais como: são fontes energéticas finitas, encontram-se limitados em regiões de difícil acesso, causam danos ao meio ambiente, entre outros.¹

O uso de biomassa pode ser uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis por apresentar características como baixo custo, grande disponibilidade e natureza renovável. Um país pode buscar um cenário de sustentabilidade energética, econômica, social e ambiental pelo incremento e a diversificação de fontes renováveis em sua matriz.²

Na década de 70, no Brasil, foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), com o objetivo de se encontrar um substituto para o óleo diesel de petróleo, que fosse produzido a partir de derivados de triglicerídeos. Porém, não houve avanços significativos no Programa, sendo este abandonado devido à normalização do mercado internacional de petróleo e a estabilização dos preços, além do alto custo de produção e esmagamento das oleaginosas. A partir da década de 90, os estudos para a possível substituição de diesel fóssil por derivados de óleos e gorduras foram intensificados em vários países. Tais estudos permitiram a avaliação de tecnologias que viabilizaram a produção de combustíveis a partir de matérias primas vegetais e animais, e atualmente, a utilização de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis é uma realidade.³

A principal rota para a obtenção de biocombustíveis derivado de óleos e gorduras é a transesterificação, em que se produzem ésteres de ácidos graxos denominados de biodiesel. Porém, tal combustível apresenta propriedades físico-químicas diferentes às do diesel de petróleo que não permitem que o biodiesel seja utilizado diretamente em motores, havendo a necessidade de modificações ou misturas com o combustível fóssil.

O craqueamento de óleos e gorduras, outra reação que modifica as propriedades do material graxo, consiste na quebra das moléculas em altas

temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.

O biocombustível obtido pelo craqueamento pode, ainda, passar por um tratamento com H_2 a altas pressões (hidrotratamento), na presença de catalisadores, como ocorre nas refinarias de petróleo. Tal procedimento pode promover a eliminação de heteroátomos e melhoria da estabilidade oxidativa do combustível devido à hidrogenação das insaturações. O diesel fóssil passa por este hidrotratamento a fim de remover principalmente átomos de enxofre e nitrogênio. O tratamento do biocombustível obtido pelo craqueamento de óleos e gorduras se faz, principalmente, para que haja uma diminuição no teor dos compostos oxigenados, diminuindo assim a acidez do produto final.

Trabalhos na literatura relatam tais estudos realizados comumente com moléculas modelo e/ou catalisadores já conhecidos e utilizados no refino do petróleo. Porém, a reação de hidrocraqueamento de óleos e gorduras ainda é pouco estudada e compreendida. Neste trabalho foi realizado um estudo da reação de hidrocraqueamento de óleos e gorduras. O principal objetivo foi delimitar a atividade de diferentes metais platínicos (Rh, Ru e Pt) suportados em sílica e alumina.

2.Revisão bibliográfica

2.1 Óleos e gorduras

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos com cadeias lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e ainda, na presença de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono). Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou poli-insaturados (uma ou mais ligações duplas, respectivamente). Estas duplas ainda podem gerar isômeros *cis* (Z) ou *trans* (E).⁴ Existem diversos ácidos graxos conhecidos e os mais importantes são listados na Tabela 1.⁵

Tabela 1: Principais ácidos graxos conhecidos na natureza – Adaptada de Santos, 2007⁵.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula mínima
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Capróico	Hexanóico	C6 ou C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanóico	C10 ou C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Tsuzuico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Estearico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂

Petroselinico	<i>cis</i> -6-octadecenico	C18:1(n6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eladico	<i>trans</i> -9-octadecenico	C18:1(tn9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vaccenico	<i>cis</i> -11-octadecenico	C18:1(n11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolenico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenico	C18:1(n9):OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquidico	Eicosanico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadico	<i>cis</i> -11-eicosenico	C20:1(n11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidonico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicostetraenico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behenico	Docosanico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenico	C22:1(n11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erucico	<i>cis</i> -13-Docosenico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocerico	Tetracosanico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervonico	<i>cis</i> -15-tetracosenico	C24:1(n15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Os ácidos graxos são encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres.⁴

Uma das principais formas de se encontrar ésteres de ácidos graxos na natureza é na forma de acilglicerídeos, os quais são ésteres formados pela condensação de ácidos graxos com o tri-álcool conhecido como glicerol. Estes compostos são chamados de mono, di ou triacilglicerídios, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam ao glicerol, respectivamente. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes. A Figura 1 ilustra o processo de formação de um triacilglicerídeo.⁴

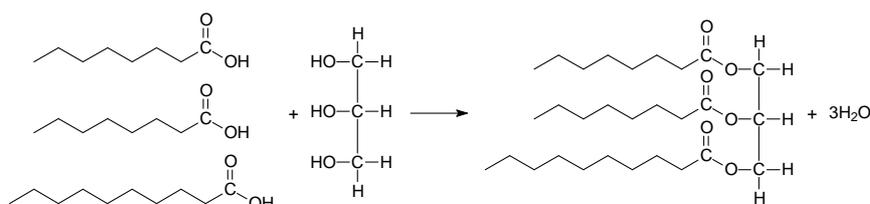


Figura 1: Formação de um triacilglicerídeo a partir do glicerol e dos ácidos graxos Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0) – Adaptada de Moretto, 1998⁴.

Os óleos e gorduras pertencem à classe química dos lipídeos. Esta é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e fosfatídios. A relação entre estas três classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foi produzido.⁴ Na Tabela 2 são mostradas composições típicas em ácidos graxos para os óleos de mamona, soja e dendê.⁵

Tabela 2: Composição de alguns óleos vegetais – Adaptada de Moretto, 1998⁴.

Ác. graxo	Soja (%)	Dendê(%)	Mamona(%)
C16	14	35	2
C18	4	7	1
C18:1(n9)	24	44	3
C18:2(n9,12)	52	14	5
C18:1(n9)OH(n12)	0	0	88
Outros	6	0	1

É importante ressaltar que o grau de insaturação, ou número de ligações duplas entre os carbonos que formam os ácidos, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um bom exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de ligações duplas, fazendo com que os triglicerídeos saturados (sem ligações duplas) sejam sólidos a temperatura ambiente, como aqueles que compõem o sebo animal, e que os insaturados ou poli-insaturados (uma ou mais ligações duplas, respectivamente) sejam líquidos à temperatura ambiente, como aqueles que compõem o óleo de soja. A principal diferença entre as gorduras e os óleos é a sua aparência sólida ou líquida, respectivamente, na temperatura de 25 °C.⁴ Isto pode ser explicado devido ao fato de que uma cadeia carbônica longa e saturada permite que as cadeias vizinhas interajam mais facilmente mediante forças de van der Waals e formem uma estrutura organizada.⁶ Este “empacotamento” das cadeias carbônicas aumenta o ponto de fusão das gorduras, tornando-as sólidas à temperatura ambiente. A presença de uma insaturação *cis* (Z) causa uma deformação à cadeia carbônica do ácido graxo, prejudicando a interação entre as cadeias vizinhas. Tal irregularidade dificulta o “empacotamento” nesses lipídeos, sendo responsável pelo aspecto líquido dos óleos à temperatura ambiente. Ainda

neste sentido, a presença de dupla ligação na forma *trans* (E) tem pouco efeito sobre a configuração da cadeia, pois há uma maior facilidade de interação entre cadeias. Desta forma, a dupla em *trans* gera comportamento semelhante ao lipídeo saturado.⁶

2.2 Biocombustíveis

A crise do petróleo, que vem se agravando nas últimas três décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental têm levado o mundo a uma busca por fontes alternativas de energia. O estudo do uso de biomassa como fonte alternativa de energia foi intensificado após a segunda metade do século XX em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, impulsionadas pela crise do petróleo, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental. Tais fatores vêm incentivando pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para talvez, promover um possível desenvolvimento econômico-social de regiões isoladas no Brasil.⁷

O uso de óleos vegetais como combustível tem seu marco inicial no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, que leva seu nome, testou em seus motores óleo de amendoim e petróleo bruto.⁸ Contudo, o petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixo preço na época. O uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito a situações de emergência, como durante as 1ª e 2ª Guerras Mundiais.⁹ Durante a década de 1940, na China, uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo foi obtida pelo craqueamento de óleo de tungue e utilizada diretamente em motores.¹⁰

No Brasil, o melhor exemplo da busca por combustíveis renováveis vem do etanol obtido a partir da cana-de-açúcar. Em resposta à crise do petróleo, o Governo Federal criou na década de 1980 o programa denominado Pró-Álcool que implementou e regulamentou o uso de etanol hidratado como combustível em motores com adaptações e uma mistura de etanol anidro na gasolina proveniente do petróleo. Antes deste programa, a gasolina fóssil era utilizada pura. Hoje essas misturas contêm entre 20 e 25 % de álcool na gasolina, de acordo com a oferta

desse biocombustível. Em 1975, o Governo Federal também criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, o Pró-Óleo. Este plano objetivava gerar um excedente significativo de óleos vegetais para tornar seu custo compatível ao dos óleos minerais. Era prevista a regulamentação da mistura de 30 % de óleos vegetais ou derivados ao diesel de petróleo com perspectivas de substituição integral em longo prazo.¹¹

As principais rotas para obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais são a transesterificação e o craqueamento térmico e/ou catalítico. A Figura 2 mostra as principais diferenças entre estes dois tipos de processos.

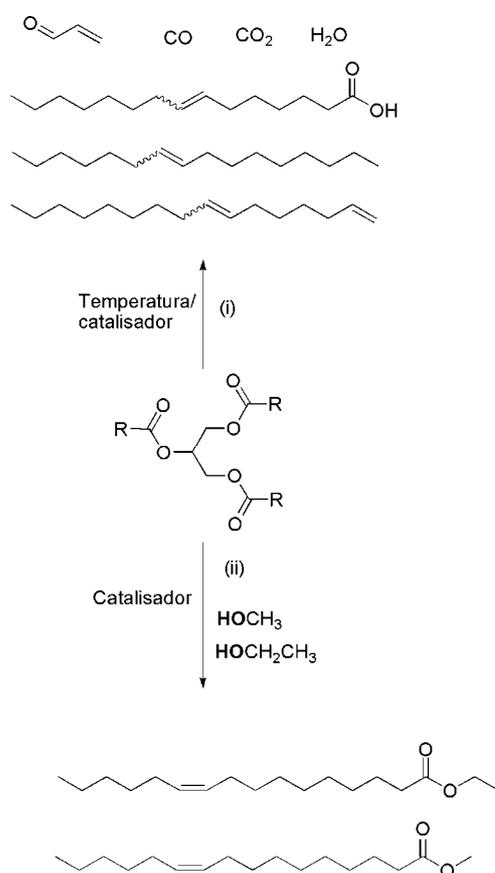


Figura 2: Transformação de óleo vegetal por (i) craqueamento e (ii) transesterificação – Adaptada de Suarez, 2007⁷.

Na reação de transesterificação, o óleo vegetal é adicionado a metanol ou etanol, e na presença de um catalisador dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Essa mistura é o que hoje se conhece como biodiesel. Como subproduto desta reação forma-se glicerina. A reação de

transesterificação é bem estudada e estabelecida principalmente utilizando-se catalisadores enzimáticos, ácidos ou básicos.¹² Artigos científicos mostram inúmeros estudos sobre a reação de transesterificação com diferentes triacilglicerídeos, alcoóis e catalisadores.^{9,13,14} O uso de catalisadores básicos apresenta o problema de saponificação quando o óleo ou gordura possui alto teor de ácidos graxos livres ou há presença de água no meio reacional, causando a hidrólise dos triacilglicerídeos. A formação de sabões, além de consumir parte do catalisador, forma emulsões dificultando a separação dos produtos finais (ésteres e glicerina).¹⁵ Apesar deste problema, a indústria prefere este tipo de catalisador principalmente por apresentar uma atividade quatro mil vezes maior do que quando são utilizados ácidos minerais como catalisador.¹⁶

As primeiras patentes para produção de biodiesel apareceram na Europa¹⁷ e Estados Unidos¹⁸ nas décadas de 1930 e 1940, respectivamente. No Brasil, a primeira patente para produção de biodiesel por transesterificação apareceu em 1980,¹⁹ com estudos realizados na Universidade Federal do Ceará.

Nas duas últimas décadas houve um avanço considerável nas pesquisas relativas ao Biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais. Além dos vários testes de motores que foram realizados, algumas plantas piloto começaram a ser construídas em diferentes cidades. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização, quando foi instalada a primeira indústria de ésteres etílicos de óleo de soja no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês.²⁰

O biodiesel obtido pela transesterificação apresenta propriedades físico-químicas diferentes às do diesel de petróleo. Apesar de ser um combustível ecologicamente correto, suas diferenças não permitem que o biodiesel seja utilizado diretamente em motores, havendo a necessidade de modificações destes.²¹

O craqueamento de óleos vegetais, outra reação que modifica as propriedades do óleo vegetal e é também amplamente estudada, consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.⁷

Ainda no sentido de promover a inserção de matéria prima renovável na matriz energética brasileira, recentemente, foi desenvolvido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES), o H-Bio,²² onde óleos e gorduras são inseridos no processo de refino de petróleo sem que haja a necessidade de modificações nas refinarias já existentes. Tal processo consiste na mistura do óleo ou gordura nas frações de diesel para serem craqueados nas unidades de hidrotreatamento. Após as pesquisas a Petrobras testou em algumas refinarias o co-processamento do diesel conjuntamente com óleos e gorduras na presença de hidrogênio molecular e catalisador. Admitindo-se que a composição final do craqueamento de óleos e gorduras fornece produtos químicos semelhantes ao diesel de petróleo, esse processo permite que se promova a participação destas matérias-primas na composição final do óleo diesel comercializado no Brasil.²³

Considerando a matriz energética brasileira, representada na Figura 3,²⁴ percebe-se que o Brasil possui um grande potencial para a produção de energia derivada de biomassa. Atualmente, isso se deve à produção de álcool a partir da cana-de-açúcar. Com o advento do biodiesel, a tendência é que haja um aumento na participação da biomassa na produção de energia para o país. Porém, o país ainda apresenta uma forte dependência do petróleo, o que não é desejável em termos econômicos e sustentáveis por se tratar de uma fonte de energia esgotável.

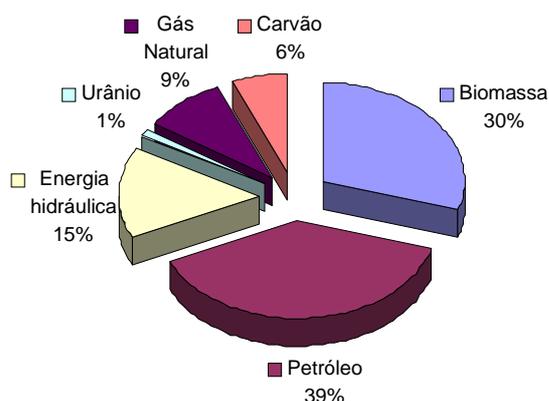


Figura 3: Matriz Energética Brasileira 2008 – Adaptada de Ref. 24.

O uso de combustíveis derivados de biomassa traz importantes benefícios sociais, tais como a geração de emprego e de renda que pode ser proporcionada pela implementação de um programa de produção de biodiesel em comunidades agrícolas. A principal preocupação em relação à produção de biocombustíveis é em

relação à crise mundial dos alimentos. Diversos países e organismos internacionais argumentam que esta foi agravada pelo deslocamento das áreas tradicionalmente utilizadas para o cultivo de alimentos para a produção de insumos destinados à indústria dos biocombustíveis.²⁵

É provável que em muitos países ocorra o deslocamento das áreas destinadas à produção de alimentos para que se possa produzir biocombustíveis, mas no Brasil há várias opções viáveis para que não haja tal problema. Por exemplo, pastagens já abandonadas pela agropecuária no centro-oeste ou áreas degradadas da Amazônia podem servir, respectivamente, de terras para o plantio de cana-de-açúcar e palmáceas oleaginosas destinadas à produção dos biocombustíveis, sem prejudicar a produção de alimentos. Vale ressaltar, ainda, que o Brasil detém tecnologia altamente eficiente para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.²⁵ Segundo estimativa do IBGE, em 2008 todo o complexo da cana-de-açúcar utilizou apenas 13,35 % da área utilizada para agricultura no Brasil,²⁶ sendo suficiente para produzir o açúcar para abastecer o consumo interno e exportação e suprir a demanda crescente por etanol combustível no país. Considerando o grande potencial que o Brasil tem para produção de óleos vegetais devido ao território extenso e ainda não completamente explorado, regiões como o semi-árido nordestino e a Amazônia central podem apresentar alternativas de culturas agrícolas a fim de suprir o excesso de demanda causado pela produção de biodiesel. Portanto, a realidade brasileira garante alguma tranquilidade no que diz respeito à disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis para abastecer o mercado local, apesar de a maioria dos países apresentar problemas potenciais de impacto na produção de alimentos. Há um esforço mundial no sentido de procurar rotas alternativas de produção de biocombustíveis, bem como de matérias primas alternativas para que se garanta a demanda pelas fontes energéticas sem haver risco para a produção de alimentos. Tal fato é compartilhado pelo Brasil porque, apesar de não haver aparente risco de segurança alimentar, o avanço tecnológico poderá permitir ao país se firmar como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a produção de alimentos.

Considerando-se a questão ambiental, muitos estudos vêm sendo realizados no sentido de diminuir as concentrações de CO₂, principal causador do efeito estufa, na atmosfera. Para mitigar essas emissões, podem ser consideradas algumas

alternativas, entre elas: (i) redução de consumo de energia; (ii) aumento da eficiência de conversão ou utilização da energia; (iii) utilização de combustíveis com menor teor de carbono; (iv) aumento biomassa para captura natural de carbono e (v) captura e estocagem de CO₂.²⁷ Neste sentido, o uso de biocombustíveis permite que um ciclo curto do carbono seja estabelecido, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biocombustível é queimado durante a combustão no motor. Isso se dá porque a produção de biomassa depende da fotossíntese, processo no qual a água e gás carbônico reagem na presença de luz.²⁸ A Figura 4 apresenta um esquema da produção de dióxido de carbono por veículos automotivos na queima de combustíveis derivados de biomassa (Ciclo curto). Como vemos na Figura, o CO₂ liberado durante a combustão do biocombustível no motor é aproveitado pelas plantas no processo de fotossíntese. Ao contrário, a queima de combustíveis fósseis aumenta a concentração de dióxido de carbono na atmosfera uma vez que este gás não será absorvido na produção de tais combustíveis, contribuindo para o aumento do efeito estufa.

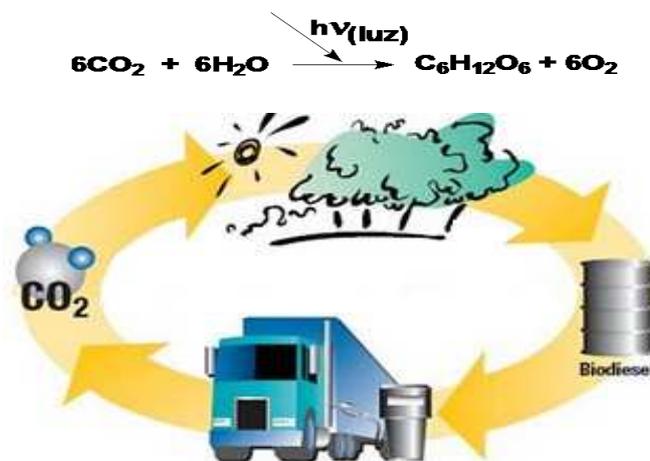


Figura 4: Ciclo curto do carbono.

Dentro deste contexto, surgiu em 04 de dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo a garantia da viabilidade econômica do biocombustível e visa à inclusão social e ao desenvolvimento regional. A principal ação legal a partir do PNPB foi a criação de uma Lei Federal²⁹ que tornou facultativo o acréscimo de 2 % (B2) de biodiesel no diesel fóssil até 2008 e depois desta data foi obrigatório tal acréscimo. Entre 2008 e

2013 essa lei previa um aumento desta mistura para 5 % (B5), tornando-se obrigatório posteriormente a esta data. Entretanto, esta meta foi antecipada e o B5 passou a ser realidade já em 2010. Ainda segundo esta Lei, biodiesel é todo “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” Portanto, todo combustível produzido a partir de óleos e gorduras, por qualquer tipo de reação, poderia ser chamado biodiesel segundo a Lei Federal. Porém, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ainda não regulamentou o uso de biocombustíveis produzidos por craqueamento de óleos e gorduras. O biodiesel é definido pela ANP como sendo “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”,³⁰ sendo, portanto apenas regulamentado o biodiesel obtido pela transesterificação de óleos e gorduras.

2.3 Craqueamento

Como já mencionado, o craqueamento de óleos vegetais já era feito na China durante a década de 1940 com óleo de Tungue. Desde então, muitos estudos vêm sendo realizados com fontes vegetais e animais diferentes, tais como soja,³¹ babaçu,³² canola,³³ dendê,³¹ gordura suína,³⁴ entre outros.

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra das cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados. Tal fato se dá porque a energia cinética das moléculas que compõem o sistema tende a aumentar com o aumento da temperatura. Quando essa energia cinética é maior que a energia potencial que mantém unidos os átomos, ocorre a ruptura das ligações. Existem trabalhos na literatura que determinam a dependência da formação dos produtos do craqueamento com a temperatura e taxa de aquecimento a que o sistema é submetido.^{9,35,36} O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triacilglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento.

Estudos mostram que a reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas.^{33,37,38} Na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário.

Para explicar o craqueamento primário são propostos na literatura dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta.^{10,31,3737-39}

A Figura 5³⁹³⁹ mostra o mecanismo da transferência do hidrogênio gama.

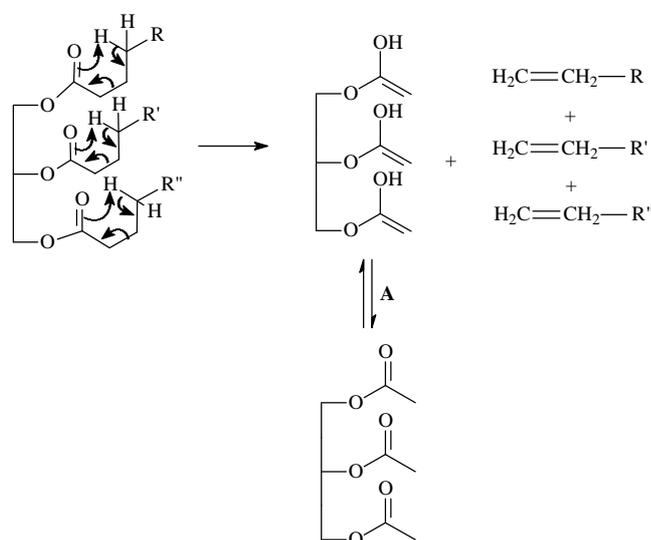


Figura 5: Mecanismo geral da transferência do hidrogênio gama (A) Equilíbrio ceto-enólico
– Adaptada de Quirino, 2006³⁹.

