



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MARCILENE SILVA DA SILVA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI
(*Mauritia flexuosa L.*), ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E SABÕES
DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*)**

BELÉM

2011

MARCILENE SILVA DA SILVA

CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*), ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E SABÕES DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*)

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
f Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

ORIENTADORES

Prof. Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFPA)

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(D.Sc.Seção de Engenharia Química-IME-RJ)

BELÉM

2011

MARCILENE SILVADA SILVA

CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.), ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E SABÕES DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* .L)

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Orgânicos.

DATA DA AVALIAÇÃO:

BANCA EXAMINADORA

Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFGPA - Orientador)

Luiz Borges

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(D. Sc. Seção de Engenharia Química-
IME-RJ – Orientador)

Marilena Emmi Araújo

Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo
(FEQ-ITEC-UFGPA – Membro)

Wilma de Araújo Gonzalez

Prof^a. Wilma Araújo Gonzalez
(D. Sc. Seção de Engenharia Química-
IME-RJ – Membro)

Dedico este trabalho:

À minha mãe, Maria Rosa da Silva e ao meu pai, Luiz Guilherme da Silva por todo amor, apoio e acima de tudo muito incentivo para que eu pudesse concretizar mais este sonho.

Ao meu noivo Joel Pantoja Pereira por todo amor, compreensão e carinho transmitidos durante as minhas caminhadas.

AGRADECIMENTOS

A Jeová que esta sempre ao meu lado, me fortalecendo e conduzindo nas horas mais difíceis da minha vida.

Aos meus pais Luiz Guilherme da Silva e Maria Rosa da Silva, as razões da minha vida. A eles toda a minha gratidão não só pelo apoio financeiro, mas por todo amor, que sempre me dedicaram.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Ing Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado e Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges pela orientação, apoio e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

As Professoras. Dr^a. Marilena Emmi Araújo e Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez pelas críticas e sugestões apresentadas para a melhoria deste trabalho.

Ao meu noivo Joel Pantoja Pereira por sempre estar ao meu lado nas minhas caminhadas, me apoiando e acima de tudo pela sua paciência e por todo seu amor.

Aos meus irmãos Micele, Ruy Guilherme, Jorge Luiz, Milena, Luiz Guilherme, André Luis e minha madrastra Marisa pelo amor, apoio, alegrias e credibilidade.

A Minha Amiga Alessandra Campos pelas análises realizadas no Laboratório de Cinética do Instituto Militar de Engenharia-Rio de Janeiro e aos colegas Evandro Peclat, Raquel Medeiros e Bianca Radomski que me ajudaram durante a realização das análises.

A Toda Equipe da Usina: José Nanhum, José Ribamar, Arllon e Jorginey pela ajuda e no pré-processamento da matéria prima.

Aos meus colegas do Term@/Thermetek: Camila de Cássia, Elinéia Castro, Dyenny Lhamas, Alberto Takakura, Fernando Azevedo pela convivência nos estudos e pelas horas de descontração.

Aos colegas do Laboratório de Operações e Separação (LAOS/UFPA) Anderson Pereira, Evilácio, Bruno, Patricia, Camila Lima, pela valiosa colaboração durante a parte experimental deste trabalho.

A FAPESPA pelo apoio financeiro.

A TODOS MUITO OBRIGADA

“Digno és, Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e a honra e o poder, porque criastes todas as coisas e porque elas existiram e foram criadas por tua vontade.”

(Rev.4:11)

“Ó profundidade das riquezas, e da sabedoria, e do conhecimento de Deus! Quão inescrutáveis são os seus julgamentos e além de pesquisa são os seus caminhos!”

(Rom. 11:33)

RESUMO

O presente trabalho visa investigar o Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabão de óleo de buriti, considerando a transformação dos óleos vegetais e sabões via craqueamento termocatalítico em biocombustíveis, utilizando-se Na_2CO_3 (Carbonato de Sódio), CaCO_3 (Carbonato de Cálcio), CaO (óxido de cálcio) e Zeólitas Ácidas (HZSM-5) como catalisadores, as temperaturas de 420, 450 e 480 °C. O fruto de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) foi coletado e extraído óleo da polpa, em seguida este óleo foi caracterizado em relação Índice de Acidez, Índice de saponificação, Viscosidade Cinemática, Densidade, Índice de Refração e análise de CHN. Para testes preliminares foi utilizado o óleo de palma refinado e neutralizado portanto eles não foram caracterizados. O sabão de buriti foi preparado em laboratório com hidróxido de potássio e hidróxido de sódio e armazenados para pirólise térmica. Os catalisadores também foram caracterizados com relação ao infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al , difração de raio X, análise térmica, análise química e TPD de Amônia. No processo de craqueamento termocatalítico os produtos líquidos produzidos foram analisados quanto aos parâmetros: rendimento, índice de acidez, espectro de infravermelho, espectro de RMN e análise de CHN em seguida foram caracterizados com relação à densidade e viscosidade cinemática. No entanto, com relação ao índice de acidez dos produtos líquidos, somente os catalisadores básicos produziram craqueados com valores aceitáveis para utilização como combustível. A partir dos resultados verificou-se a eficiência dos catalisadores no qual o catalisador carbonato de sódio forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível.

Palavras-chave: Craqueamento Termocatalítico, Biocombustível, óleo de buriti (*Mauritia flexuosa l.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabão do óleo de buriti

ABSTRACT

The present work aims to investigate the Thermocatalytic Cracking Process of the Buriti Oil (*Mauritia flexuosa L.*), Palm Oil (*Elaeis guineensis*) and buriti oil soap, considering the transformation of vegetable oils and soaps using the thermocatalytic cracking in biofuels, using Na_2CO_3 (Sodium Carbonate), CaCO_3 (Calcium Carbonate), CaO (Calcium Oxide) and Acidic Zeolites (HZSM-5) as catalysts and temperatures of 420, 450 and 480 ° C. The fruit of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) was collected and extracted from the pulp oil, and then this oil was characterized in relation to the Acidity Index, Saponification Number, Viscosity, Density, Refractive Index and CHN analysis. In preliminary tests it was used the refined and neutralized palm oil, so they were not characterized. Buriti soap was prepared in the laboratory with potassium hydroxide and sodium hydroxide and stored for thermal pyrolysis. The catalysts were also characterized in relation to Infrared, Nuclear Magnetic Resonance of ^{29}Si and ^{27}Al , X-Ray Diffraction, thermal analysis, chemical analysis and TPD of ammonia. In the process of thermocatalytic cracking the liquid products produced were analyzed regarding the parameters: yield, acidity index, infrared spectrum, NMR and CHN analysis and then were characterized in relation to density and kinematic viscosity. However, regarding the level of acidity of the liquid products, only basic catalysts produced cracked with acceptable values for use as fuel. From the results it was verified the efficiency of catalysts in which the sodium carbonate catalyst gave products with low acidity and good characteristics for use as fuel.