Pelo mecanismo de transferência do hidrogênio gama, um alceno terminal é eliminado por cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo. O subproduto da reação é uma molécula de triacetin. Na literatura verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final, porém o triacetin não está dentre os produtos, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações.^{10,38,40}

No outro mecanismo proposto, o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Então, uma estrutura intermediária estável de seis

membros é formada. Duas eliminações beta seqüenciais e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triacilglicerídeo e, ainda, uma molécula de acroleína.³⁹ A Figura 6^{39,39} mostra o mecanismo da beta eliminação.

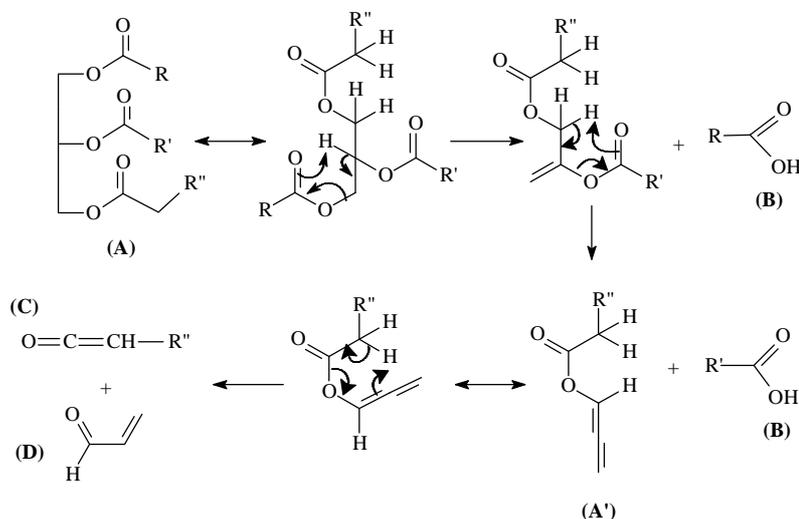


Figura 6: Mecanismo da beta eliminação (A) Triglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína – Adaptada de Quirino, 2006³⁹.

Trabalhos relatados na literatura mostram, por análises cromatográficas, a presença de produtos formados pelas duas rotas indicando que ambas podem acontecer durante o processo de craqueamento.^{10,40,41} A Figura 7³⁹ mostra a reação global do craqueamento primário.

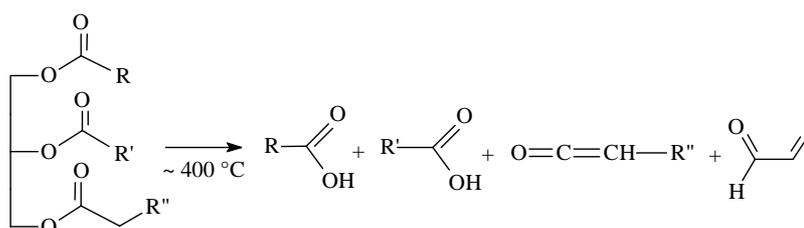


Figura 7: Esquema da reação global de craqueamento primário – Adaptada de Quirino, 2006³⁹.

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação. A Figura 8³⁹, mostra as duas rotas de desoxigenação.

Os dois mecanismos formam produtos diferentes, como pode ser observado: a descarboxilação fornece alcanos e dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono.⁴² Verificou-se por cromatografia gasosa que os dois processos ocorrem simultaneamente devido aos produtos identificados ao final da reação.³⁷ **Erro! Indicador não definido.** Índícios mostram que os mecanismos se dão via radicais, pois estes são facilmente formados em altas temperaturas.³¹

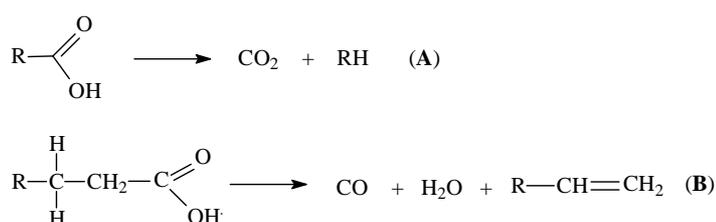


Figura 8: Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.

Existem evidências também de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido a ciclizações seguidas de desidrogenações.^{32,33,43} A Figura 9⁹ mostra algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento.

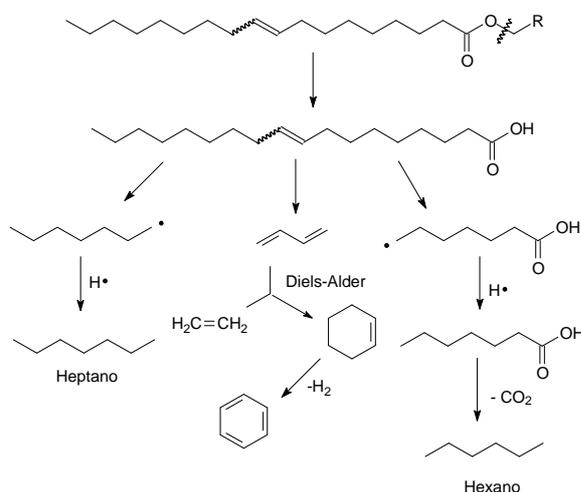


Figura 9: Representação geral dos produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos – Adaptada de Ma, 1999⁹.

Como vemos na Figura 9, além de compostos cíclicos são formados também compostos radicalares, que favorecem a reação entre duas ou mais moléculas,

formando produtos de maior peso molecular. A Figura 10⁴⁴ mostra as possíveis combinações de radicais que podem ocorrer durante o craqueamento.

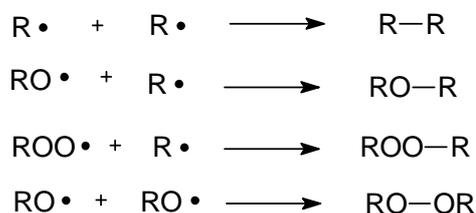


Figura 10: Representação das reações de combinações de radicais no craqueamento térmico – Adaptada de Meneghetti, 1996⁴⁴.

As reações radicalares ocorrem principalmente nos ácidos graxos insaturados, devido à estabilização que as insaturações conferem aos radicais formados, como mostra a Figura 11⁴⁴. A formação dos radicais ocorre pela retirada de um hidrogênio ligado ao carbono alfa à dupla ligação. A reatividade dos hidrogênios, que facilita a retirada destes se dá na seguinte ordem: alílico >> terciário > secundário > primário.⁴⁵

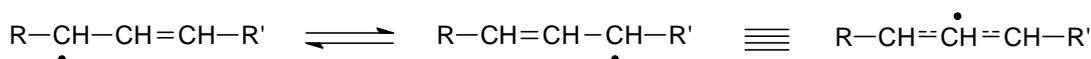


Figura 11: Representação da ressonância do radical formado no craqueamento de triacilglicerídeo – Adaptada de Meneghetti, 1996⁴⁴.

Um exemplo de tal fato pode ser visto nas duplas ligações dos ácidos graxos poli-insaturados (18:2, 18:3, por exemplo), que estão dispostas na forma não conjugada, separadas por grupos metilênicos (CH₂). Os hidrogênios metilênicos são extremamente reativos, podendo ser removidos por espécies radicalares ou nucleofílicas. A oxidação dos lipídeos ocorre pela formação de um intermediário radicalar quando os hidrogênios metilênicos são perdidos. A dupla ligação estabiliza o radical formado mediante um sistema de conjugação radical alílico. Assim, quanto mais duplas ligações, maior será a estabilidade do radical alílico e maior será a reatividade do ácido graxo.^{46,47}

2.4 Hidrocraqueamento

O hidroprocessamento do petróleo é um processo utilizado nas refinarias e consiste basicamente na quebra das moléculas do óleo cru e um posterior tratamento com hidrogênio a altas pressões, na presença de catalisadores. As reações paralelas que ocorrem no hidroprocessamento do Petróleo são principalmente: hidrodessulfurização,⁴⁸ hidrodessnitrogenação,⁴⁹ hidrodessoxigenação (HDO)⁵⁰ e hidrodessmetalização.⁵¹ Tais reações são promovidas a fim de se remover os heteroátomos presentes no óleo cru.

A primeira reação que ocorre em hidrocarbonetos introduzindo-se H_2 a altas pressões na presença de catalisador é a de hidrocraqueamento catalítico. A teoria mais aceita para explicar o mecanismo desta reação foi proposta por Greensfelder e colaboradores⁵² em 1949, e enuncia que a reação se dá pela formação de um carbocátion como intermediário. Esse íon é formado a partir de uma β -cisão para formar um fragmento de olefina e um carbocátion.⁵³ Depois o carbocátion é transformado em um hidrocarboneto pela transferência de um hidrogênio de uma molécula parafínica. O autor estudou a formação desses íons em reações com moléculas de cetano (*n*-hexadecano) e a dividiu em três estágios. Primeiro uma molécula de cetano reage com um próton ou um carbocátion menor na superfície do catalisador; então o íon formado pode ser rearranjado para formar um carbocátion secundário ou terciário. Numa segunda etapa, ocorre uma cisão na ligação carbono-carbono da posição beta ao carbocátion; os dois elétrons da ligação então neutralizam a carga do íon e formam uma dupla ligação terminal; então uma olefina e um novo carbocátion primário são formados. Na última etapa o íon primário é rearranjado para formar um carbocátion secundário e ocorre uma nova cisão na posição beta. Essas etapas vão se repetindo até se formarem carbocátions menores que dêem continuidade a novos craqueamentos. A Figura 12⁵² representa as três etapas de craqueamento proposto por Greensfelder e colaboradores.

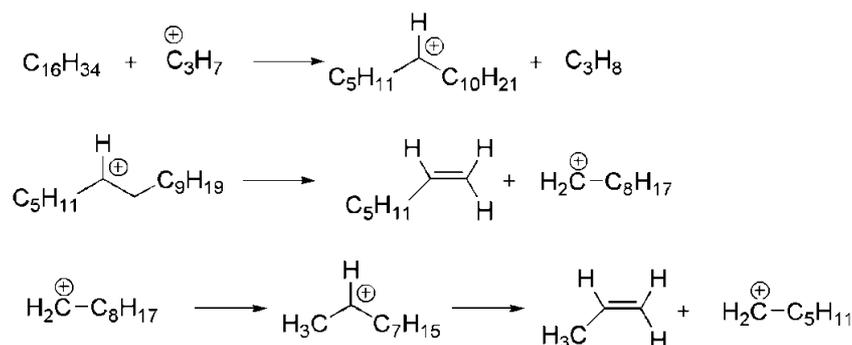


Figura 12: Etapas do craqueamento catalítico de cetanos – Adaptada de Grensfelder, 1949⁵².

Greensfelder estudou também, os mecanismos de craqueamento de outros tipos de hidrocarbonetos (naftas, olefinas e aromáticos) e concluiu que todos ocorrem de maneira similar, pela formação de um carbocátion. Olefinas e aromáticos podem ainda sofrer reações secundárias, principalmente saturação das duplas ligações.

Recentemente, Donnis e colaboradores⁵⁴ estudaram a reação de hidrocrackeamento de compostos oxigenados a fim de estabelecerem uma rota reacional da HDO de óleos e gorduras. Neste estudo, foram feitas reações de HDO de moléculas-modelo oxigenadas e ainda de misturas diesel-óleo de colza. Os autores concluíram que podem existir duas possíveis rotas reacionais para a desoxigenação dos produtos. Além da descarboxilação pela alta temperatura, pode haver uma rota onde há um equilíbrio ceto-enólico, formando água e alcanos. A rota que representa a reação que passa pelo equilíbrio ceto-enólico é mostrada na Figura 13.

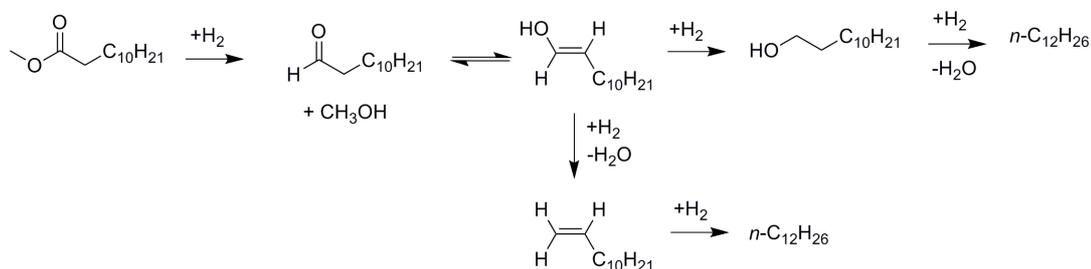


Figura 13: Rota reacional para hidrodesoxigenação de óleos e gorduras – Adaptada de Donnis, 2009⁵⁴.

A hidrogenação do bio-óleo derivado de óleos e gorduras se faz com os objetivos de remover os átomos de oxigênio e reduzir o peso molecular das moléculas componentes do biocombustível, além de hidrogenar as duplas ligações das cadeias carbônicas para que se obtenha um combustível mais estável. De tal forma, pode-se agregar valor aos produtos e torná-los mais próximos ao combustível fóssil.⁵⁵ Vale ressaltar que hidrocraqueamento de biomassa tem como importância fundamental a HDO, diferentemente do processo de hidrotratamento de petróleo que tem como principais objetivos a eliminação de átomos de nitrogênio e enxofre

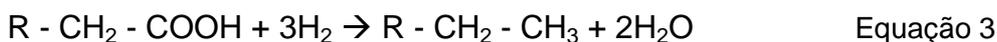
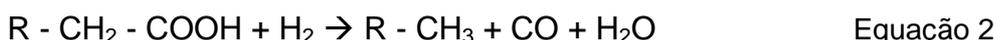
No que diz respeito ao hidroprocessamento do petróleo, o mais comum, é o uso de catalisadores a base de sulfetos, principalmente MoS₂ e WS₂, suportados em alumina (γ -Al₂O₃)⁵⁶. Ni e Co são muito usados para aumentar a atividade do catalisador. Porém, isso pode variar, uma vez que muitas pesquisas nessa área são realizadas no sentido de estudar e desenvolver catalisadores mais eficazes para o refino do petróleo.

O hidrocraqueamento de óleos vegetais ainda é pouco estudado e existem poucos trabalhos na literatura aberta com estudos detalhados desse processo. E o mais comum são os que consistem basicamente de hidrocraqueamento de moléculas-modelo com catalisadores já utilizados na indústria do petróleo.

Gusmão e colaboradores⁴² fizeram um estudo sobre a reação de hidrocraqueamento de óleos de babaçu e soja na presença de Ni/SiO₂ e sulfetos de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Em seu trabalho, além de serem feitos diversos estudos termodinâmicos da reação, Gusmão conclui que o hidrocraqueamento de óleos pode ser uma alternativa viável para a produção de combustíveis sucedâneos ao petróleo, já que a pirólise dos óleos de babaçu e de soja na presença de hidrogênio molecular levou à formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos. Os autores também concluem que o aumento de pressão de hidrogênio não altera a composição final do produto, uma vez que existe um equilíbrio termodinâmico da reação, no qual não há como aumentar o rendimento com o aumento da pressão. No estudo sobre a influência da temperatura na reação, é mostrado que as diferentes reações ocorrem em temperaturas distintas, como segue: até 192 °C ocorrem as hidrogenações das duplas ligações dos ácidos carboxílicos e, após 295 °C, ocorrem as reações de desoxigenações e a degradação dos triglicerídeos.

Em seu artigo de revisão, Elliot⁵⁵ mostra os principais resultados do hidroprocessamento de bio-óleo nos últimos 25 anos. Nota-se que os catalisadores estudados não variam dos que são utilizados na indústria do petróleo (catalisadores com Co, Mo, Ni, além de alguns de Pt). Os suportes mais utilizados são sílica e aluminas. Nos resultados apresentados no artigo, vê-se um resultado satisfatório no sentido da formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos de cadeias longas, possíveis substituintes ao diesel fóssil.

Huber et al.⁵⁷ fizeram um estudo do hidroprocessamento de óleo de girassol puro e em misturas com o resíduo da destilação á vácuo de petróleo para comparar os produtos obtidos. As reações foram feitas com catalisadores tradicionais (NiMo/Al₂O₃) e condições padrão de hidrotratamento do petróleo. Eles concluem que a mistura é convertida em alcanos, podendo assim, o processo ser aplicado nas refinarias já existentes de petróleo, sem a necessidade de modificações. Huber define que as primeiras reações que ocorrem durante a reação de craqueamento na presença de hidrogênio é a hidrogenação das duplas ligações. Em seguida acontecem as desoxigenações por três rotas: descarbonilação, descarboxilação e hidrodessoxigenação (ou desidratação/hidrogenação), como mostradas nas equações 1, 2 e 3.



A Equação 1 mostra a reação de descarboxilação, onde não há necessidade de hidrogênio molecular e tem CO₂ como produto. Na Equação 2, vê-se a reação do ácido graxo com H₂, formando CO e água, e na Equação 3, vemos a reação de hidrodessoxigenação. Nota-se que na terceira reação há a formação de um hidrocarboneto com um átomo de carbono a mais do que nas duas reações anteriores. Os resultados são confirmados por análises de cromatografia gasosa, além da medida do teor de acidez dos produtos.

Ivanova⁵⁸ e colaboradores fizeram um estudo da reação de isomerização e hidrocraqueamento de n-hexano utilizando catalisadores de Pd e Pt. Neste estudo,

foi apresentada uma proposta de mecanismo catalítico para este tipo de reação. A Figura 14 mostra como se dá a participação do metal nas etapas de hidrocraqueamento. Os autores afirmam que a seletividade da reação para diferentes metais pode estar relacionada com a necessidade de ativação e disponibilização de alguns metais e com a habilidade específica de cada metal para catalisar a desmetilação.

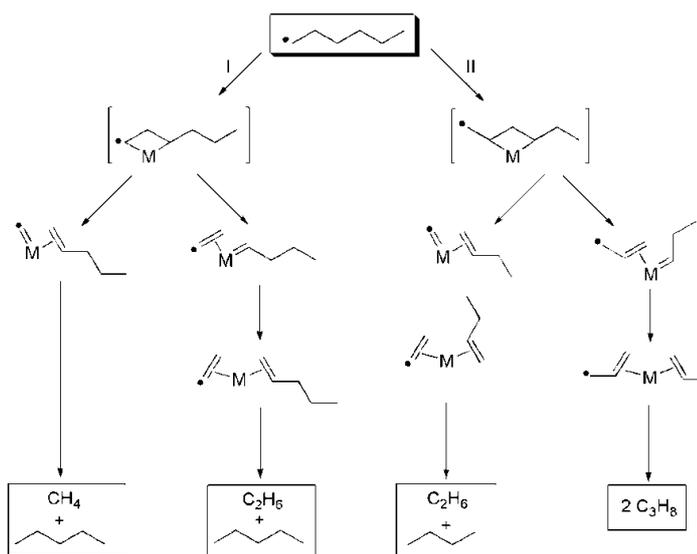


Figura 14: Esquema do mecanismo de hidrocraqueamento de hexano na superfície do catalisador – Adaptada de Ivanova, 1996⁵⁸.

Ainda segundo o trabalho de Ivanova *et al.*, a influência do suporte nas reações catalíticas pode ser classificada como influência geométrica ou química. A influência geométrica está relacionada à seletividade para a difusão e adsorção dos reagentes e à formação e difusão dos produtos e intermediários ou com os efeitos que favorecem a pré-organização dos reagentes para se obter espécies intermediárias com interações de Van der Waals favoráveis com a superfície. Os efeitos químicos incluem a interação metal-suporte e a participação direta dos sítios ativos do suporte na reação. Em suportes de materiais ácidos este mecanismo bifuncional ocorre, ou seja, há interação dos reagentes com o metal e com o suporte. Em suportes básicos ou neutros há apenas interação com o metal. A interação metal-suporte se dá pelo estado eletrônico do metal suportado. O metal pode ser rico ou deficiente em elétrons, dependendo da natureza do suporte ou do pré-tratamento do catalisador. Suportes ácidos atraem elétrons e suportes com caráter

básico transferem elétrons para o metal. O efeito do suporte no craqueamento de *n*-hexano é ilustrado na Figura 15.

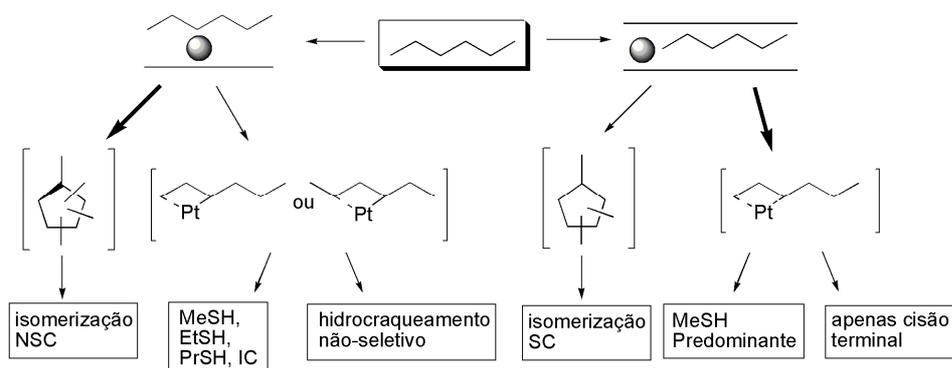


Figura 15: Esquema demonstrativo do efeito do suporte no hidrocraqueamento do hexano - Adaptada de Ivanova, 1996⁵⁸.

Sabe-se que a escolha do catalisador é uma etapa determinante no processo. Os metais mais extensamente utilizados na hidrogenação catalítica são: Pd, Pt, Ni, Rh e Ru.⁶ Comumente são utilizados suportes para aumentar a área superficial do catalisador. Os mais comuns são suportes de carbono, de sílica e de aluminas.⁵⁹ Normalmente, o suporte aumenta a superfície catalítica e promove a atividade do catalisador, permitindo que tais catalisadores de metais nobres sejam utilizados em menor proporção. Reações de hidrocraqueamento de óleos e gorduras são heterogêneas, portanto, o alto custo desses metais exige que eles possam ser facilmente recuperados após a reação e reutilizados várias vezes, mantendo sua atividade e seletividade.

3. Objetivos

3.1 *Objetivos gerais*

Uma vez que os trabalhos disponíveis na literatura apresentam resultados obtidos com catalisadores já conhecidos como ativos para a reação de hidrocraqueamento, e a utilização de moléculas modelo é o mais comum, este trabalho tem como objetivo o estudo da obtenção de hidrocarbonetos a partir de diferentes materiais graxos. Para tal, a influência de diferentes parâmetros como variação da pressão de H₂, suporte catalítico e composição química das matérias primas serão estudados para se estabelecer condições favoráveis para a conversão de óleos e gorduras em hidrocarbonetos saturados.

3.2 *Objetivos específicos*

- Estudar as atividades de catalisadores de metais platínicos (Pt, Rh e Ru) em diferentes suportes para as reações de hidrocraqueamento e desoxigenação;
- Verificar a influência do suporte na HDO de moléculas;
- Verificar a influência da pressão de H₂ na qualidade do produto final da reação de hidrocraqueamento e HDO de óleos vegetais;
- Mostrar a influência da composição de ácido graxos dos óleos na reação de hidrocraqueamento;
- Identificar a composição dos produtos formados na reação de hidrocraqueamento;
- Demonstrar a viabilidade química da substituição de combustíveis fósseis pelo produto obtido a partir do hidrocraqueamento de óleos.

4. Metodologia

4.1 Catalisadores magnéticos

Os catalisadores utilizados na primeira parte do trabalho foram fornecidos pelo Laboratório da professora Liane Marcia Rossi, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e preparados conforme metodologia já conhecida.^{60,61}

Os catalisadores consistem basicamente de suporte de magnetita revestida por sílica e funcionalizados com $-NH_2$ para facilitar a captura dos metais, que foram impregnados a partir de sais dos mesmos. Os catalisadores estudados são de três metais conhecidamente eficientes para hidrogenações: Rh(FFSiNH₄Rh), Ru(FFSiNH₄Ru) e Pt (FFSiNH₄Pt). Ainda foram feitas reações com um catalisador bimetálico de Rh/Ru (FFSiNH₄RhRu). As análises de microscopia caracterizam o suporte magnético como esferas de 60 nm, do tipo core-shell, formado por um centro de magnetita recoberto com sílica. Essas esferas possuem, conforme determinado por experimentos de magnetização, comportamento superparamagnético com TB = 150 K com H = 50 Oe. Decorando a superfície dos suportes, estão partículas de metais (confirmadas por EDS), de aproximadamente 2 nm. As análises de ICP-AES indicam que os catalisadores contêm as seguintes proporções de metal: catalisador de Rh → 1,55 %; Catalisador de Ru → 1,40 %; catalisador de Pt → 0,42 % e, catalisador bimetálico → 0,25 % de Rh e 0,35 % de Ru.

4.2 Catalisadores suportados em SiO₂ e Al₂O₃

4.2.1 Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores de Pt, Rh e Ru em suporte de alumina e sílica. Os suportes foram alumina comercial Merk e sílica comercial disponível no laboratório. Para a impregnação dos metais, foram utilizados os sais dos mesmos (PtCl₄, RhCl₃ e RuCl₃). Soluções aquosas dos sais foram misturadas aos suportes e mantidas sob agitação por 2 h, a temperatura ambiente. A quantidade de sal

utilizada para a síntese foi de 1 % em mol de suporte. Os catalisadores foram então lavados exaustivamente em sistema de soxhlet para eliminar os íons formados solúveis em água e secos em estufa a 110 °C. Após a secagem, os catalisadores foram reduzidos em forno de quartzo com fluxo contínuo de H₂ a 600 °C. Os catalisadores de Rh e Pt ficaram expostos ao fluxo de H₂ por um tempo de 5 h e o catalisador de Ru permaneceu exposto por 12 h. Antes de serem utilizados, os catalisadores eram submetidos novamente à redução, por 1 h.

4.2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi feita por difração de raios-X (DRX), determinação da área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), determinação de tamanho e volume de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda), determinação da composição química por ICP-AES (Espectrometria por Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado), Termogravimetria (TG/DTG) e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).

A DRX foi feita no Laboratório de raios-X do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília. A análise de ICP-AES para determinação da composição química foi feita no Laboratório de Geoquímica, localizado também no Instituto de Geologia da Universidade de Brasília. Para a abertura das amostras, foi realizado um processo de digestão como segue: Foi pesado aproximadamente 0,5 g de amostra, onde adicionou-se 10 mL de água régia (mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico concentrados na proporção de 3:1, e deixou-se sob agitação. Após 10 min, adicionou-se mais 10 mL de água régia até que a amostra fosse completamente dissolvida, aquecendo-se eventualmente para facilitar o processo. Após a completa abertura, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com água. As análises de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, com variação angular de 3 ° a 80 ° (2θ) e velocidade de leitura de 2 °.min⁻¹.

A análise de área superficial foi obtida a partir das isotermas de adsorção física de N₂ (77K), em um equipamento Quantachrome Nova-2200E. A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o volume de poro pelo método BJH.

A análise de TG/DTG foi feita em um equipamento TGA-60 Shimadzu, com cela de platina, utilizando um fluxo de N_2 a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os espectros de FT-IR foram obtidos por pastilha de KBr num equipamento IRPrestige 21 da Shimadzu. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} , faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e acumulados 32 interferogramas.

Os catalisadores serão aqui identificados mostrando-se o metal e o suporte separados por uma barra. Desta forma, os catalisadores sintetizados foram: Pt/ Al_2O_3 ; Pt/ SiO_2 ; Rh/ Al_2O_3 ; Rh/ SiO_2 ; Ru/ Al_2O_3 ; Ru/ SiO_2 .

4.3 Reações de hidrocraqueamento

As reações foram realizadas em reatores desenvolvidos especialmente para esse trabalho, conforme mostrado na Figura 16. O reator consiste de um cilindro de aço inox, que é selado com um anel de bronze e cola para escapamentos de veículos automotivos e fechado com seis parafusos. Acoplado ao cilindro, há uma válvula para a introdução do hidrogênio e um manômetro para o controle da pressão. Há ainda um canal para colocar o termopar sem que este entre em contato com o óleo. Em torno da válvula de hidrogênio e do tubo de conexão do manômetro, há um condensador para evitar o superaquecimento.



Figura 16: Fotos do reator de hidrocraqueamento montado e desmontado.

As reações foram feitas em batelada, sempre com uma quantidade padrão de óleo de 10 g. Como fonte de calor das reações, foi utilizada uma resistência confeccionada de acordo com medidas exatas, de maneira que esta revestisse todo o corpo do reator. A temperatura da reação foi controlada por termopar. As reações a 400 °C tiveram uma variação em torno de ± 10 °C. A reação ocorria por 1 h após o sistema reacional atingir a temperatura.

Parâmetros como pressão de hidrogênio (6, 12,5, 25 e 50 atm), temperatura (200 e 400 °C) e tipo de material graxo (soja, mamona e dendê, todos refinados) foram variados para que a reação fosse estudada. As reações foram feitas com 1 % de catalisador em massa, em relação ao óleo.

Numa primeira etapa, com o uso de catalisadores magnéticos, as principais reações foram feitas com catalisadores de Rh e Ru e óleo de soja, devido à maior disponibilidade destes no laboratório. Foram então escolhidas condições padrão (400 °C, 25 atm de H₂) para a realização das outras reações (catalisador de Pt e bimetálico Rh/Ru) Foram feitas ainda, reações de craqueamento com pressão de hidrogênio, sem a presença de catalisador, para que os resultados fossem comparados. Após as reações, os catalisadores fornecidos pelo grupo da Prof. Liane Márcia Rossi (IQ-USP) foram separados magneticamente, e os produtos então analisados. Nesta primeira etapa do trabalho, foram testadas as atividades dos metais estudados na redução dos compostos oxigenados.

Na segunda etapa do trabalho, os catalisadores sintetizados suportados em alumina e sílica foram testados para a reação de hidrocraqueamento. As reações foram feitas variando-se temperatura (200 e 400 °C), pressão de H₂ (12,5, 25 e 50 atm) e fonte oleaginosa (soja, dendê e mamona). Os testes foram feitos com óleo de soja e condições padrão (400 °C e 25 atm) foram estabelecidas para a realização da reação com os outros materiais.

Foram realizadas ainda reações a 200 °C para testar a atividade catalítica dos catalisadores pela hidrogenação das insaturações presentes nas moléculas de ácidos graxos que compõem o óleo de soja.

4.4 Análise dos produtos

4.4.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante solução metanólica de hidróxido de potássio, conforme o método AOCS Cd3d63. Cada amostra foi analisada tomando-se 3 alíquotas de 1 g de cada uma e diluindo com 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno e isopropanol. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1 % em isopropanol fez-se a titulação sob agitação até observar-se o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento era anotado e aplicado na Equação 4, que determina o índice de acidez.

$$IA = \frac{V \text{ (mL)} \cdot C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \cdot 56,1 \text{ (g/mol)}}{m_{\text{amostra}} \text{ (g)}}$$

Equação 4: Fórmula para o cálculo do índice de acidez dos produtos analisados.

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

4.4.2 Espectroscopia de Infra-vermelho

Os espectros FT-IR das amostras foram obtidos em triplicata em um interferômetro IRPrestige 21 da Shimadzu, utilizando uma célula de ATR horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que cobre as regiões de 500 - 4000 cm^{-1} , equipado com um detector DTGS. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} e acumulados 32 interferogramas.

3.4.3 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi feita em um equipamento Shimadzu GC-17A, acoplado a um detector de massa e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 μm de espessura do filme. O método desenvolvido para a corrida cromatográfica é de 5 min a 60 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, que permanece por 15 min. A

identificação dos picos foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição) com mais de 95 % de similaridade.

3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury 300, a 25 °C a 300.2 MHz e 75.5 MHz, respectivamente. Deslocamentos químicos foram reportados em ppm relativo ao sinal do TMS (^1H RMN) e ao sinal do solvente (^{13}C RMN). Foram analisados por esta técnica, os produtos obtidos nas reações realizadas a 200 °C, com catalisadores suportados em sílica e alumina. O objetivo desta análise foi avaliar a atividade do catalisador para hidrogenar ligações duplas.

5. Resultados e Discussões

Antes de apresentar os resultados do hidrocraqueamento dos óleos estudados, pode-se ver na Tabela 3, os índices de acidez dos produtos de craqueamento térmico sem pressão inicial e craqueamento térmico com pressão de hidrogênio. Nota-se que, mesmo na ausência de catalisador é verificada uma diminuição considerável do teor de ácido graxo nos produtos, o que pode ser explicado pela geração de radicais de hidrogênio nas condições reacionais ou por uma possível atividade dos metais da superfície interna do reator.

Tabela 3: Índice de acidez dos produtos de craqueamento térmico e com pressão de H₂.

Óleo	pH ₂ (atm)	IA (mg _{KOH} ·g _{am} ⁻¹)
Soja	-	116,2
Soja	25	88,9
Dendê	-	133,0
Dendê	25	117,7
Mamona	-	207,5
Mamona	25	95,0

5.1 Reações com catalisadores magnéticos

Após a realização das reações na presença dos catalisadores magnéticos, os produtos gerados foram analisados qualitativamente no sentido de se comprovar a diminuição do teor de compostos oxigenados.

Primeiramente, foi feito o índice de acidez dos produtos para que fosse comparada a diminuição do teor dos compostos oxigenados obtidos. Quanto menor for o índice de acidez, menor é o teor de compostos oxigenados na mistura, uma vez que tal índice é a medida indireta do teor de ácidos graxos livres na amostra. Os resultados foram divididos em grupos, para facilitar a interpretação dos dados. Primeiramente, veremos as reações realizadas com catalisador magnético de Rh, conforme mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Rh.

Óleo	Catalisador (% massa)	T (°C)	pH ₂ (atm)	IA (mg _{KOH} ·g _{am} ⁻¹)
Dendê	1.0	400	25.0	53.7
Mamona	1.0	400	25.0	83.2
Soja	1.0	400	25.0	42.9
Soja	1.0	400	12.5	41.9
Soja	1.0	400	6	71.9
Soja	1.0	200	25.0	3.1

Nota-se, pela Tabela 4, que a atividade do catalisador para favorecer a desoxigenação ocorre na ordem: soja>dendê>mamona. O fato de a desoxigenação do óleo de mamona ser menos eficiente pode ser explicado pela presença do grupo hidroxila na cadeia carbônica do ácido graxo que compõe o óleo. Tal grupo pode promover uma competição na redução quando submetido às condições reacionais.

Como se percebe na Tabela 4, os menores índices de acidez são os dos produtos da reação a 400 °C e pressões de 12,5 e 25 atm. O índice de acidez para a reação a 200 °C apresenta um resultado muito próximo ao do óleo de soja. De fato, pela análise cromatográfica dos produtos obtidos a 400 °C, observa-se que há uma prevalência de alcanos normais, principalmente undecano, pentano e docosano. Os índices de acidez muito próximos nestas condições ocorrem, muito provavelmente, devido a uma saturação de hidrogênio no sistema reacional. Provavelmente, a difusão do reagente para o centro catalítico não está limitando a reação em tais condições. No entanto, quando a pressão é reduzida para 6 atm, o número de acidez aumenta consideravelmente, estando perto do craqueamento térmico de óleo de soja com pressão de hidrogênio – ver Tabela 3 –, sugerindo um controle difusional da reação sob esta pressão.

Como dito, quando a temperatura de reação é menor, em torno de 200 °C, o índice de acidez do produto obtido é bem próximo ao do óleo de soja (em torno de 2,0 mg_{KOH}/g_{amostra}). Tal fato pode ser explicado porque, a esta temperatura, o óleo não sofre nenhuma quebra em sua cadeia, estando os catalisadores favorecendo apenas a hidrogenação das duplas ligações presentes nas moléculas formadoras do óleo. Os produtos obtidos a esta temperatura eram sólidos a temperatura ambiente, indicando um maior empacotamento das cadeias carbônicas saturadas do produto.

O produto hidrocraqueado de mamona, não possui um índice de acidez tão baixo quando comparado aos outros óleos, porém há uma redução significativa

em relação ao produto de craqueamento térmico sem pressão de H₂. De fato, o grupo hidroxila presente no ácido ricinoléico, é mais difícil de ser reduzido e pode ainda, levar a reação no sentido da formação de polímeros. Tal fato foi confirmado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, em que foi detectada uma quantidade de picos referentes à compostos oxigenados consideravelmente maior do que os obtidos pelos outros produtos. Os picos identificados mostram uma grande variedade de produtos oxigenados como ácidos carboxílicos e ésteres, além de alguns hidrocarbonetos.

A Figura 17 mostra as análises de infravermelho dos produtos de hidrocrackeamento com catalisador de Rh.

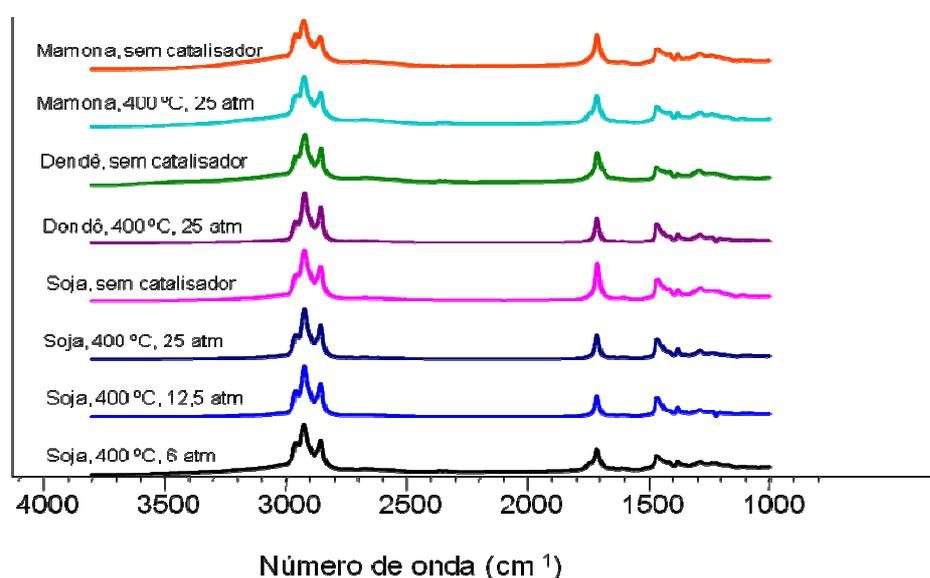


Figura 17: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocrackeamento com catalisador de Rh

Pela análise dos espectros, pode-se confirmar o maior índice de compostos oxigenados no produto da reação realizada com óleo de mamona, principalmente pelo aumento da banda de absorção larga que aparece entre 2500 e 3500 cm⁻¹ e que corresponde à dimerização dos ácidos carboxílicos, C-O-H...O=C. Sobreposta a esta banda, temos ainda entre 2500 e 3700 cm⁻¹, a deformação axial de O-H, mostrando que possivelmente o grupo hidroxila da cadeia carbônica do ácido ricinoléico não foi totalmente reduzido. Podemos ver também, que a banda correspondente à deformação axial C=O, com absorvância em torno de 1711 cm⁻¹, possui uma maior intensidade no espectro referente à reação com óleo de mamona.

Percebe-se em todos os espectros, os picos referentes aos produtos esperados na reação de hidrocraqueamento. Além dos já citados, pode-se identificar ainda em 2957 cm^{-1} , o pico referente ao estiramento C-H sp^3 .

A Tabela 5 mostra os resultados de índice de acidez para os produtos das reações realizadas com catalisador de FFSiNH_4Ru .

Tabela 5: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Ru

Óleo	Catalisador (%massa)	T (°C)	pH_2 (atm)	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}_{\text{am}}^{-1}$)
Dendê	1	400	25	42,2
Mamona	1	400	25	70,1
Soja	1	400	25	42,4
Soja	1	400	12,5	46,9
Soja	1	400	6	78,6
Soja	1	200	25	3,4

Pela análise dos resultados da Tabela 5, pode-se perceber que comportamento semelhante foi obtido com catalisador magnético de Ru ao invés de Rh. A principal diferença é que os melhores resultados foram obtidos na desoxigenação a 25 atm dos óleos de dendê e mamona. Tal fato se deve, provavelmente, devido à maior oxofilicidade do rutênio em comparação com o ródio. A oxofilicidade de um metal indica a afinidade deste com átomos de oxigênio, o que facilita as reações de hidrodessoxigenação dos produtos. Os resultados de índice de acidez dos produtos das reações com catalisador de Ru são confirmados por cromatografia gasosa e FT-IR, conforme mostrado na Figura 18. Nas reações com óleo de soja, os cromatogramas obtidos indicam que há a predominância de alcanos normais, uma vez mais, de pentano, undecano, e docosano. Para o óleo de mamona, alguns compostos oxigenados foram observados, mas em quantidades menores do que quando se utiliza FFSiNH_2Rh como catalisador.

A reação feita com temperatura de 200 °C possui um índice de acidez muito próximo ao do óleo de soja refinado que foi utilizado neste trabalho, que é de $2,0\text{ mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$. Mais uma vez, não ocorreu a reação de craqueamento, mas apenas as reações de redução das duplas ligações presentes no óleo. Verificando-se os espectros infravermelho (ver figura 18), percebe-se a presença de carbonila de éster e não de ácido carboxílico, como tampouco se percebe a presença de hidrogênio de ácido. Este resultado foi confirmado por cromatografia gasosa. De

fato, os cromatogramas mostram poucos picos, o que sugere que a amostra ainda era formada por triacilglicerídeos que não são detectados nas condições de análise, e que os poucos picos detectados foram identificados basicamente como hidrocarbonetos. Os espectros FT-IR das reações a 400 °C com catalisadores de Ru são mostrados na Figura 18.

Não há grande diferença na reação realizada com óleo de dendê, e o índice de acidez obtido é um pouco mais baixo que o obtido na reação com Rh, pelos mesmos motivos já argumentados. Pode-se confirmar o teor de compostos oxigenados pelos espectros de infravermelho médio apresentados na Figura 18.

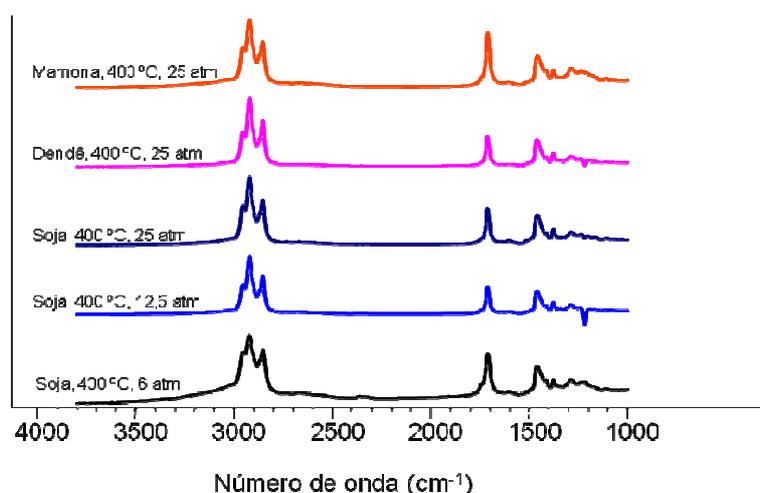


Figura 18: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Ru.

Para confirmar a maior oxofilicidade do Rutênio,^{62, 63, 64} foram feitas reações a 200 °C com os catalisadores de Ru e Rh. Os índices de acidez calculados para os produtos obtidos foram 3,4 e 3,1 $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$, respectivamente, como já mostrado. Tal índice confirma que a reação a esta temperatura ocorreu apenas a hidrogenação das insaturações do óleo. Os espectros de infravermelho obtidos são mostrados na Figura 19.

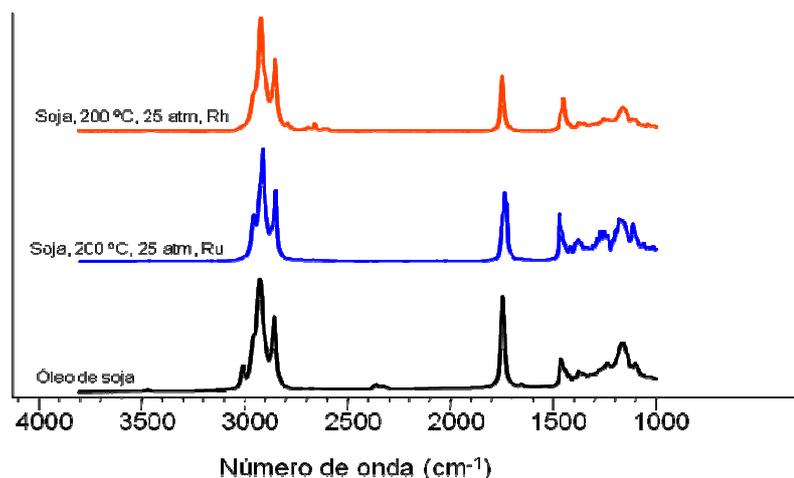


Figura 19: Espectros de infravermelho das reações realizadas a 200 °C com catalisadores magnéticos de Rh e Ru.