Keywords: Thermocatalytic Cracking, Biofuel, buriti oil (*Mauritia flexuosa l.*), palm Oil (*Elaeis guineensis*) and buriti soap

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Caprótico(C6:0),Caprílico(C8:0) e Cáprico (C10:0). (SANTOS, 2007).	24
Figura 3.2	Exemplos de ácidos graxos.	26
Fotografia 3.1	Buritizeiro (<i>Mauritia Flexuosa L.</i>)	30
Fotografia 3.2	Dendezeiro.	34
Fotografia 3.3	Cacho do fruto de dendê	34
Fotografia 3.4	Fruto do dendê	35
Figura 3.3	Estrutura de uma zeólita tipo ZSM5	39
Figura 3.4	Pirólise de triacilglicerídeos	41
Figura 3.5	Mecanismo de transferência do hidrogênio gama	42
Figura 3.6	Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos	43
Figura 3.7	Reação Global do craqueamento primário	44
Figura 3.8	Mecanismo do Craqueamento secundário	44
Figura 3.9	Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.	46
Figura 3.10	Reação de saponificação	48
Figura 3.11	Caminho da reação da Pirólise do Sabão de Soja	49
Fotografia 4.1	Sabão de potássio e sabão de sódio do óleo de buriti	56
Fotografia 4.2	Cachos e frutos de buriti <i>in Natura</i>	57
Fotografia 4.3	Tanque de armazenagem	58
Fotografia 4.4	Polpa úmida e polpa seca de buriti	58
Fotografia 4.5	Ilustra a prensa mecânica	59
Fotografia 4.6	Moinho tipo <i>Willye</i>	60
Fotografia 4.7	Extrator <i>Soxlet</i> e Rota-evaporador	60
Fotografia 4.8	Viscosímetro Cannon-fenske	63
Fotografia 4.9	Aparato experimental utilizado para o craqueamento em reator em escala de bancada.	65
Fotografia 4.10	Unidade Semi-Piloto de Craqueamento Térmico/Catalítico	66
Fotografia 4.11	Espectro de Infravermelho acoplado a um computador	68
Figura 5.1	Espectros de Infravermelho do óleo de buriti Bruto (óleo 1), óleo de buriti misturado (óleo 3) e óleo de buriti neutralizado (óleo 4).	78
Figura 5.2	Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de buriti neutralizado (óleo 4)	79
Figura 5.3	Espectro de RMN de ¹ H do óleo de buriti neutralizado (óleo 4)	79
Figura 5.4	Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1381)	82

Figura 5.5	Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1099)	83
Figura 5.6	Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1099)	83
Figura 5.7	Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1381)	84
Figura 5.8	TPD de NH ₃ das zeólitas PP 1207; PP 1381; PP1099 e FCC	87
Figura 5.9	Espectro de infravermelho do carbonato de sódio	88
Figura 5.10	Espectro de infravermelho do carbonato de cálcio.	89
Figura 5.11	Espectro de infravermelho do Óxido de Cálcio	89
Figura 5.12	Difratograma de Raios X do carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	90
Figura 5.13	Difratograma de Raios X do carbonato de cálcio (CaCO ₃)	91
Figura 5.14	Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de sódio	92
Figura 5.15	Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de cálcio	92
Figura 5.16	Espectro de Infravermelho do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de 10°C/mim a 480 °C (Produto 2) e Espectro de Infravermelho Produto líquido térmico de buriti bruto com taxa de 5°C/mim a 480 °C (Produto 3) e óleo de buriti de buriti bruto.	95
Figura 5.17	Espectros de RMN de ¹³ C do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de 5°C/mim a 480 °C	96
Figura 5.18	Espectros de RMN de ¹ H do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de 5°C/mim a 480 °C	97
Figura 5.19	Espectro de Infravermelho do Produto líquido craqueado de buriti extraído por solvente com 10% de PP 1381 de 10°C/mim (Produto 9) e o produto líquido craqueado do óleo de buriti neutralizado com 10 % PP1099 e 10 /C/min (Produto 11).	100
Figura 5.20	Espectros de RMN de ¹³ C do produto líquido do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).	101
Figura 5.21	Espectros de RMN de ¹ H do produto líquido do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (taxa de aquecimento de 10°C/mim) (Produto 11).	102
Figura 5.22	Diagrama de Van Krevelen	105
Figura 5.23	Produto líquido do óleo de buriti neutralizado com 20 % de	109

Na₂CO₃ a taxa de 10 °C/mim (Produto 14) e Espectro de Infravermelho do Produto Líquido do óleo de Buriti extraído por solvente com 20 % de CaO e taxa de 5 °C/min (Produto 16).

Figura 5.24	RMN de ¹³ C do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na ₂ CO ₃ e taxa de 10°C/mim (Produto 14).	111
Figura 5.25	RMN de ¹ H do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na ₂ CO ₃ e taxa de 10°C/mim (Produto 14).	111
Figura 5.26	RMN de ¹³ C do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 10 °C/mim (Produto15)	112
Figura 5.27	RMN de ¹ H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 10 °C/mim (Produto15)	112
Figura 5.28	Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de buriti com NaOH.(1) (produto 19) .	115
Figura 5.29	Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de buriti com KOH (produto 21).	115
Figura 5.30	Espectros de RMN de ¹³ C do produto líquido de sabão buriti com NaOH (1) térmico (taxa de aquecimento de 10°C/mim e I.A. de 2,0mg KOH/g) (Produto 19)	116
Figura 5.31	Espectros de RMN ¹ H do produto líquido de sabão buriti com NaOH (1) térmico (taxa de aquecimento de 10°C/mim e I.A. de 2,0mg KOH/g) (Produto 19)	117
Figura 5.32	Espectros de RMN de ¹³ C do produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de 10°C/mim e I.A. de 1,9 mg KOH/g) (Produto 21)	117
Figura 5.33	Espectros de RMN de ¹ H do produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de 10°C/mim e I.A. de 1,9 mg KOH/g) (Produto 21)	118
Figura 5.34	Espectros de Infravermelho do óleo de Palma Refinado,	121

Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 24) e Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de 10 °C/min (produto 25).