Como se vê na análise dos espectros, a banda característica de olefinas em aproximadamente 3000 cm^{-1} é bem nítida para o óleo de soja. Quando comparamos com os produtos obtidos, vemos que a reação realizada com Ru apresenta uma banda um pouco mais intensa que na reação realizada com ródio, onde a banda desaparece. Tal fato é um indício de que, provavelmente, o Rutênio presente no catalisador pode estar interagindo com os oxigênios presentes na estrutura do óleo, tornando-se inativo para a hidrogenação. Tal fato pode ocorrer porque alguns metais preferem interagir com o oxigênio presente em carbonilas, aproximando-se dos orbitais do oxigênio que possuem elétrons livres, devido a efeitos estéreos.⁶²

Na Tabela 6 pode-se ver os resultados obtidos para os índices de acidez das reações realizadas com o catalisador FFSiNH_4Pt .

Tabela 6: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador de Pt.

Óleo	Catalisador (%massa)	T (°C)	$p\text{H}_2$ (atm)	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}_{\text{am}}^{-1}$)
Soja	1	400	25	39,6
Dendê	1	400	25	52,7
Mamona	1	400	25	128,5

Como é visto na Tabela 6, o menor índice de acidez obtido nas reações com FFSiNH_4Pt é para o óleo de soja. Os resultados para todos os óleos são muito próximos aos obtidos com catalisador de Rh, o que mostra uma seletividade semelhante dos dois metais. Os picos identificados nos cromatogramas confirmam

os resultados de índice de acidez encontrados. Os principais compostos encontrados para os produtos obtidos com óleos de soja e dendê são mais uma vez, undecano, pentadecano e docosano. Ao se analisar os espectros de massas dos compostos identificados, percebe-se que são muito parecidos com os de outros alcanos de cadeias de tamanhos semelhantes, e, inclusive, na biblioteca do software utilizado eram apontados outros compostos prováveis. Porém, ao mudar a composição final com hidrocarbonetos tão próximos, as características dos produtos não sofrerão mudanças consideráveis. O cromatograma do hidrocraqueamento de mamona, por sua vez, apresenta uma grande quantidade de compostos oxigenados e confirma o maior índice de acidez da amostra. Pode-se confirmar também pelos espectros de infravermelho apresentados na Figura 20.

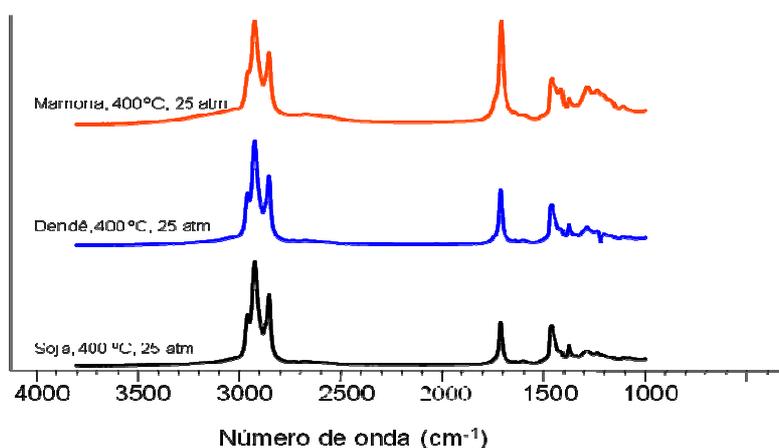


Figura 20: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Pt.

Na figura 20, vê-se o aumento da banda de absorção entre 2500 e 3500 cm^{-1} , indicando a presença de dímeros de ácidos graxos, possivelmente sobrepostos à banda de deformação axial de O-H. Também é nítido o aumento da intensidade da banda em torno de 1711 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C=O. Tais absorbâncias mostram que a HDO do óleo de mamona não foi tão eficaz quanto para os outros óleos estudados.

Na Tabela 7, os resultados para o hidrocraqueamento dos óleos de soja, mamona e dendê com catalisador bimetálico de Rh/Ru são apresentados.

Tabela 7: Índices de acidez das reações realizadas com catalisador bimetálico de Rh/Ru.

Óleo	Catalisador (%massa)	T (°C)	pH ₂ (atm)	IA (mg _{KOH} ·g _{am} ⁻¹)
Soja	1	400	25	30,0
Dendê	1	400	25	33,5
Mamona	1	400	25	98,9

Pela análise dos resultados, nota-se que houve um abaixamento do índice de acidez, quando comparadas às anteriores. Tal fato é mais nítido para o produto de dendê, mostrando que o catalisador bimetálico é bem satisfatório para a hidrodesoxigenação do produto hidrocraqueado. Pela análise cromatográfica, confirma-se que a hidrogenação das duplas ligações também é bastante eficaz. Os compostos com picos mais intensos identificados foram undecano e pentano, mostrando a produção quase que exclusiva de hidrocarbonetos.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 21 mostram as absorções no infravermelho pelos produtos obtidos com o catalisador bimetálico Rh/Ru.

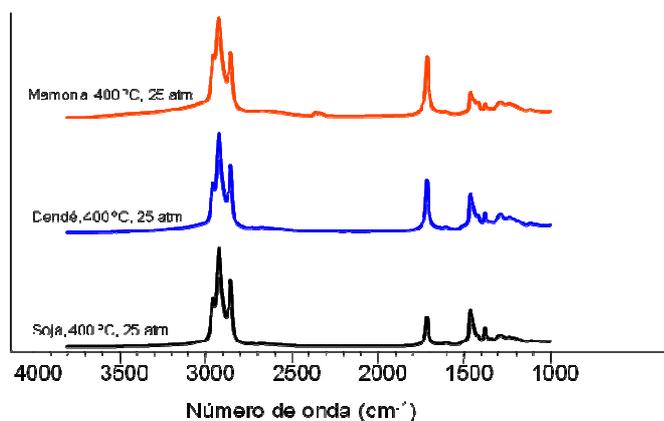


Figura 21: Espectros de Infravermelho dos produtos da reação de hidrocraqueamento com catalisador de Rh/Ru.

Percebe-se que os espectros mostram as absorbâncias esperadas para os produtos de hidrocraqueamento de óleos vegetais. Entre as principais, temos o leve aumento da banda entre 2500 e 3500 cm⁻¹, mostrando a presença de poucos compostos oxigenados; há ainda o estiramento C-H sp³ de hidrocarbonetos em 2957 cm⁻¹; deformação axial O-H e 1711 cm⁻¹; por volta de 2900 cm⁻¹ ve-se ainda as bandas características da deformação axial de C-H.

5.2 Reações com catalisadores suportados em SiO_2 e Al_2O_3

5.2.1 Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores, foram feitas as análises de DRX, determinação da área superficial pelo método BET, determinação de tamanho e volume de poros pelo método BJH, ICP-AES, TG/DTG e FT-IR que serão discutidas a seguir.

5.2.1.1 Espectroscopia de emissão atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

Os resultados das análises de ICP-AES são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de ICP dos catalisadores sintetizados.

Suporte	Metal	% de metal
Al_2O_3	Ru	0,20
Al_2O_3	Rh	0,12
Al_2O_3	Pt	2,05
SiO_2	Ru	0,011
SiO_2	Rh	0,014
SiO_2	Pt	0,056

A análise de ICP-AES mostra a quantidade de metal presente na amostra de catalisador, indicando a eficiência da impregnação durante a síntese. Pelos resultados, percebe-se que os catalisadores suportados em sílica apresentaram resultados inferiores aos de alumina. Realmente, tal fato já era esperado, uma vez que a impregnação de metais em sílica é mais difícil pela menor acidez deste composto, dificultando a interação dos sítios metálicos com o suporte. Como o suporte não sofreu nenhuma alteração química por influência do pH, ou seja, a impregnação se deu em meio neutro, a sílica não foi suficientemente reativa para a promoção de uma melhor impregnação dos metais.

5.2.1.2 Termogravimetria

As figuras 22, 23 e 24 mostram os resultados das análises termogravimétricas dos catalisadores sintetizados, após a redução destes.

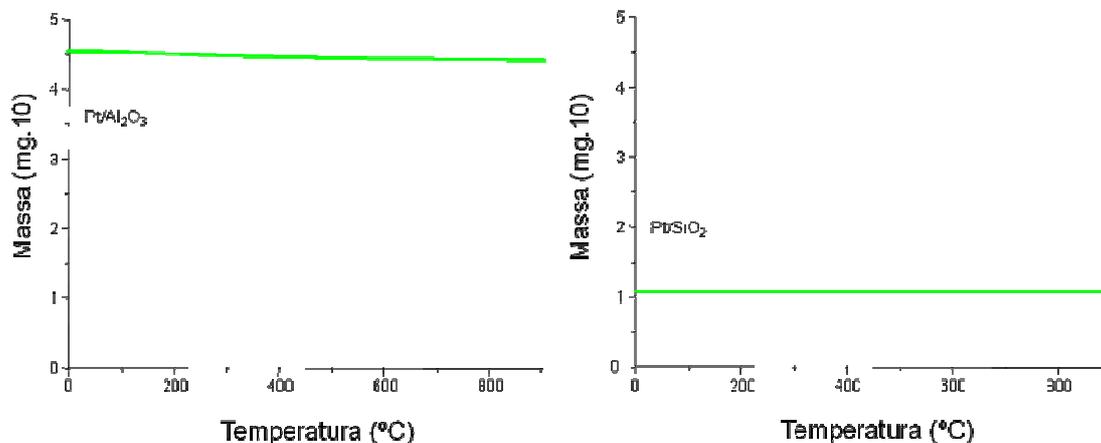


Figura 22: Análise termogravimétrica de catalisadores de Pt.

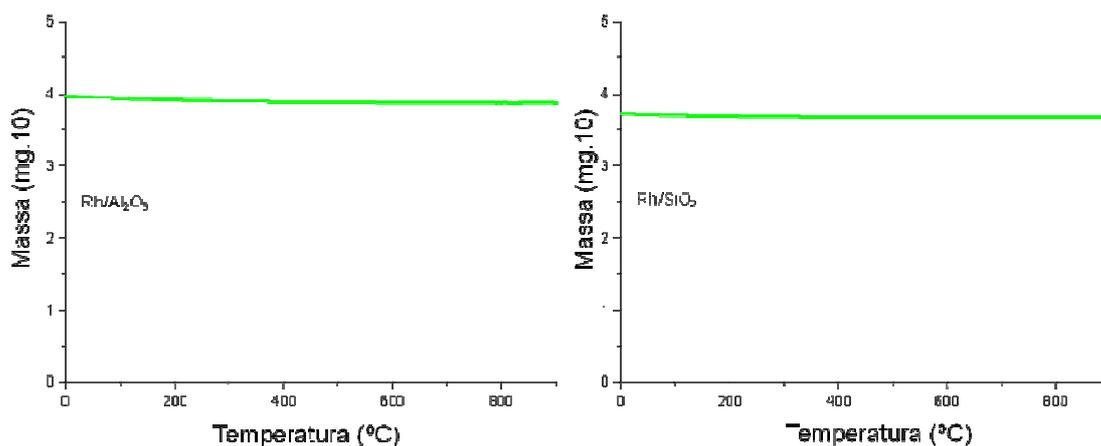


Figura 23: Análise termogravimétrica de catalisadores de Rh.

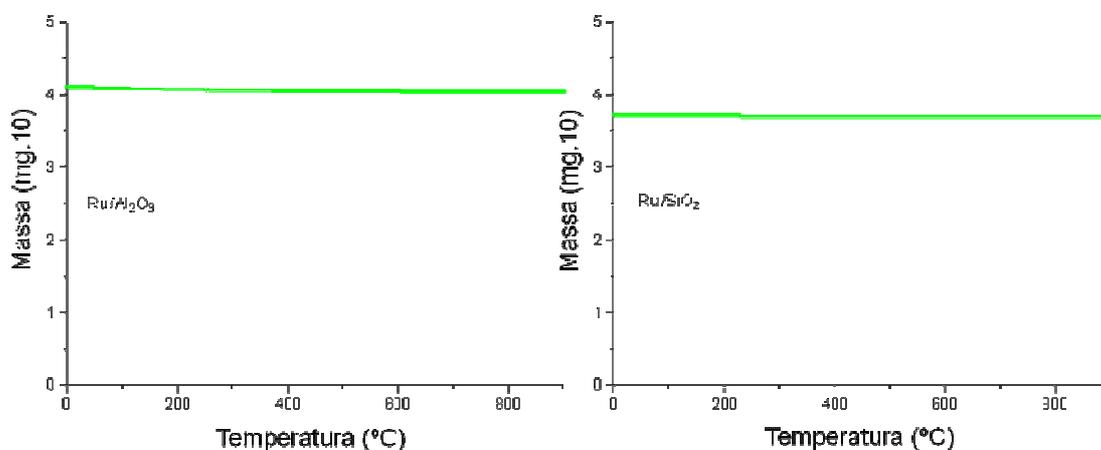


Figura 24: Análise termogravimétrica de catalisadores de Ru

Como se observa nas Figuras 22, 23 e 24, as análises de termogravimetria dos catalisadores estudados mostram que não há perda significativa de massa no material. Pode-se concluir, portanto, que os catalisadores não apresentavam matéria orgânica, água ou outros compostos termicamente instáveis em sua estrutura.

5.2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A Figura 25 mostra os espectros de infravermelho obtidos para os catalisadores de Ru, Rh e Pt suportados em alumina.

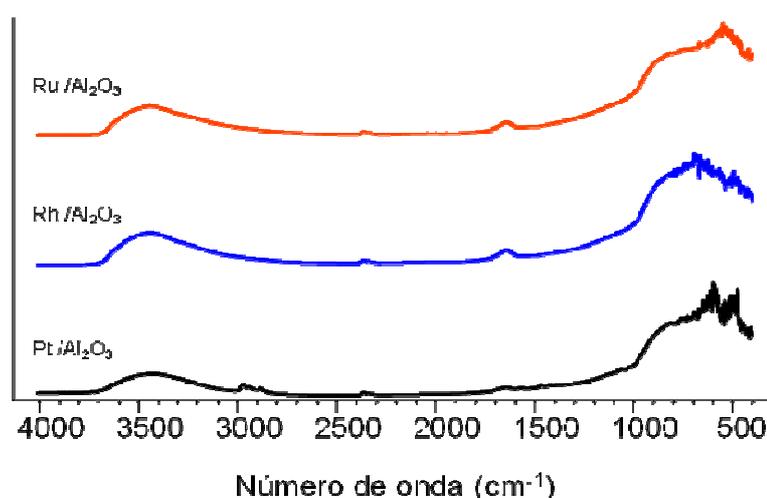


Figura 25: Espectros de infravermelho dos catalisadores suportados em alumina.

Pela análise dos espectros da Figura 25, percebe-se que as bandas características do estiramento O-H aparecem em torno de 3400 cm^{-1} , observa-se ainda em torno de 1550 cm^{-1} o estiramento referente à ligação Al-OH e nos três espectros pode-se observar a presença de bandas em números de onda baixos, entre 750 e 550 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à ligações metal-oxigênio.⁶⁵

A Figura 26 nos mostra os espectros de infravermelho dos catalisadores metálicos suportados em sílica.

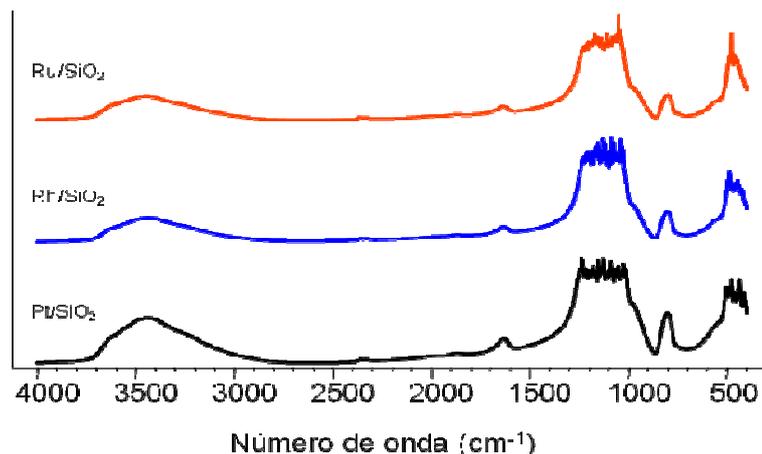


Figura 26: Espectros de infravermelho dos catalisadores suportados em sílica.

Pela análise dos espectros da Figura 26, vê-se que a banda característica de estiramento O-H, em torno de 3400 cm^{-1} , está presente em todos os espectros devido aos grupos hidroxila presentes na superfície da sílica. As bandas presentes entre 1000 e 1300 cm^{-1} correspondem aos estiramentos Si-O e Si-OH; as bandas em 470 e 810 cm^{-1} correspondem à vibração das ligações Si-O-Si.⁶⁶ As bandas estão extrapolados devido à alta concentração de sílica na pastilha analisada.

5.2.1.3 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X obtidos são mostrados na Figura 27.

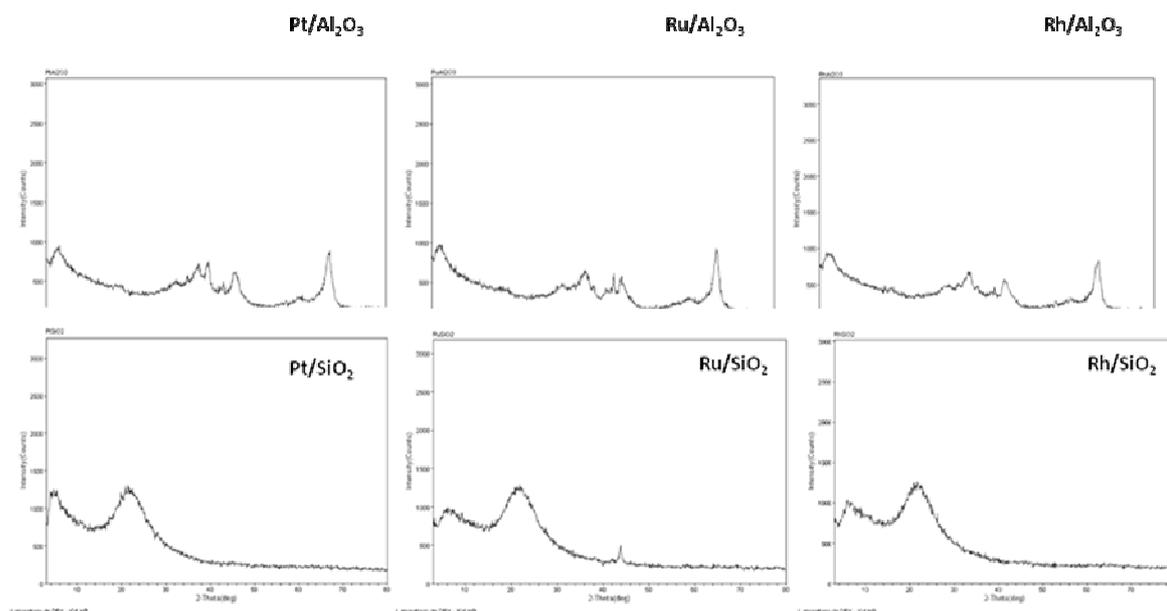


Figura 27: Difractogramas de raios X obtidos dos catalisadores.

Pode-se perceber pela análise dos difratogramas, que os catalisadores de alumina apresentam os picos característicos de alumina, mostrando que não houve mudança na fase cristalina do suporte. As análises de raios X para os catalisadores suportados em sílica não apresentam picos nítidos, indicando que o suporte está na fase amorfa.

5.2.1.4 Área superficial BET e volume de poro BJH

A Figura 28 mostra as isotermas de adsorção de N₂ obtidas pela análise BET dos catalisadores.

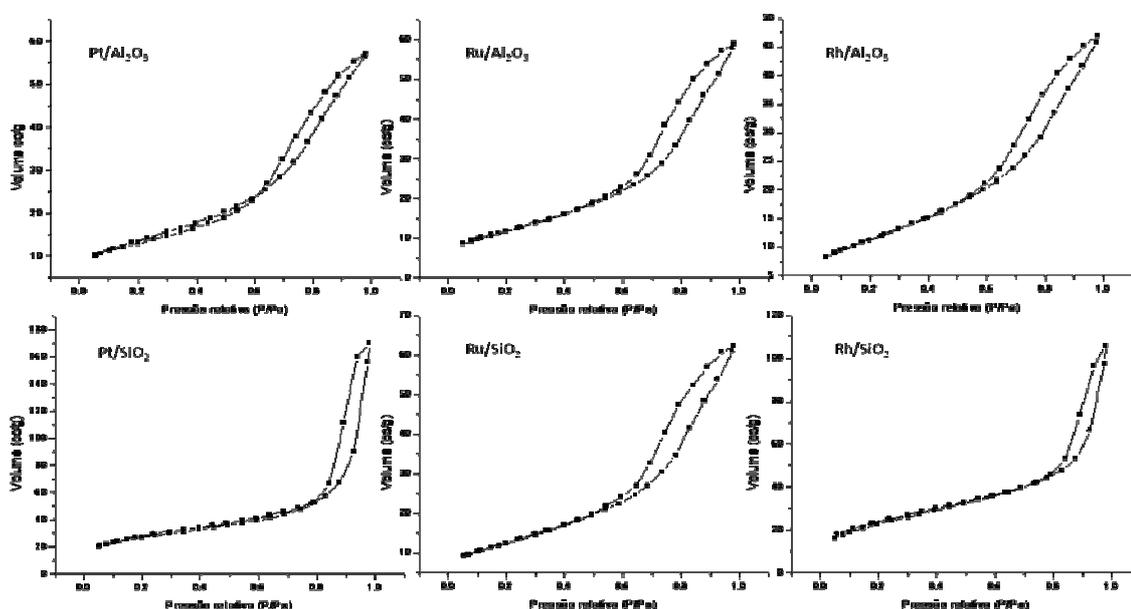


Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores sintetizados.

Observa-se que as curvas características de adsorção/dessorção de N₂ são classificadas como do Tipo IV, segundo a IUPAC⁶⁷. As isotermas deste tipo são características de sólidos mesoporos. Ainda pela análise de adsorção/dessorção de N₂, pelo método BJH foram calculadas as distribuições médias de tamanhos de poros dos catalisadores, conforme mostradas na Figura 29.

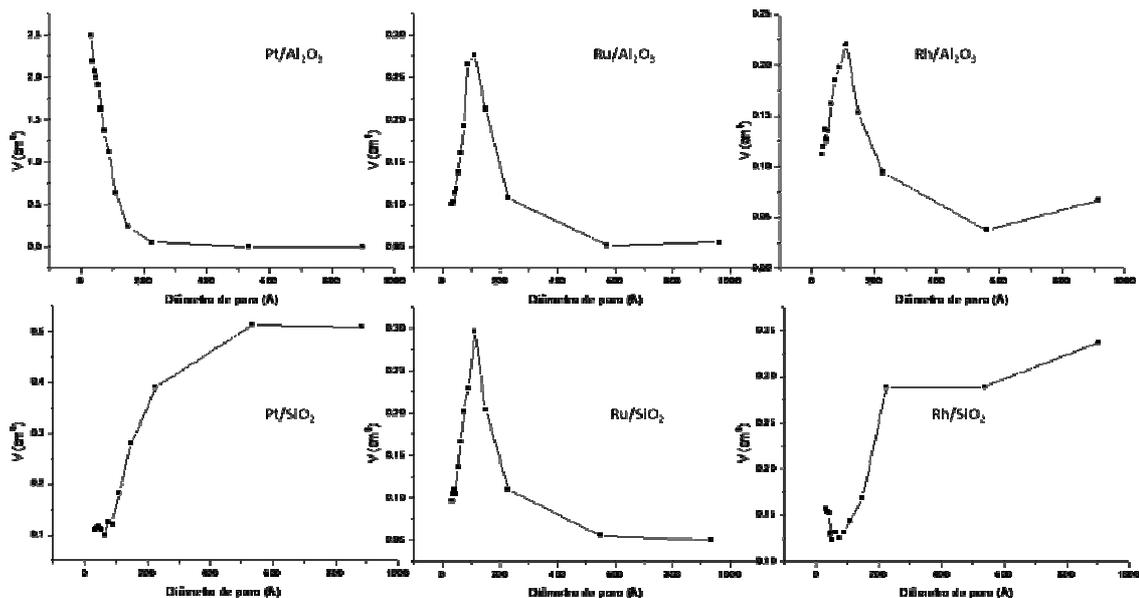


Figura 29: Gráficos de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores obtidos pelo método BJH.

Pela análise dos gráficos da Figura 29, observa-se que os catalisadores são caracterizados como sólidos mesoporosos, onde os catalisadores Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ e Ru/SiO₂ são os que apresentam maior volume de poros, mostrado através dos picos mais acentuados obtidos.

5.2.2 Reações de hidrogenação do óleo de soja

Após a síntese dos catalisadores, foram realizadas reações de hidrogenação das mesmas matérias primas testadas na primeira etapa do trabalho, ou seja, soja, mamona e dendê. As primeiras reações realizadas foram do óleo de soja a 200 °C e 25 atm de H₂. Como já dito, essas reações foram feitas para se avaliar a atividade dos catalisadores na hidrogenação das duplas ligações. Os produtos foram então analisados pelo índice de acidez, infravermelho e RMN ¹³C e ¹H. A Tabela 9 mostra os resultados do índice de acidez para os produtos obtidos com cada um dos catalisadores.

Tabela 9: Índice de acidez dos produtos obtidos a 200 °C.

Catalisador	IA (mg _{KOH} .g _{am} ⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃	2,1
Pt/SiO ₂	2,0
Rh/Al ₂ O ₃	2,5
Rh/SiO ₂	1,3
Ru/Al ₂ O ₃	2,1
Ru/SiO ₂	2,0

Pode-se perceber pela análise da Tabela 9, que os índices de acidez dos produtos obtidos pelas reações a 200 °C são muito próximos ao do óleo de soja refinado. Tal fato comprova que não houve craqueamento das moléculas, e sim uma provável hidrogenação das insaturações presentes no óleo. Os produtos formados eram sólidos à temperatura ambiente, o que mostra mais um indício de que houve a saturação total ou parcial do óleo.

Foram obtidos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN ¹³C e ¹H) dos produtos e do óleo utilizado nas reações. Os espectros são mostrados anexos à tese (Anexo A). Pelas análises de RMN, percebe-se que houve mudanças nos produtos finais em relação ao óleo. Como o óleo de soja se apresenta como uma mistura de ácidos graxos, as análises de RMN são basicamente qualitativas, ou seja, não há como determinar o número exato de hidrogênio e carbono, e sim a variação na proporção de hidrogênios que aparecem em regiões específicas identificadas por diferentes deslocamentos no espectro de RMN. Os espectros RMN ¹H foram normalizados para integração considerando-se a região do deslocamento dos grupos –CH₃ como possuindo 9 hidrogênios. Tal aproximação foi feita baseando-se no fato de que cada molécula de triacilglicerídeo possui 3 grupos –CH₃, presentes nas pontas das cadeias carbônicas dos ácidos graxos formadores deste. Pela análise do RMN ¹H de óleo de soja podemos identificar os picos indicados na Tabela 10 pelos respectivos deslocamentos (δ) e integrais obtidos. Os hidrogênios a que se referem os picos estão em vermelho.

Tabela 10: Dados obtidos pela análise de RMN ¹H de óleo de soja.

δ (ppm)	Integração	Hidrogênio
0,83 – 0,92	9,00	-CH ₃
1,21 – 1,42	55,79	-CH ₂ -
1,54 – 1,71	6,13	-CH ₂ CH ₂ CO-
1,92 – 2,08	10,53	=CH-CH ₂ -
2,25 – 2,37	5,96	-CH ₂ CO-
2,71 – 2,87	3,42	=CH-CH ₂ -CH=
4,08 – 4,21	2,07	-CH-O-
4,25 – 4,37	1,98	-CH-O-
5,17 – 5,46	10,58	-HC=CH-

Pela análise dos dados da Tabela 10, vê-se que os picos presentes no espectro obtido são semelhantes aos apresentados na literatura,⁶⁸ confirmando os acoplamentos esperados. O pico com deslocamento entre 0,83 e 0,92 ppm é o múltiplo referente aos grupos metila da molécula. Os picos presentes entre 1,2 e 2,9 ppm são referentes aos -CH₂- presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos. Os diferentes deslocamentos para estes grupos são causados pela influência dos grupos vizinhos aos carbonos a que os hidrogênios estão ligados. Desta forma, os hidrogênios ligados ao carbono localizado entre dois carbonos olefínicos (provavelmente do ácido linoléico (C18:9,12)) sofrem um maior deslocamento, seguidos pelos hidrogênios ligados ao carbono vizinho à carbonila. Os hidrogênios ligados ao carbono vizinho a uma dupla ligação e ao carbono ligado ao vizinho da carbonila sofrem um menor deslocamento. Os picos com deslocamento entre 4,25 e 4,37 ppm são os hidrogênios pertencentes à molécula de glicerol formadora dos triacilglicerídeos. Finalmente, os hidrogênios que sofrem maior deslocamento são os olefínicos, identificados no espectro entre 5,17 e 5,46 ppm.

No espectro de RMN ¹³C do óleo de soja é possível identificar carbonos presentes na região olefínica, com deslocamento entre 120 e 140 ppm e ainda, carbonos característicos dos grupos -CH₂-, entre 20 e 40 ppm. Não foi realizado aqui um estudo quantitativo pelos espectros obtidos, pois para uma mistura de ácidos graxos que compõem o óleo de soja seriam necessários experimentos e análises

mais complexas, que não são do escopo deste trabalho. Para o objetivo proposto, apenas uma análise qualitativa já é satisfatória.

Após a análise do óleo vegetal, os catalisadores sintetizados foram testados na reação de hidrogenação do mesmo a 200 °C e 25 atm de H₂. A Tabela 11 mostra os dados retirados dos espectros dos produtos obtidos com os diferentes catalisadores.

Tabela 11: Resultados de RMN ¹H para os diferentes catalisadores.

δ (ppm)	Integração					
	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/SiO ₂	Rh/Al ₂ O ₃	Rh/SiO ₂	Ru/Al ₂ O ₃	Ru/SiO ₂
0,83 – 0,92	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
1,21 – 1,42	75,91	54,95	57,94	59,97	60,16	53,90
1,54 – 1,71	6,66	4,41	4,66	6,12	6,03	5,25
1,92 – 2,08	4,24	7,41	6,62	10,05	8,94	9,57
2,25 – 2,37	5,87	4,63	4,84	5,85	5,85	5,34
2,71 – 2,87	-	-	-	2,10	2,29	2,56
4,08 – 4,21	2,06	1,79	1,80	2,10	2,10	2,01
4,25 – 4,37	2,14	1,72	1,69	2,02	2,05	1,99
5,17 – 5,46	3,71	6,38	5,68	9,34	8,68	9,55

Pela análise da Tabela 11 e considerando-se os valores de integração para o óleo vegetal, percebe-se que o melhor catalisador para hidrogenação do óleo de soja foi o Pt/Al₂O₃. Para este catalisador, houve o desaparecimento do pico característico dos hidrogênios entre duas olefinas (2,71-2,87 ppm), além da drástica diminuição nos hidrogênios olefínicos (5,17-5,46 ppm) e aumento do pico característico de –CH₂- (1,21-1,42 ppm). Nos catalisadores Pt/SiO₂ e Rh/Al₂O₃, vê-se que há uma diminuição da integração da região olefínica e o desaparecimento dos hidrogênios do carbono localizado entre duas duplas ligações. Percebe-se ainda que há uma diminuição dos hidrogênios do carbono ligado a uma dupla ligação (1,92-2,08 ppm). Os dados podem ser comprovados pela redução no número de carbonos olefínicos observados nos espectros de RMN ¹³C.

Como se vê na Tabela 11, os outros três catalisadores não apresentaram atividade na hidrogenação do óleo de soja, e os espectros apresentam-se muito semelhantes uns aos outros. O catalisador de Rh/SiO₂ apresentou uma impregnação

do metal no suporte muito baixa, como pôde ser visto nos resultados de ICP para os catalisadores. Esta baixa impregnação leva a uma alta dispersão, podendo não ter sido suficiente para que o a superfície metálica catalisasse a reação dos hidrogênios com as duplas ligações. Como esperado, os catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/SiO₂ não foram ativos para a reação, uma vez que a alta oxofilicidade do rutênio leva a uma preferência deste na interação com os oxigênios presentes na estrutura do óleo vegetal, desativando-o para hidrogenação de duplas ligações.

A Figura 30 mostra os espectros de infravermelho dos produtos obtidos nas reações de hidrogenação.

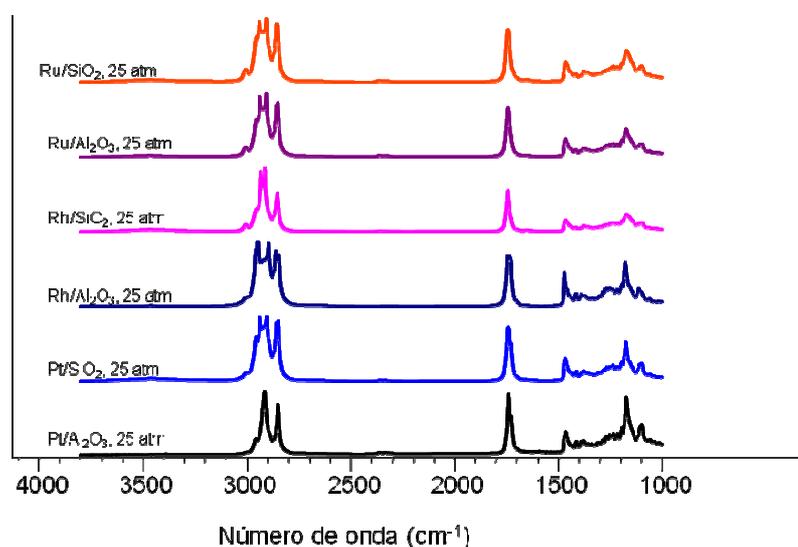


Figura 30: Espectros de infravermelho dos produtos de hidrogenação a 200 °C.

Analisando-se os espectros da Figura 30, confirmam-se as análises de RMN ¹H, onde a presença da banda característica de olefinas, em torno de 3000 cm⁻¹, aparece com maior intensidade nos produtos obtidos com os catalisadores com menor atividade na hidrogenação. Baseado nas integrações obtidas nos espectros de RMN ¹H, referentes à banda de olefinas (5,17-5,46 ppm), pode-se construir um gráfico para comparação da atividade de hidrogenação dos catalisadores, como mostrado na Figura 31.

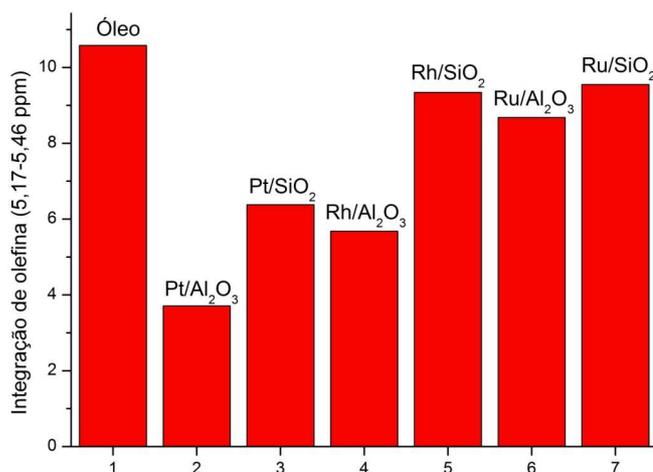


Figura 31: Atividade de hidrogenação dos catalisadores baseado na integração de olefinas no espectro de RMN ¹H.

Pela análise do gráfico, vê-se que os catalisadores de rutênio e ródio suportado em sílica, praticamente não têm atividade na hidrogenação do óleo de soja, onde o número de hidrogênios olefínicos se aproxima muito. O melhor catalisador para a hidrogenação foi, portanto o Pt/Al₂O₃.

4.2.3 Reações de hidrocraqueamento de óleos vegetais

Após o teste dos catalisadores na reação de hidrogenação do óleo de soja, foram realizadas as reações de hidrocraqueamento dos óleos de soja, dendê e mamona. Foram feitas reações para o estudo da influência da pressão de H₂ no meio reacional e da atividade dos catalisadores para cada óleo estudado.

A Tabela 12 mostra os resultados de índice de acidez dos produtos das reações com óleo de soja a diferentes pressões.

Tabela 12: Índice de acidez dos produtos de óleo de soja obtidos a diferentes pressões e 400 °C.

Catalisador	pH₂ (atm)	IA (mg_{KOH}.g_{am}⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃	12,5	46,8
Pt/Al ₂ O ₃	25	36,7
Pt/Al ₂ O ₃	50	38,7
Pt/SiO ₂	12,5	61,2
Pt/SiO ₂	25	61,0
Pt/SiO ₂	50	42,3
Rh/Al ₂ O ₃	12,5	63,5
Rh/Al ₂ O ₃	25	59,1
Rh/Al ₂ O ₃	50	44,3
Rh/SiO ₂	12,5	57,2
Rh/SiO ₂	25	59,9
Rh/SiO ₂	50	38,7
Ru/Al ₂ O ₃	12,5	71,6
Ru/Al ₂ O ₃	25	47,0
Ru/Al ₂ O ₃	50	38,4
Ru/SiO ₂	12,5	68,9
Ru/SiO ₂	25	57,7
Ru/SiO ₂	50	50,4

Pela análise da Tabela 12, nota-se que todos os catalisadores apresentaram atividade na hidrodessoxigenação dos produtos de hidrocrackeamento do óleo de soja. A Figura 32 mostra gráficos comparativos dos resultados para cada metal no diferentes suportes.

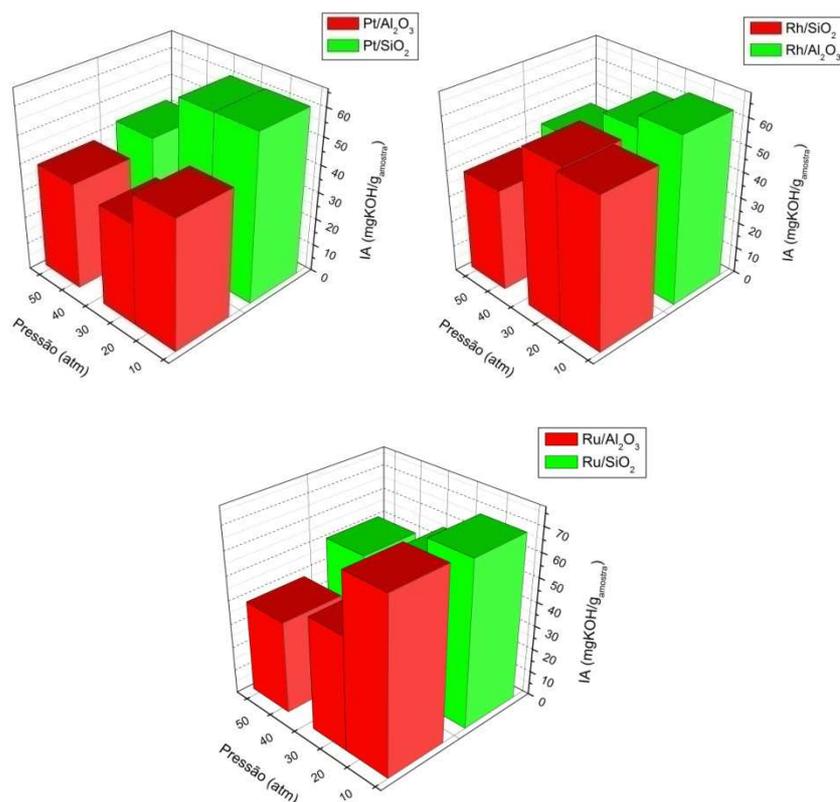


Figura 32: Gráficos comparativos da redução do índice de acidez dos produtos obtidos com os diferentes catalisadores.

Quando se observa a Tabela 12 e os gráficos da Figura 32, é nítido que à pressão de 50 atm de H₂ o índice de acidez é reduzido nas reações utilizando todos os catalisadores. Nas reações com catalisadores de platina, observa-se que o suporte influencia os resultados, uma vez que o catalisador suportado em alumina apresentou uma maior atividade na desoxigenação dos produtos. A soma de vários fatores pode levar a tais resultados. O primeiro se deve à maior impregnação constatada no catalisador Pt/Al₂O₃. Com mais sítios metálicos, o catalisador apresenta uma maior capacidade de promover a redução das moléculas formadas durante a reação. Um segundo fator relevante é a maior acidez da alumina. Como o alumínio é um ácido de Lewis mais forte, o catalisador interage mais facilmente com os orbitais que contem elétrons livres do oxigênio, promovendo um deslocamento da densidade eletrônica da dupla ligação e facilitando a redução. O terceiro fator a ser levado em consideração é que a altas temperaturas, os grupos –OH presentes na sílica sofrem uma modificação, formando ligações siloxanos estáveis e não reativos. De fato, os processos de hidrotreatamento do petróleo utilizam muito comumente

catalisadores suportados em alumina, pois a atividade destes é maior a altas temperaturas.⁵⁶

Os resultados para os catalisadores de Ródio mostram que a 50 atm de H₂ houve uma maior diminuição do índice de acidez com ambos os suportes, evidenciando o fato de a pressão influenciar na reação. Provavelmente, a adsorção de H₂ na superfície metálica é maior, levando à hidrogenação mais eficiente dos produtos. À pressões de 12,5 e 25 atm, não houve uma diferença significativa na redução de compostos oxigenados, possivelmente devido à adsorção de Hidrogênio na superfície catalítica, onde à essas pressões não há significativa diferença. Realmente, as reações realizadas com catalisador magnético de ródio também apresentaram resultados muito próximos entre si considerando-se as mesmas pressões de H₂.

Ao contrário dos catalisadores de ródio, os catalisadores impregnados com rutênio apresentaram resultados próximos para as pressões de 25 e 50 atm de H₂. Realmente, vê-se que a 25 atm, o índice de acidez tem um valor bem satisfatório, indicando uma desoxigenação eficiente dos produtos. Tal fato pode ser explicado pelo oxifilicidade do rutênio, característica que pode levar a uma maior facilidade na remoção dos átomos de oxigênio dos produtos, requerendo desta forma, menor quantidade de H₂ no meio reacional.

As Figuras 33, 34 e 35 mostram os espectros de infravermelho obtidos para os produtos com os diferentes catalisadores.

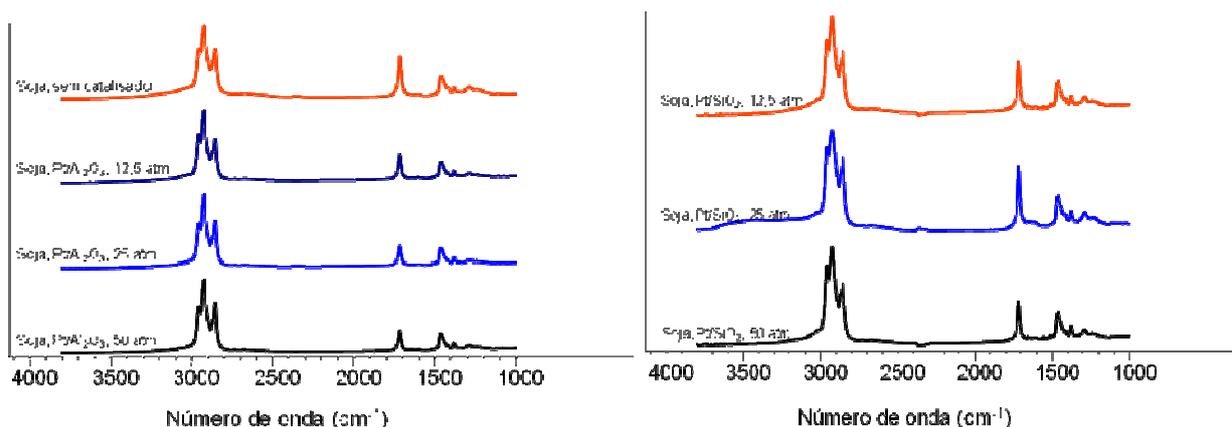


Figura 33: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Pt a 400 °C.

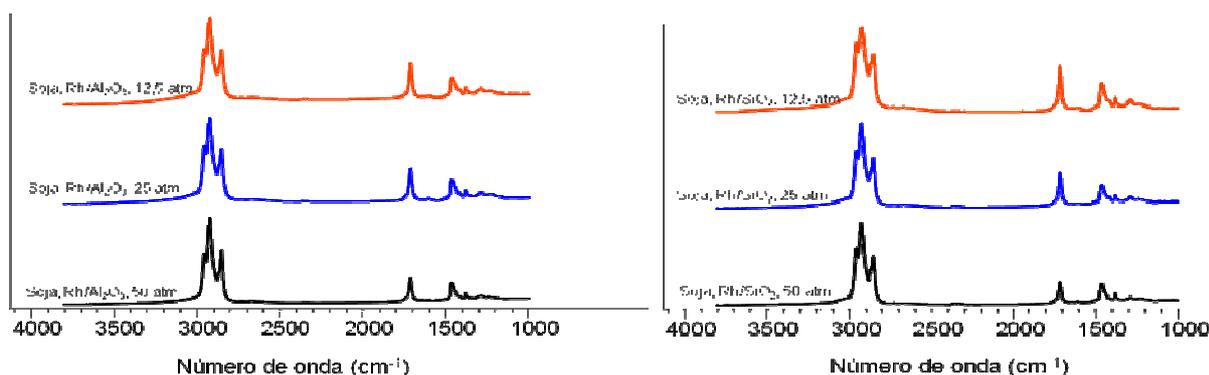


Figura 34: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Rh a 400 °C.