Figura 5.35	Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido térmico de óleo de palma refinado (produto 22).	122
Figura 5.36	Espectros de RMN de ^1H do produto líquido térmico de óleo de palma refinado (produto 22).	122
Figura 5.37	Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido catalítico de óleo de palma refinado com 10% de zeólita com 10°C/mim (produto 23).	123
Figura 5.38	Espectros de RMN de ^1H do produto líquido catalítico de óleo de palma refinado com 10% de zeólita com 10°C/mim (produto 23)	123
Figura 5.39	Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido catalítico de óleo de palma neutralizado com 10% de Ca_2CO_3 com 10°C/mim (produto 25).	124
Figura 5.40	Espectros de RMN de ^1H do produto líquido catalítico de óleo de palma neutralizado com 10% de Ca_2CO_3 com 10°C/mim (produto 25).	124
Figura 5.41	Espectro de Infravermelho dos produtos líquidos dos craqueamentos térmico e catalítico com óxido de cálcio do óleo de buriti neutralizado (Produto 30).	127
Figura 5.42	Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido Térmico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado.	128
Figura 5.43	Espectros de RMN de ^1H do produto líquido Térmico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado	129
Figura 5.44	Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido Termocatalítico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado com 15 % de CaO	129
Figura 5.45	Espectros de RMN de ^1H do produto líquido Termocatalítico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado com 15 % de CaO .	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras	25
Tabela 3.2	Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras	27
Tabela 3.3	Composição da polpa de buriti maduro	29
Tabela 3.4	Composição centesimal da polpa do fruto de buriti	31
Tabela 3.5	Composição do óleo da polpa de buriti	32
Tabela 3.6	Composição em Ácidos Graxos do óleo de buriti	33
Tabela 3.7	Propriedades Físicas do óleo de Buriti.	33
Tabela 3.8	Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê	36
Tabela 3.9	Composição em ácidos graxos do óleo de palma	37
Tabela 3.10	Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido	47
Tabela 3.11	Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos	47
Tabela 3.12	Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico – índice de acidez do produto líquido e balanço da massa.	50
Tabela 3.13	Desvios químicos característicos de ^1H -RMN.	53
Tabela 4.1	Condições empregadas para obtenção do espectro de ^{29}Si e ^{27}Al .	72
Tabela 5.1	1º Extração do Soxhlet Pequeno	74
Tabela 5.2	2º Extração do Soxhlet Médio	75
Tabela 5.3	3º Extração do Soxhlet Grande	76
Tabela 5.4	Características físico-químicas do óleo de buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> L.).	77
Tabela 5.5	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do óleo de buriti neutralizado.	80
Tabela 5.6	Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do óleo de buriti neutralizado.	80
Tabela 5.7	Porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio.	81
Tabela 5.8	Razões atômicas nas amostras.	81
Tabela 5.9	Fórmula Empírica dos óleos de buriti.	81
Tabela 5.10	Análise textural dos catalisadores testados.	84
Tabela 5.11	Resultado das perdas de massa, amostras de HZSM-5.	85
Tabela 5.12	Análise de fluorescência de raios-X das zeólitas (PP 1099 e 1301).	85
Tabela 5.13	Razão sílica alumina (SAR) das zeólitas (PP1099 e PP1381)	86
Tabela 5.14	Identificação alumínio extra rede das zeólitas (PP 1099 e PP 1381)	86

Tabela 5.15	Quantificação dos sítios ácidos por TPD/NH ₃ .	87
Tabela 5.16	Decomposição térmica de carbonatos básicos	93
Tabela 5.17	Acidez da matéria prima e dos produtos e rendimento do craqueamento térmico do óleo de Buriti, em um reator batelada em escala de laboratório.	94
Tabela 5.18	Vibrações características dos dos produtos líquidos e do óleo	96
Tabela 5.19	Deslocamentos químicos de RMN de ¹³ C característicos dos compostos constituintes do dos produtos líquidos dos craqueamentos térmicos	97
Tabela 5.20	Deslocamentos químicos de RMN de ¹ H característicos dos compostos constituintes do dos produtos líquidos dos craqueamentos térmicos	98
Tabela 5.21	Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido	99
Tabela 5.22	Vibrações características dos produtos líquidos e do óleo	101
Tabela 5.23	Deslocamentos químicos de RMN de ¹³ C característicos do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).	103
Tabela 5.24	Deslocamentos químicos de RMN de ¹ H característicos do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).	103
Tabela 5.25	Percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presentes nos dois produtos líquidos.	104
Tabela 5.26	Razões atômicas nas amostras.	104
Tabela 5.27	Fórmulas empíricas dos dois produtos líquidos.	104
Tabela 5.28	Percentagem de CHON e o poder calorífico dos óleos de buriti e do produto líquido com a zeólita.	106
Tabela 5.29	Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na ₂ CO ₃	107
Tabela 5.30	Resultados da reação de craqueamento catalítico com CaO.	108
Tabela 5.31	Vibrações características dos produtos líquidos 14 e 16	110
Tabela 5.32	Deslocamentos químicos de RMN de ¹³ C do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na ₂ CO ₃ e taxa de 10°C/mim (Produto 14) e produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 10 °C/mim (Produto15).	113

Tabela 5.33	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na_2CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 14) e produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto15).	113
Tabela 5.34	Rendimentos da reação de craqueamento térmico do sabão de buriti	114
Tabela 5.35	Vibrações características dos produtos líquidos 21 e 23	116
Tabela 5.36	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do produto líquido craqueado do sabão de buriti com NaOH (Produto 19) e produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de 1,9 mg KOH/g) (Produto 21)..	118
Tabela 5.37	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do produto líquido craqueado do sabão de buriti com NaOH (Produto 19) e produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de 1,9 mg KOH/g) (Produto 21).	119
Tabela 5.38	Rendimentos das reações de craqueamento térmico e termocatalíticos	120
Tabela 5.39	Vibrações características dos produtos líquidos 24, 25 e óleo de palma refinado.	121
Tabela 5.40	Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C dos: Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 22), Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 23) e. Produto líquido de óleo de palma neutralizada com 10% de Ca_2CO_3 com $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 25)	125
Tabela 5.41	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H dos produtos: Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 22), Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 23) e. Produto líquido de óleo de palma neutralizada com 10% de Ca_2CO_3 com $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 25)	126
Tabela 5.42	Rendimentos das reações de craqueamento térmico e termocatalíticos em escala semi-piloto.	126
Tabela 5.43	Vibrações características dos produtos: Craqueado de óleo de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 30)	128
Tabela 5.44	Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C dos: Craqueado de óleo de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 28).	131
Tabela 5.45	Deslocamentos químicos de RMN de ^1H dos: Craqueado de óleo	131

de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 28).

Tabela 5.46	Viscosidade Cinemática (cSt) dos produtos líquidos em escala de bancada	132
Tabela 5.47	Viscosidade Cinemática (cSt) dos produtos líquidos em escala semi piloto.	132

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS ÓLEOS E GORDURAS.....	24
3.2 ASPECTOS BOTÂNICOS DO BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	28
3.3 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	31
3.4 DENDEZEIRO.....	33
3.5 ÓLEO DE DENDÊ OU ÓLEO DE PALMA.....	36
3.6 CATALISADORES ÁCIDOS.....	37
3.7 CATALISADORES BÁSICOS.....	39
3.8 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	40
3.9 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES.....	48
3.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	51
3.11 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{13}C E ^1H	52
4 MATERIAS E METÓDOS.....	54
4.1 MATERIAS.....	54
4.1.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	54
4.1.2 CATALISADORES ÁCIDOS.....	54
4.1.3 CATALISADORES BÁSICOS.....	54
4.1.4 OUTROS MATERIAS.....	55
4.1.5 PREPARAÇÃO DOS SABÕES DO ÓLEO DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	55
4.2 PROCESSAMENTOS DOS FRUTOS <i>IN NATURA</i>	56
4.2.1 COLETAS DOS FRUTOS DE BURITI.....	56
4.2.2 CLASSIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DOS FRUSTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i>	57
4.2.3 BIOMETRIA DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i>	57
4.2.4 DESPOLPAMENTO DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i>	57
4.2.5 SECAGEM DA POLPA ÚMIDA DOS FRUTOS DE BURITI <i>IN NATURA</i>	58
4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI.....	59
4.3.1 EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM MECÂNICA.....	59
4.3.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	59
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI.....	61

4.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ	61
4.4.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	62
4.4.3 DENSIDADE.....	62
4.4.4 VISCOSIDADE.....	63
4.5 TESTE DO CRAQUEAMENTO	64
4.5.1 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	64
4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	66
4.6.1 UNIDADE EM ESCALA DE BANCADA	66
4.6.2 UNIDADE EM ESCALA SEMI-PILOTO.....	67
4.7 ANÁLISES QUÍMICAS DOS PRODUTOS DO CRAQUEAMENTO.....	67
4.7.1 ÍNDICE DE ACIDEZ	67
4.7.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	67
4.7.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO E DE CARBONO (RMN ¹ H E RMN ¹³ C)	68
4.7.4 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	69
4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BÁSICOS E ÁCIDOS.....	69
4.8.1 ANÁLISE TEXTURAL	69
4.8.2 DIFRAÇÃO DE RAIO (DRX).....	70
4.8.3 TERMODESORÇÃO A TEMPERATURA PRO GRAMADA DE AMÔNIA (TPD/NH ₃)	70
4.8.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	70
4.8.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	71
4.8.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ²⁹ SI E ²⁷ AL NO ESTADO SÓLIDO (RMN)	71
4.8.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	72
5 RESULTADOS E DISCUSÕES	74
5.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DO BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	74
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	77
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	77
5.2.2 INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	78
5.2.3 RMN DE ¹³ C DE ¹ H DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>)	78
5.2.4 ANÁLISE DE CHN DO ÓLEO DE BURITI (<i>MAURITIA FLEXUOSA L.</i>).....	80
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	82
5.3.1 CATALISADORES ÁCIDOS.....	82
5.3.1.1 INFRAVERMELHO	82

5.3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	83
5.3.1.3 ANÁLISE TEXTURAL	84
5.3.1.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	85
5.3.1.5 ANÁLISE QUÍMICA.....	85
5.3.1.6 RMN DE ²⁹ SI E ²⁷ AL	86
5.3.1.7 TPD DE AMÔNIA - TPD NH ₃	86
5.3.2 CATALISADORES BÁSICOS	87
5.3.2.1 INFRAVERMELHO	87
5.3.2.2 DIFRAÇÃO DO RAIO X	90
5.3.2.3 ANÁLISE TÉRMICA.....	91
5.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE BURITI EM UM REATOR COM ESCALA DE LABORATÓRIO	93
5.5 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO BURIT EM UM REATOR EM ESCALA DE LABORATÓRIO COM CATALISADORES ÁCIDOS.....	98
5.6 RENDIMENTO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI EM ESCALA DE LABORATÓRIO COM CATALISADORES BÁSICOS.....	107
5.7 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO SABÃO DE BURITI EM REATOR DE ESCALA DE LABORATÓRIO	114
5.8 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM REATOR DE ESCALA DE LABORATÓRIO	119
5.9 RENDIMENTOS DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA L.) EM REATOR DE ESCALA SEMI-PILOTO	126
5.10 CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS.....	131
6 CONCLUSÃO.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
ANEXOS	146

INTRODUÇÃO

Em virtude da inovação tecnológica mundial na obtenção de combustíveis provenientes de matérias primas renováveis, os chamados biocombustíveis, os quais são biodegradáveis e contribuem significativamente para a diminuição da emissão de substâncias poluentes ao meio ambiente tais como, CO₂, CO e NO_x emitidos principalmente por combustíveis de origem fóssil; à comunidade científica mundial através de incentivos governamentais e privados intensificou a busca de novas tecnologias assim como a otimização daquelas já existentes.

A grande demanda dos recursos energéticos pelos sistemas de produção, transporte e conforto em geral aliado ao esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, tem motivado a busca de novas tecnologias com foco na substituição de combustíveis de origem fóssil que sejam mais baratas, renováveis e menos poluentes propiciando um desenvolvimento sustentável com menor custo econômico. Ao lado do álcool hidratado combustível (etanol) e do biodiesel, outro combustível, baseado em fontes renováveis, é o bio-óleo, que é obtido pelo craqueamento térmico e termocatalítico de óleos vegetais.

O Estado do Pará possui os pré-requisitos essenciais para o desenvolvimento da produção de biocombustíveis em seu território, seja em relação à disponibilidade de matéria primas oleaginosa, assim como em biomassa, utilizada como agente térmico (calor) nas diversas etapas do processo de transesterificação de óleos vegetais, possibilitando desta forma a universalização do acesso à energia para a população paraense que vive em regiões mais isoladas do Estado, principalmente na ilha do Marajó e nas comunidades da calha norte do rio Amazonas. Neste contexto, deve-se considerar a grande diversidade de matérias primas oleaginosas no Estado, fator econômico fundamental na geração de empregos e a fixação de mão-de-obra na agricultura paraense, como por exemplo, as palmeiras, que encontram solo e clima propícios para o seu desenvolvimento natural. Entre estas encontramos o murumuru (*Astrocaryum murumuru*), o tucumã (*Astrocaryum vulgare*), o inajá (*Maximiliana regia*), o dendê (*Elae guineensis*), o buriti (*Mauritia flexuosa*), entre outras.

Considerando essa grande diversidade de matérias primas oleaginosas para a produção de biocombustíveis via craqueamento térmico e termocatalítico, dentre estas, o buriti (*Mauritia flexuosa L.*), o qual estudos evidenciam um grande potencial para sua exploração,

devido ser uma espécie oleaginosa que possui uma grande área de distribuição formando amplos adensamentos. O óleo bruto é extraído do mesocarpo dos frutos maduros é muito rico em ácido oléico. As constantes físico-químicas e a composição de ácidos graxos deste óleo apresentam grande semelhança aos ácidos graxos dos azeites, das sementes oleaginosas tradicionais (VILLACHICA, 1996). O óleo de palma, também conhecido como óleo de dendê é proveniente do dendezeiro que é uma palmeira originária da África e trazida para o Brasil na época do tráfico de escravos, o dendê é a única oleaginosa de onde se extraem dois tipos de óleo vegetal, o óleo de dendê (da polpa do fruto) e o óleo de palmiste (da semente). A grande vantagem de se ter o óleo de dendê como matéria prima básica, é que além de ser produzido em larga escala, possui baixo custo extração e alto rendimento de óleo bruto in natura por hectare, em média cerca de 4000 quilogramas/hectare, muito superior quando se comparado com o óleo de soja que é de 389 quilogramas/hectare e o óleo de amendoim 850 quilogramas/hectare. Isso se deve muito ao fato de que o fruto possui entre 40-50 por cento de sua constituição em massa de óleo, sendo ácidos graxos saturados (palmítico 44% e esteárico 4%) e não saturados (oleico 40% e linoleico 10%). A alta produtividade faz da cultura do dendezeiro um candidato ideal para produção do biodiesel. (VILLELA, 2009). Explorando esta diversidade de oleaginosas nativas principalmente o Buriti, para a produção de bicomustíveis, pode contribuir para o abastecimento de micro unidades industriais, conferindo auto-suficiência local em energia, fortalecimento dos sistemas de produção agrícolas locais sustentáveis, e possibilitando a geração de energia em comunidades isoladas da Amazônia (CASTRO *et al*,2006 e FREITAS *et al*,2006).