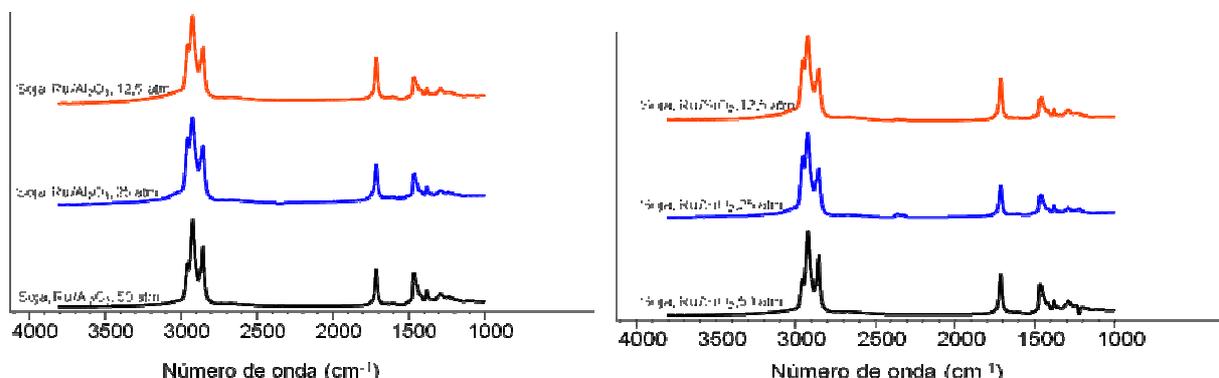


Figura 35: Espectros de Infravermelho dos produtos obtidos com catalisadores de Ru a 400 °C.

Pela análise dos espectros, percebe-se que todos apresentam um mesmo perfil, com as bandas características dos produtos. É possível confirmar o maior índice de compostos oxigenados nos produtos das reações realizadas a 12,5 atm de H_2 , principalmente pelo aumento da banda larga característica entre 2500 e 3500 cm^{-1} , que corresponde à dimerização dos ácidos carboxílicos, $C-O-H \cdots O=C$. Pode-se ver também, que a banda correspondente à deformação axial $C=O$, com absorvância em torno de 1711 cm^{-1} , possui uma maior intensidade nos espectros referentes à estas reações. Porém, quando comparados com espectro da reação sem catalisador, torna-se claro que houve uma redução do teor de compostos oxigenados nos produtos catalisados por metais.

Pode-se perceber em todos os espectros, os picos referentes aos produtos esperados na reação de hidrocrackeamento. Além dos já citados, pode-se identificar ainda em 2957 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento $C-H sp^3$.

Vê-se que existem diferenças nos valores de índices de acidez dos produtos das reações realizadas com diferentes metais e que com Platina são as que apresentam melhores resultados. Além das características catalíticas de cada metal, a atividade deste na hidrodessoxigenação está intimamente ligada com a taxa de impregnação atingida no preparo dos catalisadores. Exatamente por este motivo, quando se compara o percentual de impregnação de cada um dos metais nos suportes, percebe-se que os melhores resultados foram para a platina, levando, conseqüentemente, a uma maior atividade catalítica de Pt/Al_2O_3 e Pt/SiO_2 . Uma maior impregnação leva a um aumento dos sítios catalíticos, onde as moléculas de H_2 poderão ser ligadas para promoverem as reações de redução.

As Figuras 36, 37 e 38 mostram os cromatogramas obtidos para cada reação.

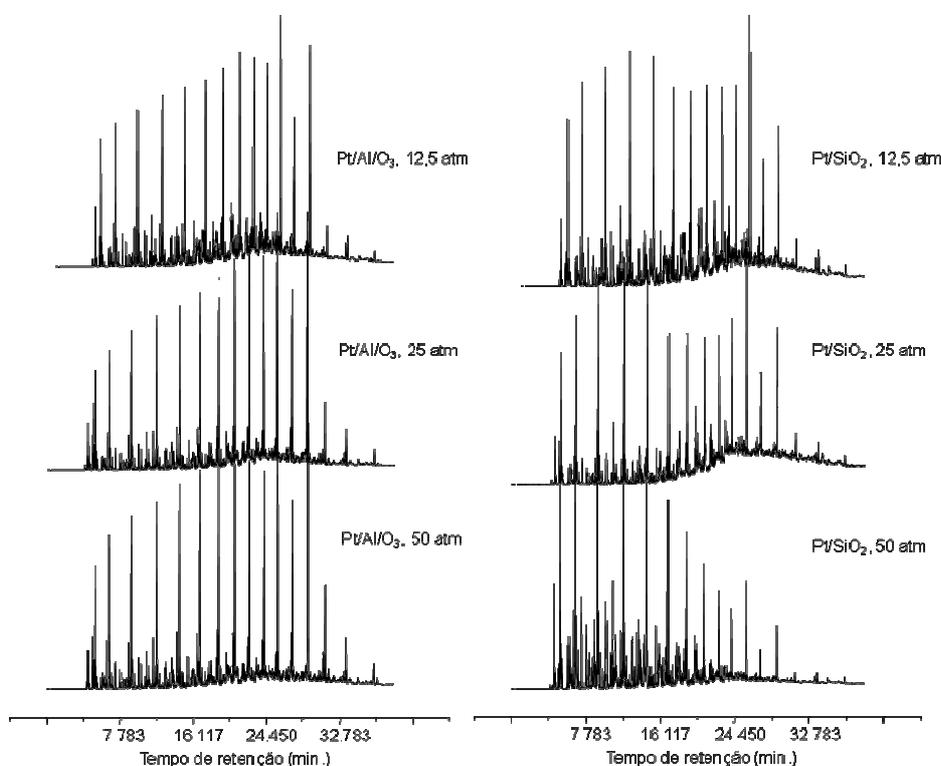


Figura 36: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Pt a 400 °C.

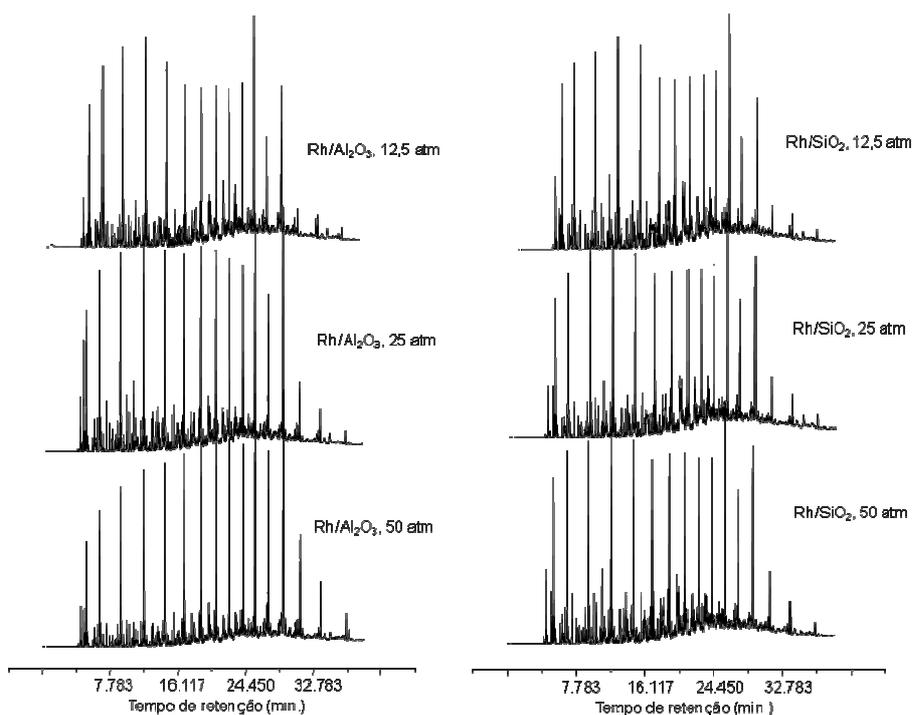


Figura 37: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Rh a 400 °C.

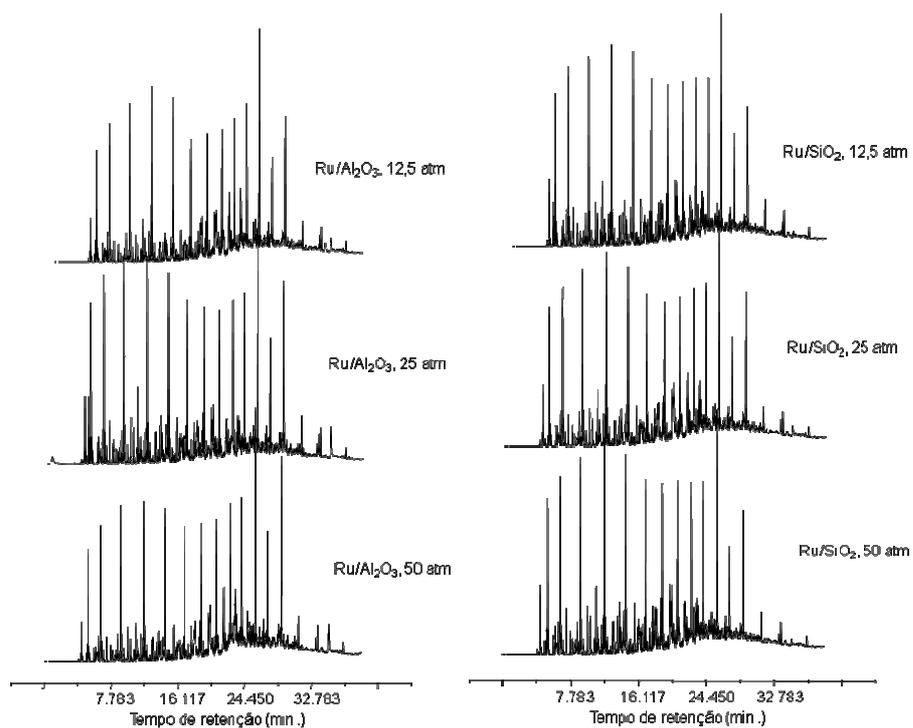


Figura 38: Cromatogramas obtidos para os produtos das reações com óleo de soja e catalisadores de Ru a 400 °C.

Pelos cromatogramas obtidos, observa-se que todos os produtos são compostos basicamente de hidrocarbonetos, identificados pelos picos de maior intensidade. Os hidrocarbonetos são desde o pentano até C₂₂. Os hidrocarbonetos de cadeia maior que as cadeias carbônicas que compõem os ácidos graxos do óleo de soja formam-se via radicalar, pela junção de duas cadeias menores. A altas temperaturas, é de se esperar que muitos radicais se formem no sistema reacional e reajam entre si para formarem compostos poliméricos.⁶⁹ Os produtos obtidos a diferentes pressões, possuem composição bem parecida, sendo formados predominantemente por hidrocarbonetos. Os picos de menor intensidade são identificados como compostos oxigenados, alcenos, aromáticos, entre outros. Vê-se que a distribuição de hidrocarbonetos formados é bem homogênea, com picos de intensidade próxima para estes. Podemos ver essa tendência, ao se comparar os cromatogramas com o obtido para o produto de craqueamento térmico, mostrado na Figura 39.

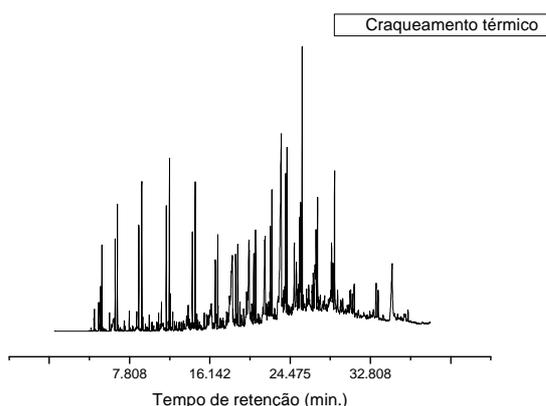


Figura 39: Cromatograma obtido para os produtos de craqueamento térmico sem catalisador a 400 °C.

Como se vê na Figura 39, os produtos do craqueamento térmico são mais heterogêneos, com picos distribuídos durante todo o tempo de corrida, não apresentando o padrão de hidrocarbonetos. De fato, os picos são identificados como uma grande mistura de compostos oxigenados, hidrocarbonetos de cadeia aberta e fechada, compostos aromáticos, etc. Portanto, pela análise de cromatografia gasosa, confirma-se que a diminuição do índice de acidez dos produtos foi realmente provocada pela atividade que os catalisadores apresentaram na desoxigenação.

Além do estudo do efeito da pressão para os diferentes catalisadores, todos foram testados nas reações com os óleos de soja, dendê e mamona. Os óleos foram

escolhidos devido às suas diferenças na composição. Desta forma, o óleo de soja apresenta muitas insaturações, podendo possivelmente reagir mais, devido à maior estabilidade dos radicais formados. O óleo de dendê possui cadeias saturadas e o óleo de mamona possui uma hidroxila ligada em sua cadeia carbônica, o que pode aumentar o índice de acidez das reações realizadas com esta matéria prima.

A Tabela 13 mostra os resultados de índice de acidez para os diferentes óleos estudados.

Tabela 13: Índices de acidez dos produtos obtidos com diferentes óleos, 400 °C, 25 atm de H₂.

Óleo	Catalisador	IA (mg _{KOH} .g _{am} ⁻¹)
Soja	Pt/Al ₂ O ₃	36,7
	Pt/SiO ₂	61,0
	Rh/Al ₂ O ₃	59,1
	Rh/SiO ₂	59,9
	Ru/Al ₂ O ₃	47,0
	Ru/SiO ₂	57,7
Dendê	Pt/Al ₂ O ₃	59,7
	Pt/SiO ₂	72,1
	Rh/Al ₂ O ₃	73,6
	Rh/SiO ₂	75,6
	Ru/Al ₂ O ₃	50,6
	Ru/SiO ₂	65,3
Mamona	Pt/Al ₂ O ₃	57,7
	Pt/SiO ₂	74,0
	Rh/Al ₂ O ₃	72,0
	Rh/SiO ₂	78,5
	Ru/Al ₂ O ₃	81,7
	Ru/SiO ₂	86,6

Pela análise da Tabela 13, observa-se que todos os produtos sofreram um abaixamento do índice de acidez, e mais uma vez, o catalisador de Pt/Al₂O₃ foi o que apresentou maior atividade. Possivelmente, esse fato se deve à maior

impregnação do metal no suporte. A Figura 40 mostra gráficos comparativos dos índices de acidez da Tabela 13.

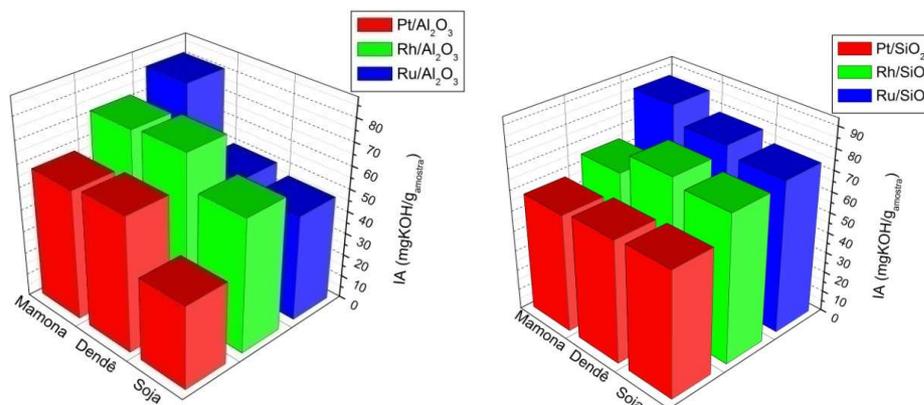


Figura 40: Gráficos comparativos da redução do índice de acidez dos produtos obtidos com os diferentes catalisadores e óleos.

Os gráficos demonstram que os maiores índices de acidez são para o óleo de mamona e catalisadores de rutênio. Possivelmente, o rutênio se liga mais facilmente à carboxila, com maior densidade eletrônica, do que às hidroxilas presentes no ácido ricinoléico que compõe o óleo de mamona. Como a impregnação do metal foi muito baixa, os sítios ativos do catalisador podem não ter sido suficientes para uma maior desoxigenação do produto. Como já dito, os melhores resultados foram obtidos com catalisador de platina suportada em alumina, devido à maior impregnação deste. Os outros resultados foram muito próximos, mostrando uma atividade satisfatória dos catalisadores na reação de hidrodessoxigenação. Os resultados são confirmados por espectroscopia de infravermelho, mostrados na Figura 41.

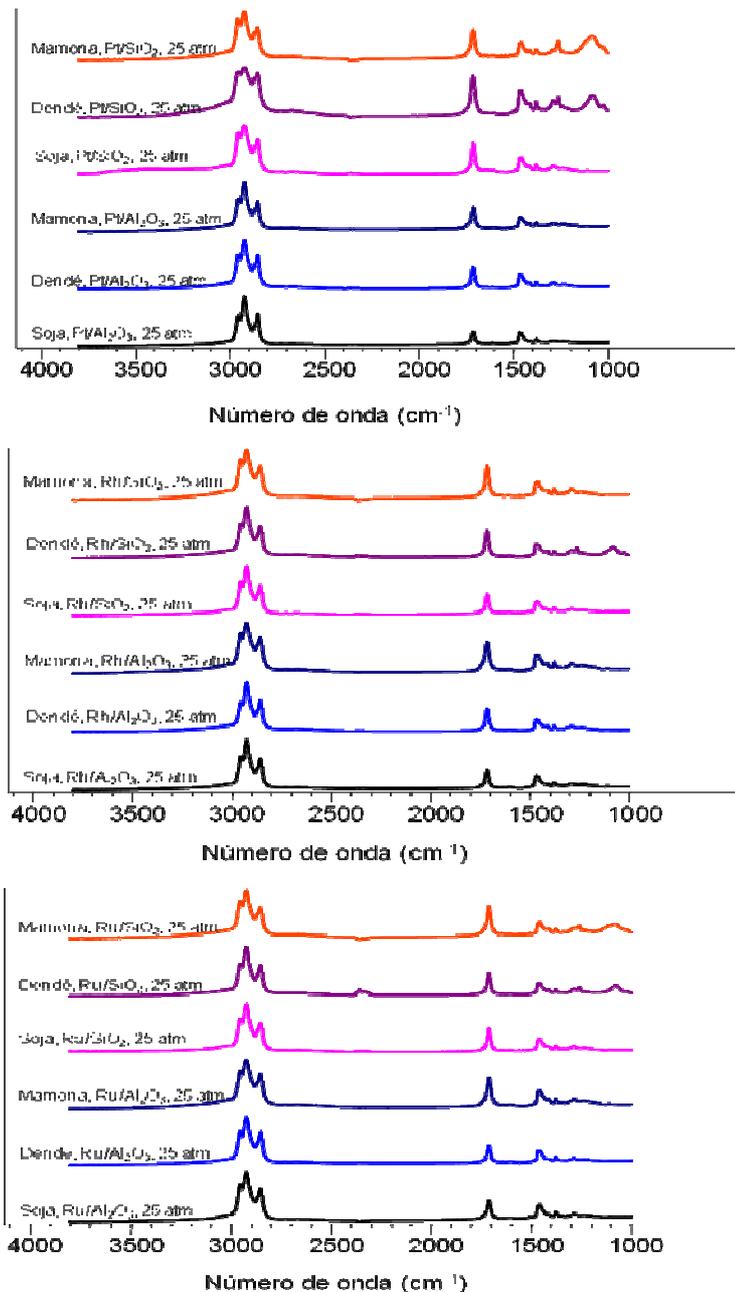


Figura 41: Espectros de infravermelho dos produtos obtidos com diferentes óleos e catalisadores, 400 °C, 25 atm de H₂.

Pela análise dos espectros da Figura 41, vê-se que os resultados do índice de acidez são confirmados observando-se o aumento da banda larga de absorção entre 2500 e 3500 cm⁻¹, que corresponde à dimerização dos ácidos carboxílicos, C-O-H...O=C. Podemos ver também, as diferentes intensidades na banda correspondente à deformação axial C=O, com absorbância em torno de 1711 cm⁻¹. Percebe-se em todos os espectros os picos referentes aos produtos esperados na reação de

hidrocraqueamento. Além dos já citados, pode-se identificar ainda em 2957 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento C-H sp^3 .

Pode-se avaliar a formação de hidrocarbonetos nos produtos finais das reações com óleo de dendê e mamona pela análise dos cromatogramas obtidos, mostrados nas Figuras 42 e 43. Os cromatogramas para os produtos com óleo de soja já foram apresentados anteriormente.

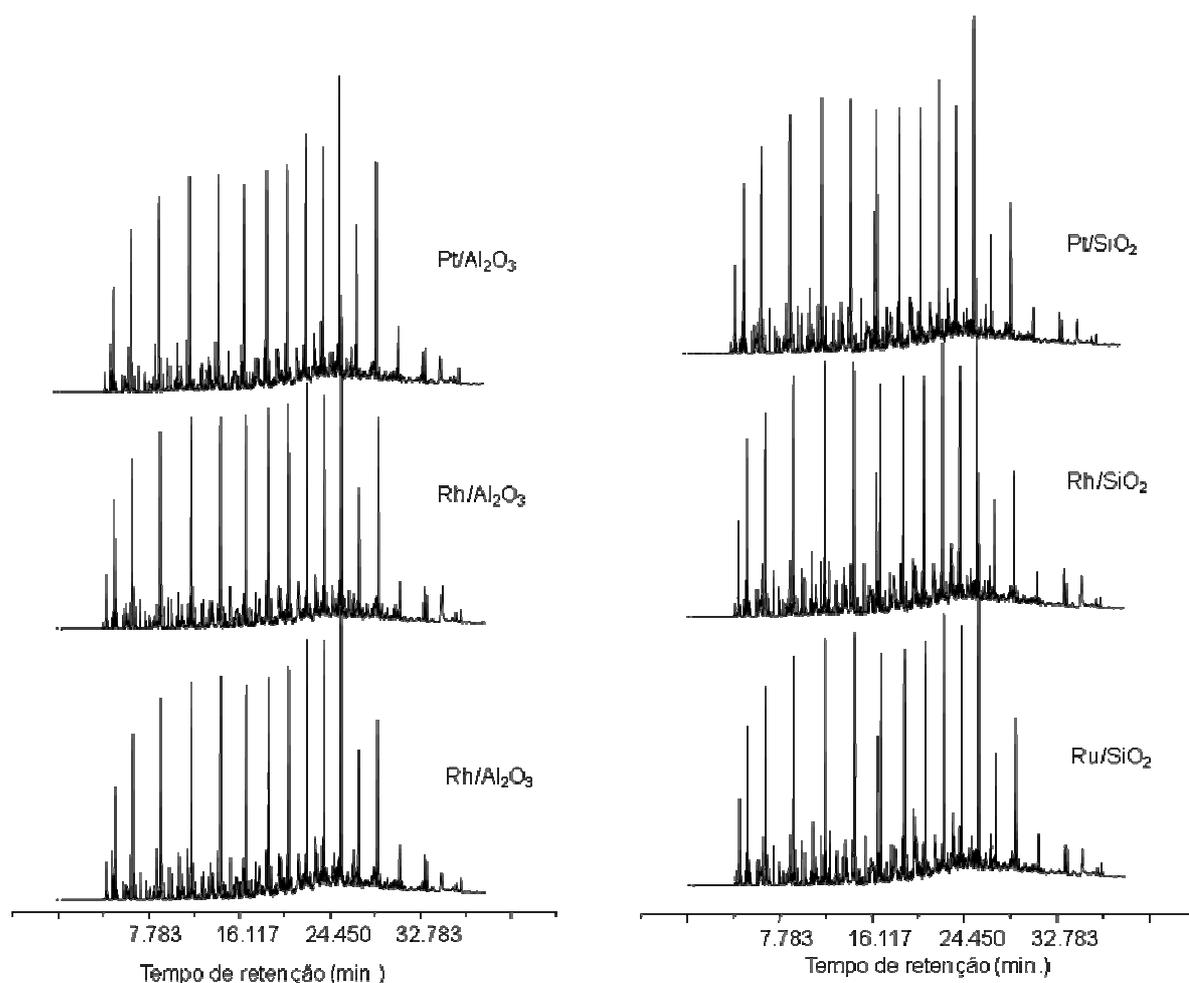


Figura 42: Cromatogramas obtidos para as reações de óleo de dendê com diferentes catalisadores, 400 °C, 25 atm de H₂.