Utilizando-se óleos e gorduras, assim como ácidos carboxílicos e seus ésteres que podem ser transformados, sob ação intensa de energia térmica e catalisadores, em moléculas simples constituídas de carbono e hidrogênio, as quais possuem estrutura molecular semelhante as dos hidrocarbonetos e olefinas, produzindo diesel, gasolina, e querosene vegetal (SONTAG, 1979). Os ácidos graxos do óleo de buriti são de cadeia longa e são divididos em saturados e insaturados esta característica o classifica em um dos principais grupos de óleos. Este grupo é denominado óleos de insaturação intermediária, cuja mistura engloba principalmente os glicerídeos derivados de ácido oléico (Insaturado) e do ácido palmítico (Saturado) ambos representando mais de 55% da mistura. De modo geral, são líquidos nas condições normais de temperatura, não obstante alguns óleos desse grupo possam apresentar uma constituição pastosa. Além dos ácidos graxos, este óleo apresenta em sua composição carotenóides e tocoferóis (BRASIL, 1985).

No processo clássico de craqueamento térmico-catalítico de óleos vegetais, os triacilglicerois (tri-ésteres de glicerol) são transformados em moléculas de estrutura molecular simples, constituídas de carbono e hidrogênio, semelhantes as dos hidrocarbonetos e olefinas, produzindo diesel, gasolina, e querosene vegetal, através da adição intensa de energia térmica, sob a ação de catalisadores. Em geral, estes catalisadores são constituídos de silicatos (SiO_2), óxidos de alumínio (Al_2O_3), zeólitas e carbonatos.

Embora, os primeiros estudos sobre o processo de pirólise de óleos vegetais datem aproximadamente do ano de 1890 (SONTAG, 1979), pesquisas e ou estudos de forma sistemática com foco na pirólise de óleos vegetais datam desde a II Guerra Mundial, os quais tinham como objetivo a obtenção de produtos apropriados à sua utilização como combustíveis. A literatura reporta diversos artigos sobre a pirólise de óleos vegetais e subprodutos (ALENCAR *et al*, 1983; CHANG *et al*, 1947; GROSSELEY *et al*, 1962; PIOCH *et al*, 1993; SCHWAB *et al*, 1988 e WEISZ *et al*, 1979) em particular, a pirólise dos óleos de soja, copra, estearina de palma e girassol (PIOCH *et al*, 1993; SCHWAB *et al*, 1988 e WEISZ *et al*, 1979). Entretanto, apenas um pequeno número destes trabalhos foca o estudo da influência das variáveis de processos fundamentais na pirólise dos óleos vegetais (GROSSELEY *et al*, 1962), e nenhuma sobre a pirólise do óleo da polpa de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.). Nesta proposta, será investigada de forma sistemática a pirólise de óleos vegetais, neste caso, o óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti, através da análise da influência de variáveis de processo tais como: a relação massa de óleo / massa de catalisador, temperatura, velocidade de agitação, e tempo de residência no reator, no rendimento global da reação/transformação, grau de conversão, e na qualidade dos produtos líquidos obtidos neste processo de transformação de óleos vegetais via craqueamento térmico e termocatalítico na produção de biocombustíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabão do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) visando à obtenção de um produto líquido com características semelhantes ao óleo diesel mineral.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti;
- Avaliar o rendimento de extração do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa l.*);
- Analisar as propriedades físico-químicas do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa l.*);
- Investigar a influência do tipo de catalisador na eficiência do processo de craqueamento térmico e térmico catalítico;
- Investigar a influência das variáveis do processo: temperatura, teor de catalisador e taxa de aquecimento na eficiência do processo;
- Avaliar o rendimento e o índice de acidez bem como a qualidade do produto líquido obtido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DOS ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal ou animal, insolúveis em água em temperaturas baixas ou moderadas, e solúveis em solventes orgânicos os quais os óleos são definidos como substâncias líquidas a temperatura ambiente enquanto que as gorduras consistem em substâncias sólidas. Os óleos e gorduras são constituídos, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácidos carboxílicos e uma molécula de glicerol representado na figura 3.1(LAWSON, 1985) e apresentam como componentes básicas substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos (MORETTO, 1998).

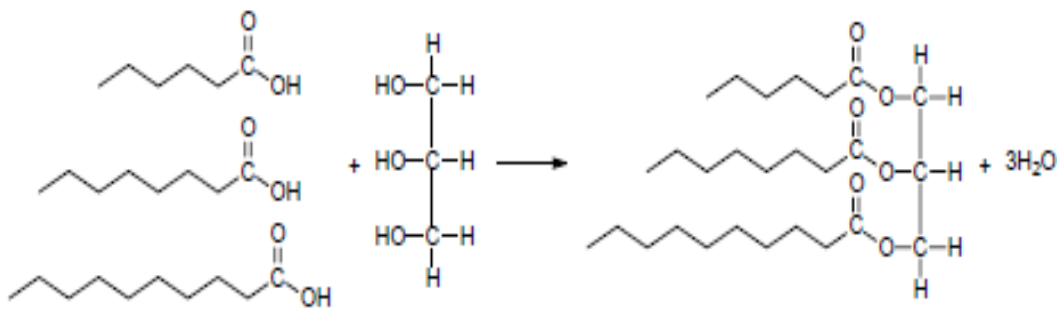


Figura 3. 1: Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Capróico(C6:0),Caprílico(C8:0) e Cáprico (C10:0). (SANTOS, 2007).

Glicerídeos: São definidos como produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até 03 (três) moléculas de ácido graxo. Os óleos e gorduras são quase sempre, mistura de triglicerídeos mistos, pois os demais constituintes aparecem em menores proporções, inferior a 5%%. Eles são ésteres de glicerol (MORETTO, 1998), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação.

Conforme a espécie de oleaginosa há variações na composição química do óleo vegetal são expressos por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (NETO, 2000) e os triglicerídeos são formados por moléculas derivadas da glicerina com diferentes tipos de ácidos graxos conforme representado na figura 3.1 e eles são solúveis

em água a temperaturas baixas e moderadas, sendo, entretanto, pouco solúveis em vapor de água saturado ou superaquecido. (MACHADO, 2009).

De acordo com a sua oleaginosa de origem ou até mesmo com o seu local de cultivo cada tipo de óleo possui propriedades físico-químicas específicas. A composição química em ácidos graxos de diferentes tipos de óleos vegetais e de gorduras animais está apresentada com a tabela 3.1:

Tabela 3.1: Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Estearico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricin 12- OH-oléico	Outros Ácidos
Sebo	29.0	24.5	-	44.5	-	-	-
Coco	5.0	3.0	-	6.0	-	-	65.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-	-
Amendoim	8.5	6.0	-	51.6	26.0	-	-
Algodão	28.6	0.9	0.1	13.0	57.2	-	0.2
Milho	6.0	2.0	-	44.0	48.0	-	-
Soja	11.0	2.0	-	20.0	64.0	-	3.0
Amêndoa	4.9	2.6	0.2	81.4	10.5	-	0.3
Semente de Papoula	12.6	4.0	0.1	22.3	60.2	-	0.8
Colza	3.5	0.9	0.1	54.1	22.3	-	9.1
Cártamo	7.3	1.9	0.1	13.5	77.0	-	0.2
Girassol	6.4	2.9	0.1	17.7	72.8	-	0.1
Rícino	-	3.0	3.0	3.0	1.2	89.5	0.3

FONTE: BALAT E BALAT, 2008.

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de

palmeiras, como o óleo de palma (dendê). Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO *et al*, 2000).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono) (OLIVEIRA *et al* 2008). Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Estas duplas podem ainda gerar isômeros cis (Z) ou trans (E) (MORETTO, 1998). Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo alguns exemplificados na figura 3.2.

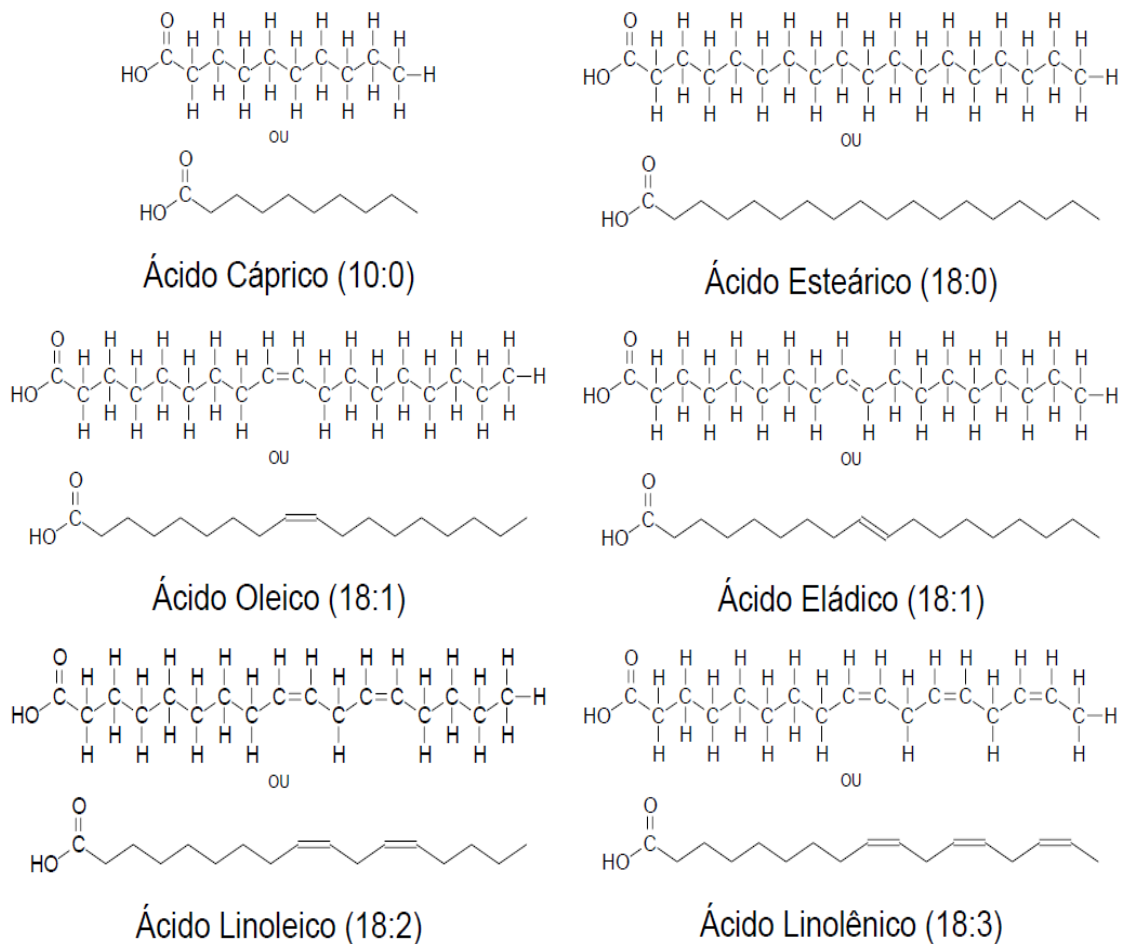


Figura 3. 2 : Exemplos de ácidos graxos. (FONTE: SANTOS, 2007).

Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os mais importantes listados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Principais ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	butanóico	C4 ou C4:0	C4H8O2
Capróico	hexanóico	C6 ou C6:0	C6H12O2
Caprílico	octanóico	C8 ou C8:0	C8H16O2
Cáprico	decanóico	C10 ou C10:0	C10H20O2
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C10H18O2
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C10H18O2
Láurico	dodecanóico	C12 ou C12:0	C12H24O2
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C12H22O2
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C12H22O2
Mirístico	tetradecanóico	C14 ou C14:0	C14H28O2
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C14H26O2
Tsuzuico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C14H26O2
Palmítico	hexadecanóico	C16 ou C16:0	C16H32O2
Palmitoléico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C16H30O2
Estearico	octadecanóico	C18 ou C18:0	C18H36O2
Petroselínico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C18:1(n6)	C18H34O2
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C18H34O2
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C18:1(tn9)	C18H34O2
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C18:1(n11)	C18H34O2
Linoléico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C18H32O
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C18H30O2
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C18H34O3
Araquídico	eicosanóico	C20 ou C20:0	C20H40O2
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C20H38O2
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C20:1(n11)	C20H38O2
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-eicostetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C20H32O2
Behênico	docosanóico	C22 ou C22:0	C22H44O2
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C22:1(n11)	C22H42O2
Erúico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C22:1(n13)	C22H42O2
Lignocérico	tetracosanóico	C24 ou C24:0	C24H48O2
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C24H46O2

Fonte: SAAD et al. (2006).

Não glicerídeos: Em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não glicerídeos; os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados menos de 2 % na refinação, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Os principais não-glicerídeos são: fosfatídeos, fito esteróis, carotenóides (β -caroteno), tocofenóis e ceras hidrocarbonetos (MORETTO *et al.*, 1998).

3.2 ASPECTOS BOTÂNICOS DO BURITI (*Mauritia Flexuosa L.*)

O Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*) é uma planta da família *Arecaceae* nativa da América Latina, principalmente no Brasil, Peru, Bolívia, Equador, Colômbia, Venezuela e Guiana. É uma palmeira que vegeta nas regiões alagadas e úmidas do Centro, Norte e Nordeste do Brasil. No Brasil ocorre nos seguintes Estados: AM, BA, DF, MG, GO, CE, MA, MS, MT, PA, PI, SP, TO (REITZ, 1974; HENDERSON *et al.*, 1991, 1995; LORENZI *et al.*, 2004). Frequente em baixas altitudes, nas margens de rios, córregos, lagos, lagoas e margeando nascentes; usualmente forma densas populações em áreas inundadas ou úmidas, veredas e matas de galeria. É considerada a palmeira mais abundante do país (LORENZI *et al.*, 2004).