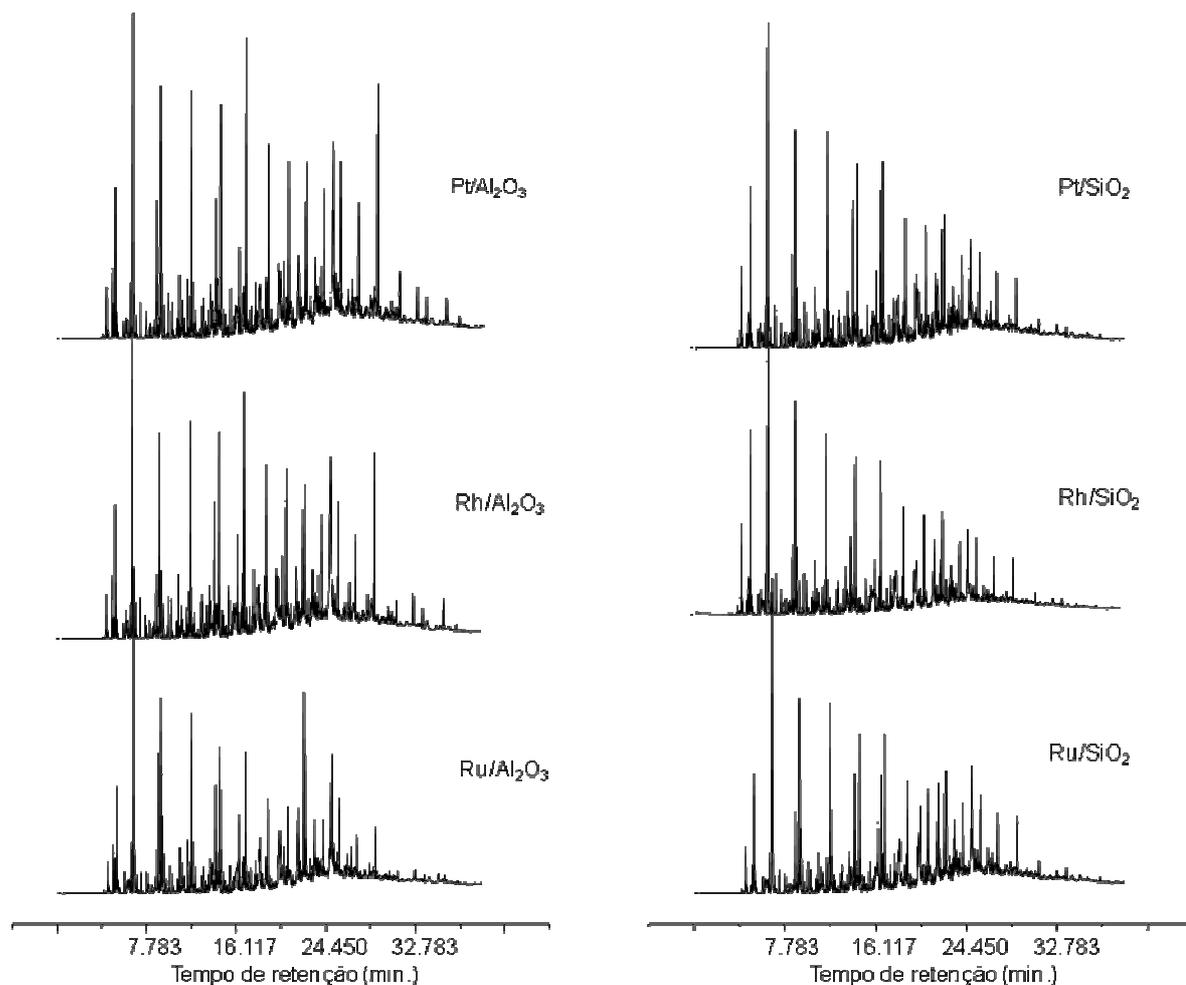


Figura 43: Cromatogramas obtidos para as reações de óleo de mamona com diferentes catalisadores, 400 °C, 25 atm de H₂.

Observa-se pela análise de CG-MS, vê-se que o produto obtido a partir de óleo de dendê com os diferentes catalisadores segue um padrão de picos de hidrocarbonetos saturados, confirmando a atividade catalítica destes na hidrodessoxigenação dos produtos. Para o óleo de mamona, vê-se que existem picos com tempos de retenção de hidrocarbonetos, porém, com o uso de todos os catalisadores, o pico referente ao hexano (C₆H₁₄) é o mais intenso. Ao se analisar a cadeia carbônica do ácido ricinoléico, constata-se que esta possui 18 carbonos, com uma insaturação no carbono 9 e um grupo hidroxila ligado ao carbono 12 (C₁₈:1(n9):OH(n12)). Possivelmente, quando a reação de desoxigenação ocorre, com o grupo hidroxila sendo reduzido, uma quebra da ligação C-C ocorre via radicalar. Esta quebra vai gerar então, majoritariamente, moléculas de hexano que equivalem aos 6 carbonos terminais da estrutura do ácido graxo. Mesmo com uma maior

composição de compostos oxigenados, os catalisadores se mostraram eficientes na reação com óleo de mamona, fato provado pela redução de índice de acidez dos produtos.

Para verificar uma possibilidade de substituição do óleo diesel fóssil pelos produtos obtidos pelo hidrocraqueamento de óleos e gorduras, pode-se fazer uma análise comparativa dos produtos obtidos com diferentes óleos, em condições padrão aqui estabelecidas, através da análise de CG-MS, como mostra a Figura 44.

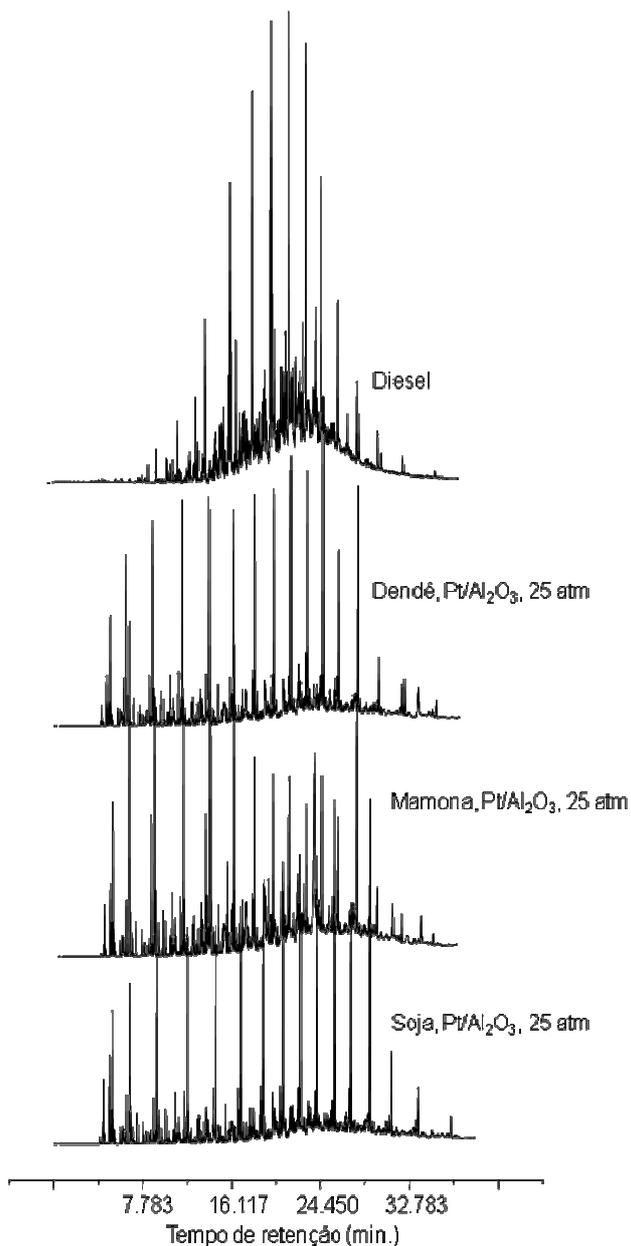


Figura 44: Cromatogramas comparativos entre diesel de petróleo e produtos de hidrocraqueamento de diferentes óleos.

Os cromatogramas mostram um perfil bem semelhante das análises de diesel fóssil e dos produtos de hidrocraqueamento. Os principais picos do diesel coincidem com os picos dos produtos das reações, mostrando uma semelhança na composição do combustível fóssil e do biocombustível produzido a partir de diferentes fontes oleaginosas. A principal diferença está no fato de que as reações de hidrocraqueamento de óleos e gorduras produz, além dos hidrocarbonetos análogos aos do diesel, hidrocarbonetos de cadeia menor, o que pode ser resolvido por uma posterior destilação dos produtos.

6. Conclusões

Com os resultados aqui apresentados, pode-se concluir que os metais estudados são ativos para a reação de hidrocraqueamento de óleos vegetais, mostrando que a produção de hidrocarbonetos a partir de biomassa é possível, sendo um promissor sucedâneo ao diesel fóssil.

Na primeira etapa do trabalho, onde se investigou a atividade dos metais estudados na reação de desoxigenação e conseqüente diminuição da acidez dos produtos finais, deve-se destacar que os melhores resultados foram encontrados quando o rutênio ou o catalisador bimetálico de ródio e rutênio foram utilizados. As reações indicam também que são necessárias temperaturas de 400 °C para que ocorra a reação, mesmo na presença de hidrogênio e catalisadores de metais nobres, uma vez que a baixas temperaturas ocorre somente a hidrogenação de duplas ligações.

Na segunda etapa do trabalho, os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação utilizando os sais metálicos em suportes de sílica e alumina e caracterizados por vários métodos como: difração de raios X, análise termogravimétrica, determinação da área superficial pelo método BET e volume de poro pelo método BJH, determinação da composição química por ICP-AES e FT-IR.

As reações de hidrogenação do óleo de soja, feitas para se testar as atividades dos catalisadores na redução de ligações duplas, mostraram resultados satisfatórios para os catalisadores de platina e ródio. Tal fato confirmou a maior afinidade do rutênio por átomos de oxigênio, pois os sítios ácidos dos catalisadores deste metal dão preferência por uma interação com os orbitais do oxigênio, impedindo a reação de redução de olefinas.

Com os catalisadores foram feitas reações de hidrocraqueamento de óleos de soja, mamona e dendê para se estudar a influência da pressão, do suporte e da composição do óleo na caracterização do produto final. Os resultados obtidos para todas as reações realizadas foram bem satisfatórios, sendo que o catalisador de Pt/Al₂O₃ foi o que apresentou maior atividade, possivelmente, pela maior impregnação do metal no suporte.

Quando foi avaliada a influência da pressão de H₂ na reação, observou-se que pressões maiores levam à formação de produtos menos ácidos, comprovando

que a altas pressões, mais hidrogênio fica disponível nos sítios reativos do catalisador, aumentando a atividade deste. Quanto ao suporte, viu-se que suporte mais ácidos tornam a desoxigenação mais fácil, devido à maior facilidade de interação entre receptores de elétrons e os orbitais com elétrons livres do oxigênio. Além da maior acidez, a alumina se apresenta como um melhor suporte devido à capacidade da sílica de formar siloxanos a altas temperaturas, tornando-se inerte.

A composição dos óleos e gorduras influencia a formação dos produtos finais no sentido de que irá determinar em que regiões das moléculas irão ocorrer as reações. O grau de insaturação dos ácidos graxos não apresenta muita influência, uma vez que a altas temperaturas, radicais são formados com facilidade, tornando o sistema como um todo bastante reativo. Porém, quando há grupos funcionais ligados na cadeia carbônica dos triacilglicerídeos, promove-se uma preferência na quebra da cadeia, nos carbonos a que estão ligados aos grupos funcionais. Tal fato foi verificado pela análise dos produtos obtidos com óleo de mamona, que foram formados de hidrocarbonetos mais leves, principalmente hexano, devido exatamente à hidroxila ligada ao carbono 12 de uma molécula C₁₈.

Por fim, verificou-se que o biocombustível produzido a partir de matérias oleaginosas pode ser um substituto ao diesel fóssil, pois a composição final de ambos é bem próxima quando se refere ao teor de hidrocarbonetos de ambos.

Referências Bibliográficas

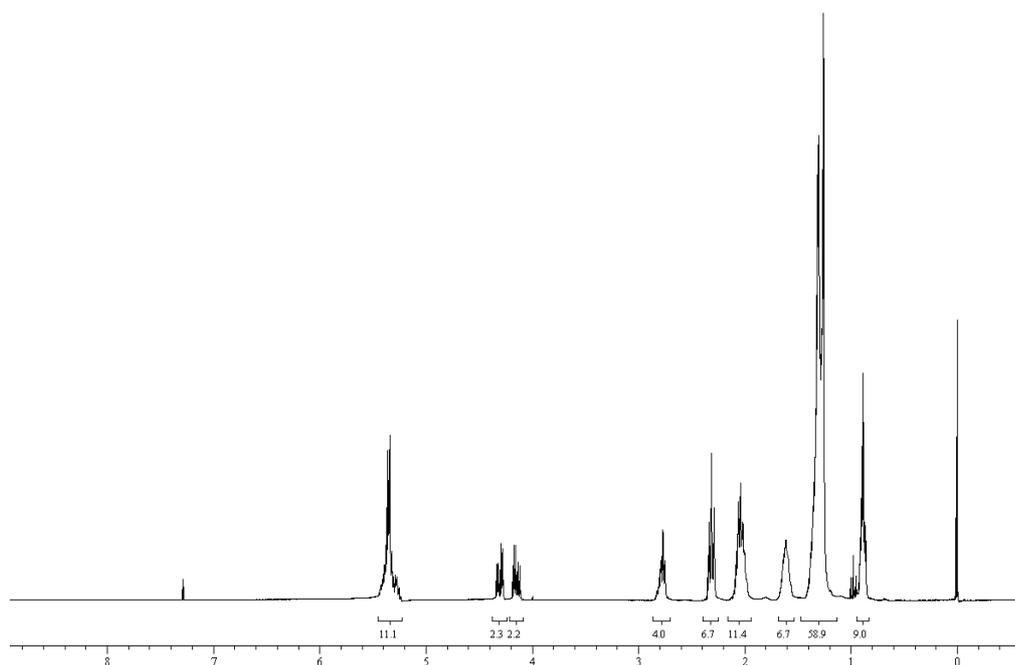
- ¹ Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A. *Process Biochem.*, **2001**, *37*, 65.
- ² Pousa, G. P. A. G. ; Santos, A. L. F. ; Suarez, P. A. Z. *Energy Policy*, 2007, *35*, 5393.
- ³ United States Department of Agriculture (USDA). *Agricultural Research Service. Agricultural Research Magazine*, **2002**, *50*. Disponível em: <www.ars.usda.gov/is/AR/archive/apr02/>. Acesso em: 16 jan. 2010.
- ⁴ Moretto, Eliane. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, **1998**.
- ⁵ Dos Santos, A. L. F.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
- ⁶ Clayden, J. et al *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- ⁷ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 667.
- ⁸ Shay, E.G. *Biomass Bioenergy* **1993**, *4*, 227.
- ⁹ Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
- ¹⁰ Chang, C. C.; Wan, S. W. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
- ¹¹ Pousa, G. P. A. G.; Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F. *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393.
- ¹² Suarez, P. A. Z.; Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 29.
- ¹³ Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313
- ¹⁴ Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 62.
- ¹⁵ Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768.
- ¹⁶ Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *6*, 1638.
- ¹⁷ Chavanne, G.; *BE 422,877*, **1937** (CA 1938, 32, 4313).
- ¹⁸ Keim, G. I.; *US 2,383-601*; **1945** (CA 1946, 40, 4671).
- ¹⁹ Parente, E. J. de S. PI BR 8007957.
- ²⁰ Suarez, P. A. Z. em Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, **2005**.
- ²¹ Muniyappa, P. R. ; Brammer, S. C. ; Noureddini, H. *Bioresour. Technol.* **1996**, *56*, 19.
- ²² Gomes, J. R. PI BR 0500591, 2005.
- ²³ <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>, acessado em 08/10/2009.
- ²⁴ http://wikicoi.planalto.gov.br/coi/DestaquesHTM/html/3_mai.htm, acessado em 15/10/2009.
- ²⁵ Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 768.
- ²⁶ http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200812_1.shtm, acessado em 15/10/2009.
- ²⁷ Balat, M.; Balat, H.; Oz, C. *Prog. Energy Comb. Sci* **2008**, *34*, 551.
- ²⁸ Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável/ organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- ²⁹ Lei N° 11097; 13 janeiro, 2005
- ³⁰ Resolução ANP N° 42; 24 novembro, 2004

- ³¹ Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
- ³² Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A. *J. Agr. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
- ³³ Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1996**, *10*, 1150.
- ³⁴ Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **2005**, *19*, 1735.
- ³⁵ Sensaz, S.; Kaynar, I. *Ind. Crops and Products* **2006**, *23*, 99.
- ³⁶ Uzun, B. B.; Putun, A. E.; Putun, E. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 569.
- ³⁷ Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A. *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 1090.
- ³⁸ Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 456.
- ³⁹ Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006.
- ⁴⁰ Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
- ⁴¹ Nawar, W. W. *J. Agric. Food Chem.* **1969**, *17*, 18.
- ⁴² Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R. *Catalysis Today* **1989**, *5*, 533.
- ⁴³ Putun, A. E.; Apaydin, E.; Putun, E. *Energy* **2002**, *27*, 703.
- ⁴⁴ Meneghetti, S. M. P.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1996.
- ⁴⁵ Erhan, S. Z. Industrial Uses of Vegetable Oils. AOCS: Illinois, **2005**.
- ⁴⁶ Carvalho, M. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
- ⁴⁷ Carey, F.A. Organic Chemistry, 4th ed McGraw-Hill, Inc; Washington, 2000, p. 221.
- ⁴⁸ Prins, R.; Egorova, M.; Rothlisberger, A.; Zhao, Y.; Sivasankar, N.; Kukula, P.; *Catal. Today* **2006**, *111*, 84.
- ⁴⁹ Egorova, M.; Prins, R.; *J. Catal.* 2006, *241*, 162.
- ⁵⁰ Furimsky, E.; *Appl. Catal., A* **2000**, *199*, 147.
- ⁵¹ García-Lopez, A. J.; Cuevas, R.; Ramírez, J.; Ancheyta, J.; Vargas-Tah, A. A.; Nares, R.; Gutiérrez-Alejandro, A.; *Catal Today*, **2005**, *107-108*, 545.
- ⁵² Grensfelder, B. S.; Voge, H. H.; Good, G. M.; *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2573.
- ⁵³ Sie, S. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1881.
- ⁵⁴ Donnis, B.; Egeberg, R. G.; Blom, P.; Knudsen, K. G.; *Top Catal.* **2009**, *52*, 229.
- ⁵⁵ Elliot, D. C.; *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 1792.
- ⁵⁶ Gates, B.; *Catalytic Chemistry*, Wiley: Delaware, 1992.
- ⁵⁷ Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A.; *Appl. Catal.* **2007**, *329*, 120.
- ⁵⁸ Ivanova, I. I.; Seirvert, M.; Pasau-Claerbout, A.; Blom, N.; Derouane, E. G. *J. Catal* **1996**, *164*, 347.
- ⁵⁹ Rylander, P. N.; *Hydrogenation Methods*, Academic Press, Orlando, 1985.
- ⁶⁰ Jacinto, M. J.; Santos, O. H. C. F.; *Appl. Catal., A*, **2009**, *360*, 177.
- ⁶¹ Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M.; *Appl. Catal., A*, **2008**, *338*, 52.
- ⁶² Ponec, V.; *Appl. Catal., A* **1997**, *149*, 27.
- ⁶³ Wang, H.; Iglesia, E.; *J. Catal.* **2010**, *273*, 245.
- ⁶⁴ Lobão, V. B.; *Tese de doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
- ⁶⁵ Vazquez, A.; Lopez, T.; Gomez, R.; Bokhimi; Morales, A.; Novarot, O. J. *Sol. State Chem.*, **1997**, *128*, 161.