Esta espécie vegetal possui importância estratégica na preservação da fauna, uma vez que seus frutos são fontes essenciais de alimentos para diversas espécies de aves e mamíferos. Além disso, os frutos são utilizados na culinária regional, assim como na extração do óleo da polpa, rico em pró-vitaminas A, B, C e E, contendo ainda minerais de cálcio e ferro (CUNHA, M.A.E. 2010). Além do potencial pró-vitamina A, o buriti é uma boa fonte de ferro, de cálcio,

Tabela 3.3: Composição da polpa de buriti maduro

Descrição	Teor	Descrição	Teor
Proteína bruta (%)	2, 671-2, 952	Cálcio (mg/100g)	121,61-1582
Lipídios (%)	2, 491-10,52	Ferro (mg/100g)	0, 621-5,002
Açúcares redutores (%)	4, 371	Fósforo (mg/100g)	15, 651-442
Açúcares não redutores (%)	0, 871	Pró-vitamina A (RE/100g)	6.4903
Amido (%)	4, 521	Vitamina C (mg/100g)	01-212
Fibra (%)	5, 891	Vitamina B1 (mg/100g)	0, 032
Energia (cal/100g)	1152-1451	Vitamina B2 mg/100g)	0, 232
pH	3, 551	Niacina (mg/100g)	0,71
Acidez (% ácido cítrico)	1, 071	Tanino (mg/100g)	1421

FONTE: 1-Souza *et al.*, 1984; 2-Franco, 1992; 3-Rodriguez-Amaya, 1996.

Na Amazônia o buriti (*Mauritia flexuosa*) é abundante nas regiões alagadas, igapós, beira de igarapés e rios no qual é encontrada em grandes concentrações como, por exemplo, no Baixo Tocantins e Ilha do Marajó, florescendo de dezembro a abril, e produzindo frutos de dezembro a junho. Na região do Cerrado, o buriti floresce nos meses de março a maio, mas apresenta frutos durante quase todo ano. Na área de Belém, porém, o buritizeiro floresce de setembro a dezembro e frutifica de janeiro a julho e às vezes a partir de novembro ou dezembro. As plântulas são de crescimento lento e os indivíduos levam muitos anos para atingir a maturidade sexual, reprodutiva. O buritizeiro (ilustrado na Fotografia 3.1) ocorre naturalmente com maior frequência em áreas inundadas, sendo comum encontrar 60 a 70 buritizeiros femininos e 75 a 85 buritizeiros masculinos por hectare (CYMERYYS *et al.*, 2005). Cada palmeira pode produzir entre 150 e 200kg de frutos/safra (MARTIN, 1990). Cada fruto pesa em média 50g, de coloração vermelha escura, possui casca escamosa e dura, tem polpa macia de coloração amarela escura da qual se pode extrair óleo (MARIATH *et al.*, 1989) A polpa do buriti tem cor alaranjada, devido ao alto conteúdo de betacaroteno, e aspecto oleoso (SAMARA, 2011). No fruto há 40% caroço ,30% casca da polpa, 20% envoltório celulósico e 10% polpa (MARTIN, 1990).



Fotografia 3.1: Buritizeiro (*Mauritia Flexuosa L.*)

A água ajuda na dispersão das sementes, formando populações extensas de buritizais. Palmeira possui estipe ereto de até 35 m de altura com folhas grandes, dispostas em leque e flores em longos cachos de até 3 m de comprimento, de coloração amarelada (BURITI, 2011). O diâmetro do caule é cerca de 0,50m e quando adulta possui 20 a 30 folhas palmadas, eretas, dispostas quase sempre em leque (CALBO & MORAES, 1997). O Buriti é uma espécie dióica (plantas de sexos separados), isto é, apresenta indivíduos masculinos e femininos. As plantas masculinas florescem nos mesmos meses que as femininas, porém nunca produzem fruto. O fruto, produzido após a palmeira alcançar de 07(sete) a 08(oito) anos de idade, é laranja-avermelhado com uma polpa laranja-amarelada, representado em torno de 20 % (m/m) do fruto e é composta de um revestimento externo fibroso (pericarpo) uma casca elipsóide de cor castanho-avermelhado, de superfície revestida por escamas brilhantes. (SHANLEY, P *et al.*) A semente é oval dura e amêndoa comestível (CORREA, 1931). Da amêndoa extraí-se um carburante líquido que é ainda pouco utilizado. Da árvore cortada pode-se obter uma seiva que é transformada em mel e este em açúcar com uma concentração de cerca 92% de sacarose (MIRANDA *et al.*, 2001).

Desde que a polpa de frutos dessa palmácea foi considerada oleaginosa, ela tem sido estudada quanto sua à composição em ácidos graxos e identidade do óleo, visando o seu aproveitamento ao considerar o aspecto nutricional e rendimento que justificariam sua utilização em escala industrial (TRUJILLO-QUIJANO *et al.*, 1992).

A composição centesimal da polpa do fruto de buriti é descrita na tabela 3.4, em termos percentuais, comparando várias referências (g/100 g de polpa). (Ribeiro, 2008). Essa análise centesimal da polpa consistiu na determinação dos teores de umidade, cinzas, lipídios, proteínas (de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz). (Samara *et al.*, 2010).

Tabela 3.4: Composição centesimal da polpa do fruto de buriti

Componentes	<i>Mariath et al</i> (1989)	<i>Tavares et al</i> (2003)	Santos (2005)	Manhães (2007)	<i>Samara et al</i> (2010)
Água	64,2	67,2	49,77	62,93	*5,89
Proteínas	1,8	1,5	2,82	2,1	5,90
Lipídios	8,1	3,8	19,8	13,85	25,00
Carboidratos	25,2	26,1	26,76	20,18	*
Cinzas	0,7	1,4	0,85	0,94	5,33

Fonte: ¹Souza *et al.*, 1984; ²Franco, 1992; ³Rodriguez-Amaya, 1996.

3.3 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI (*Mauritia Flexuosa L.*)

O óleo de buriti possui muitos usos, porém custa caro. A extração pode ser caseira do e é feita por imersão dos frutos em água e aquecimento em fogo, sem fervura, por 4 a 5 horas, até o amolecimento da polpa. A polpa raspada é aquecida em água, sem fervura, até a separação do óleo, que é recolhido e aproveitado para fritura (CYMERYYS *et al.*, 2005). Também por prensagem (AGOSTINI *et al.*, 1994) e extração por solvente.

De acordo com a tabela 3.5 o óleo de buriti é rico em ácidos graxos monoinsaturado, principalmente ácido oléico, mas o principal apelo é a sua coloração laranja-avermelhada, que se deve ao elevado teor de carotenóides, principalmente beta-caroteno (AGOSTINI-COSTA *et al.*, 1994; BARRERA ARELLANO *et al.*, 1995; ALMEIDA, 1998).

Tabela 3.5: Composição do óleo da polpa de buriti

Ácido Graxo	TEOR (%)
Palmítico	19,5
Esteárico	1,8
Oleico	73,7
Linoleico	2,3
Linolênico	1,7
Saturados	21,3
Monoinsaturados	73,7
Polisaturados	4,0

FONTE: Barrera-Arellano *et al.*, 1995.