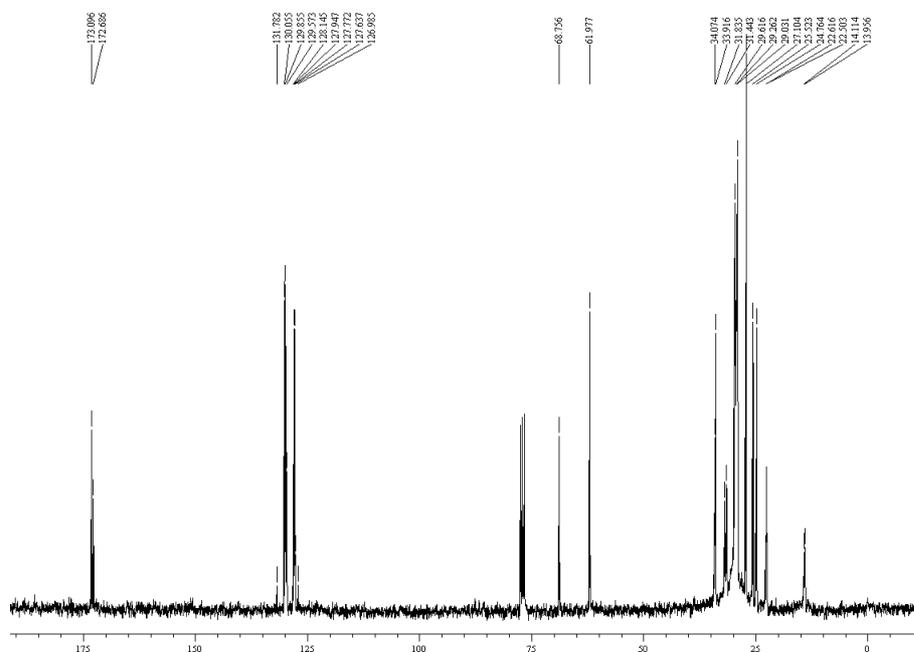
-
- ⁶⁶ Vijayalakshmi, U.; Balamurugan, A.; Rajeswari, S. *Trends Biomater. Artif. Organs*, **2005**, *18*, 101.
- ⁶⁷ Pereira, M. S. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2010.
- ⁶⁸ Mello, V. M.; Oliveira, F. C. C.; Fraga, W. G.; Nascimento, C. J.; Suarez, P. A. Z.; *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 1051.
- ⁶⁹ Rodrigues, J.P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.

Anexos

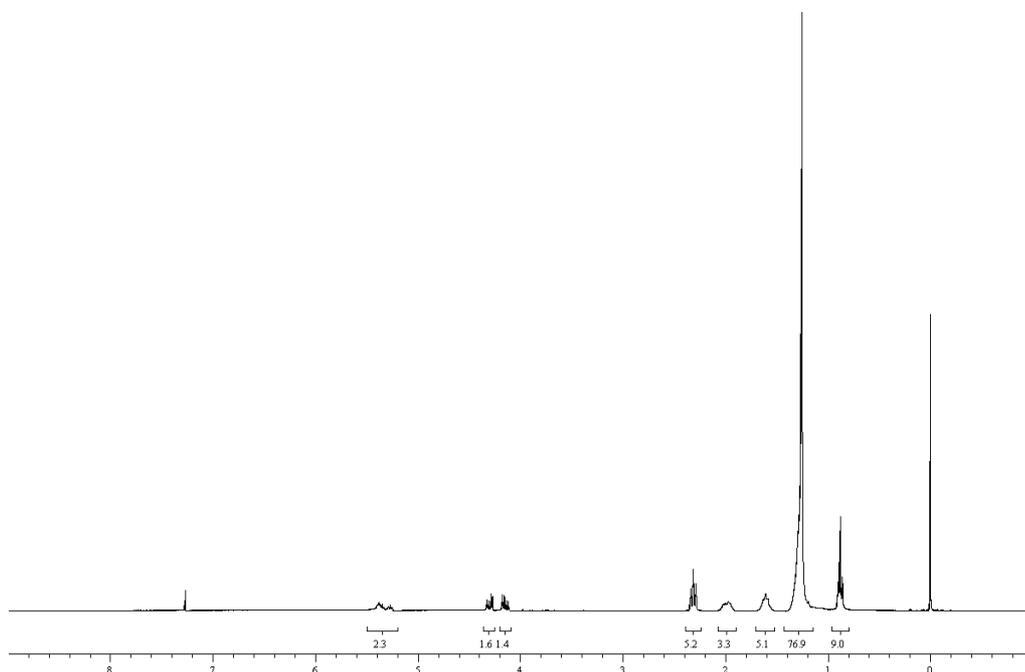
Espectro de RMN 1H do óleo de soja



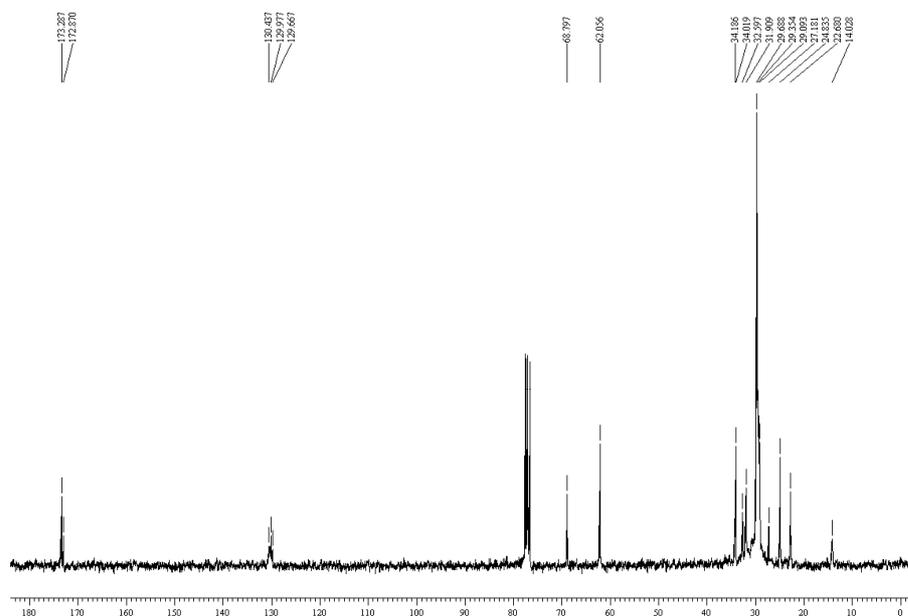
Espectro de RMN 13C do óleo de soja



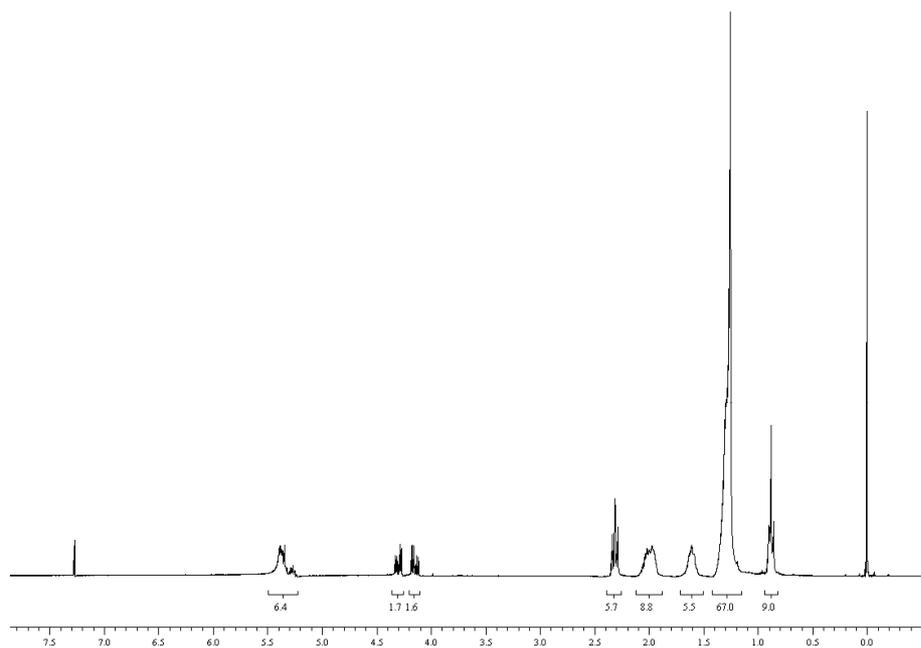
Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



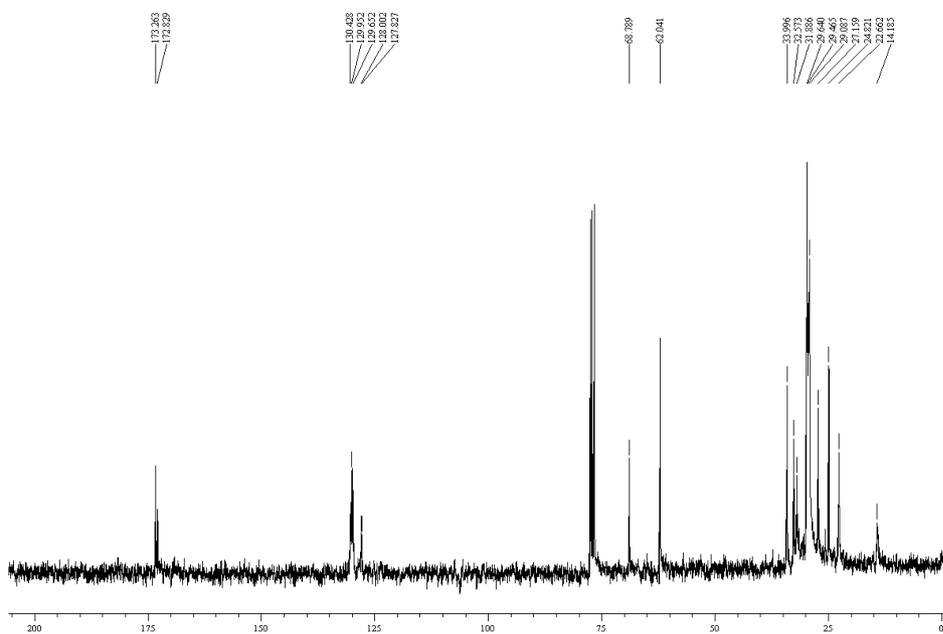
Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$



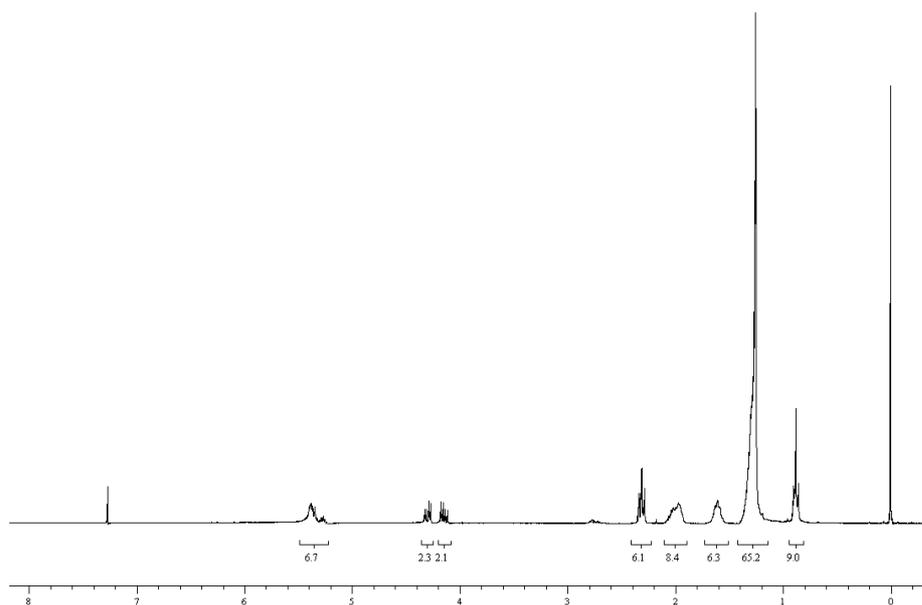
Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Pt/SiO₂



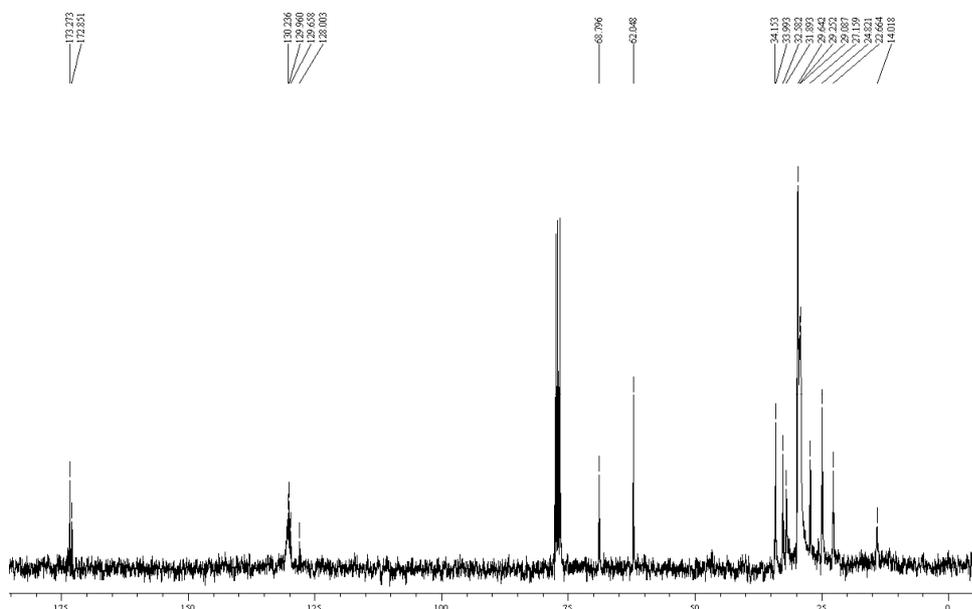
Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Pt/SiO₂



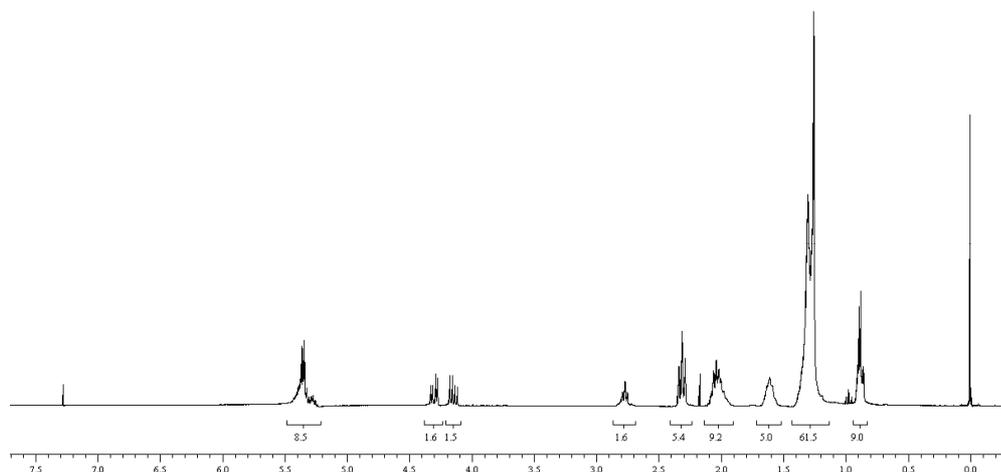
Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Rh/Al $_2\text{O}_3$



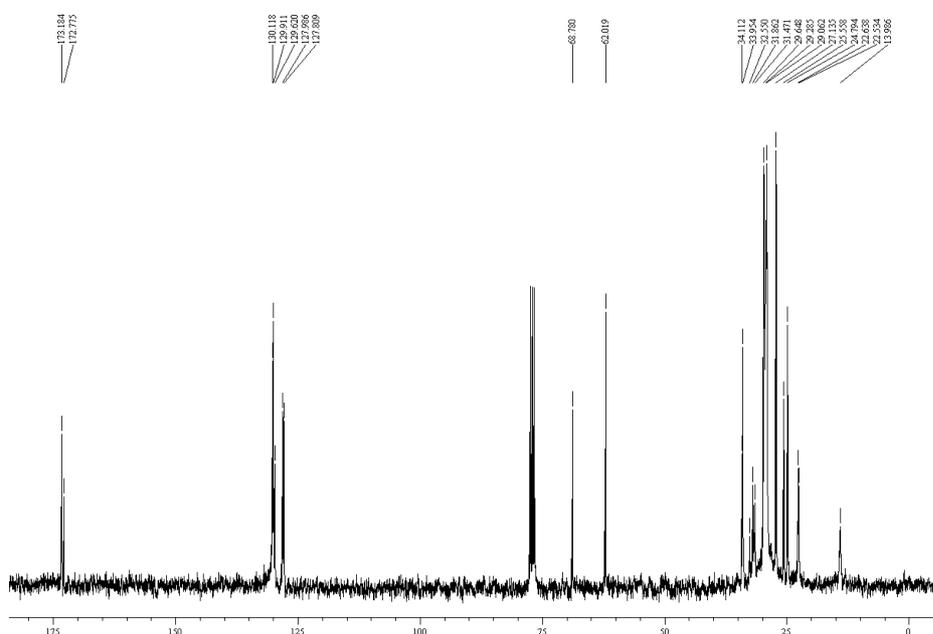
Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Rh/Al $_2\text{O}_3$



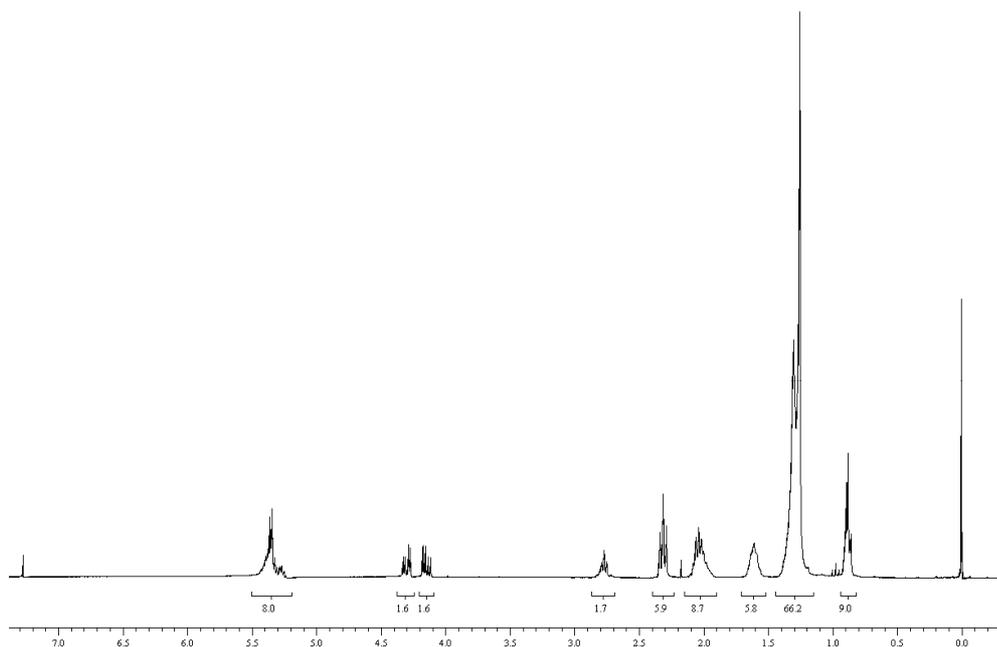
Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Rh/SiO₂



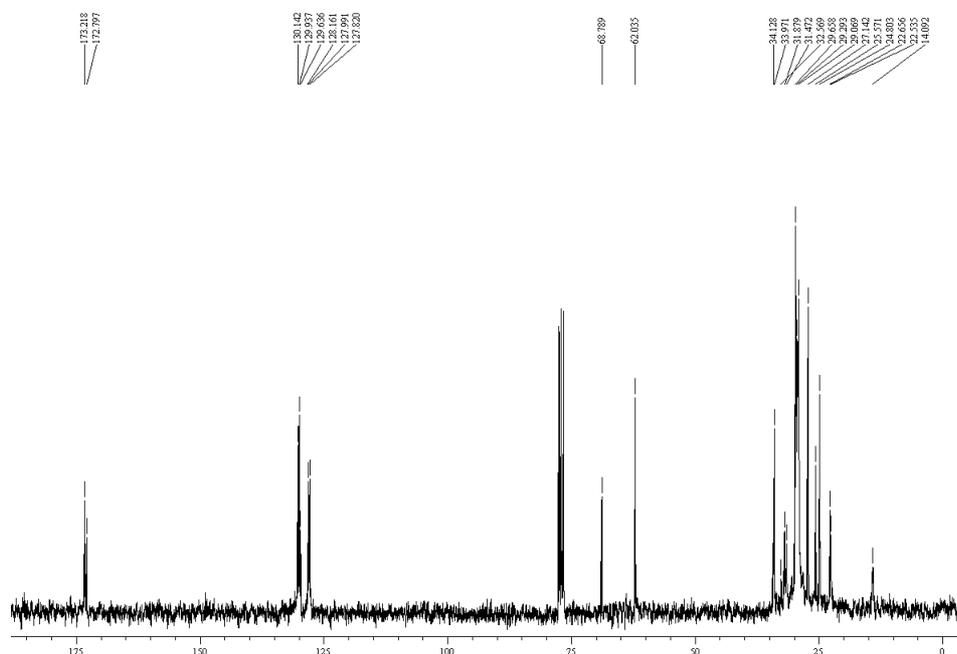
Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Rh/SiO₂



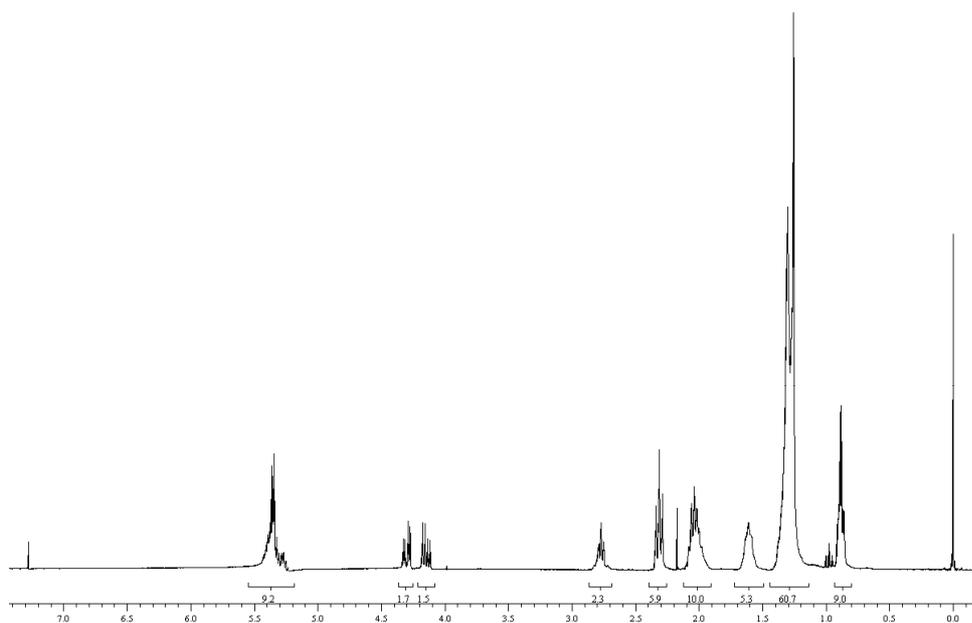
Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Ru/Al $_2\text{O}_3$



Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Ru/Al $_2\text{O}_3$



Espectro de RMN ^1H da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Ru/SiO₂



Espectro de RMN ^{13}C da reação com óleo de soja a 200 °C, catalisador Ru/SiO₂