O óleo vegetal de buriti pode ser aproveitado sob diferentes formas industriais: (i) óleo comestível (Altman & Cordeiro, 1964; Salazar, 1967; Balick, 1982; Lognay et al., 1987), (ii) aditivo na área tecnológica de polímeros, (iii) cremes e loções e (iv) combustível (BARBOSA, *et al.*, 2009) Neste último caso, sua contribuição está relacionada diretamente à redução das emissões de carbono para a atmosfera por substituição da queima do diesel fóssil por biodiesel (Furlan et al., 2006). Além disso, é considerado a fonte natural mais rica em betacaroteno (30 mg/100 gr de polpa), superando a cenoura em 5 vezes (6,6 mg/100 gr de polpa). No óleo de buriti a concentração é bem maior e alcança 118 miligramas/100 gr de óleo. O betacaroteno é um dos mais poderosos antioxidantes, conhecido por sua grande capacidade de renovação celular, funciona como um excelente esfoliante natural. Devido a sua capacidade de absorver radiações na faixa de luz visível e ultravioleta. O óleo de buriti se torna para indústria cosmética, um eficiente filtro solar que diminui o ressecamento da pele e aumenta sua elasticidade (ÓLEO BURITI, 2011). A tabela 3.6 se refere os ácidos graxos que o óleo de buriti

Tabela 3.6: Composição em Ácidos Graxos do óleo de buriti

Ácidos graxos	Átomos de Carbono	Composição Percentual
Valérico	05:00	0,95
Mirístico	14:00	0,1
Esteárico	16:00	17,44
Oléico	18:10	70,55
Linoléico	18:20	7,03
Linolênico	18:30	1,08
Aráquio	20:00	0,27
Gadoléico	20:10	0,3

Fonte: ÓLEO BURITI, 2011.

Tabela 3.7: Propriedades Físicas do óleo de Buriti.

Propriedade	Medida
Ponto de Fusão	30-40°C
Ponto de Ebulição	>200°C
Índice de Refração	1,468
Densidade (25°C)	0,9091
Viscosidade	46,62CTS
Índice de Iodo	77,2 g I ₂ /100g
Índice de acidez	12,084mg KOH/g
Índice de Saponificação	191
Índice de Peróxido	<10
Índice de Matéria Insaponificável	3,39

Fonte: Distrion (2009) e Cunha *et al.* (2009).

3.4 DENDEZEIRO

O dendezeiro começa a frutificar a partir do terceiro ano, atingindo o máximo de sua produção entre o sétimo e o décimo quinto ano, declinando depois do quadragésimo ano, mas é capaz de frutificar até aproximadamente o sexagésimo ano. O cacho de frutos apresenta tamanhos variáveis, tendo normalmente de 30 a 40 cm de comprimento. O cacho reúne algo em

torno de 1000 a 3000 frutos e pesam de 10 a 20 kg. Cada palmeira produz pelo menos quatro cachos por ano, florindo no verão e frutificando no inverno (HENRÍQUEZ, 2003). O dendezeiro é uma palmeira com até 15 m de altura, com raízes fasciculadas, estipe (tronco) ereto, escuro, sem ramificações, anelado (devido a cicatrizes deixadas por folhas antigas). As folhas que podem alcançar até 1 m de comprimento, têm bases recobertas com espinhos. As flores são de coloração creme-amarelada e estão aglomeradas em cachos. (LHAMAS, 2009)



Fotografia 3.2: Dendezeiro. Fonte:< http://www.alohabay.com/planet/Organic_palmTop.jpg>.

O dendezeiro é considerado a oleaginosa de maior produtividade em todo o mundo, com rendimento de 4 a 6 toneladas de óleo/ha, correspondendo a 20 – 25 toneladas de cachos/ha (YOSHIKA, 2001). A fotografia 3.3 ilustra o cacho do dendê.



Fotografia 3.3: Cacho do fruto de dendê. FONTE: www.egbeherdeirosdeifa.blogspot.com

Os frutos (ilustrados na fotografia 3.4), nozes pequenas e duras, possuem polpa (mesocarpo) fibrosa que envolve o endocarpo pétreo, nascem negros e quando estão maduros alcançam cor que varia do amarelo forte ao vermelho rosado passando por matrizes de cor alaranjada e ferrugem. Ovóides (angulosos e alongados) nascem em cachos onde, por abundância, acabam se comprimindo e se deformando. A polpa produz o óleo de dendê (óleo de palma, *palm oil* ou *palmenol*), de cor amarela ou avermelhada (por presença de carotenóides), de sabor adocicado e cheiro “sui-generis”. A semente ocupa totalmente a cavidade do fruto e contém o óleo de palmiste (*palm kernel oil*) que é esbranquiçado e quase sem cheiro e sabor (SEAGRI, 2007).



Fotografia 3.4: Fruto do dendê. FONTE: <http://poderdasfrutas.com/categoria/dende/>

O fruto do dendezeiro produz dois tipos de óleos: óleo de dendê, extraído do pericarpo e óleo de palmiste, obtido da amêndoa. O óleo da polpa tem cor laranja escuro devido a presença de carotenóides, elevados teores de ácidos palmítico e oléico e aspecto semi-sólido à temperatura ambiente, O óleo de palmiste é incolor, assemelhando-se a gordura de coco e tem elevado teor em ácido láurico (AUGUSTO,1997).A Tabela 3.8 apresenta a composição centesimal da polpa e da amêndoa do dendê.

Tabela 3.8: Composição centesimal da Polpa e da Amêndoa do Dendê

Constituintes (% w/w)	Polpa	Amêndoa
Umidade	4,0±0,3	4,4±0,7
Lipídios	73,2±1,9	10,9±0,1
Proteína	3,4±0,4	10,9±0,1
Cinzas	1,9±0,1	1,7±0,1
Fibras	4,3±0,6	15,6±1,9

FONTE BORA (2005).

3.5 ÓLEO DE DENDÊ OU ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma é um dos óleos vegetais de elevado potencial econômico, o qual é extraído da palmeira, cuja espécie é denominada de *Elaeis guineensis*, Jacq, originária da África tropical, mas no Brasil é encontrada do Amazonas até a Bahia (10 graus ao sul e norte da linha do Equador), sendo comumente conhecida como “dendezeiro”.

No estado do Pará, o dendezeiro (representado na fotografia 3.2) foi introduzido em 1951, quando o antigo Instituto Agrônomo do Norte (IAN), hoje Embrapa Amazônia Oriental, importou algumas linhagens da África com a finalidade de obter informações básicas sobre as possibilidades do cultivo na região Amazônica.

O Grupo Agropalma é a maior empresa produtora de óleo de palma, com cerca de 75% do mercado, com as aquisições de diversas empresas do setor, desde a sua fundação em 1982 (Cardoso, 2000). O Grupo Agropalma implantou a Companhia Refinadora da Amazônia (CRA), inaugurada em julho de 1997, em Icoaraci, no distrito de Belém, tem capacidade para processar 170 toneladas de óleo bruto/dia. (HOMMA, 2011).

A principal aplicação do óleo de palma é no setor de alimentos, como matéria prima para produção de margarina, gorduras para panificação, biscoitos e massas.

Nutricionalmente, o óleo de palma possui muitas características (ÓLEO DE PALMA, 2011) tais como:

- Apresenta composição equilibrada entre ácidos graxos saturados (ácido palmítico e ácido esteárico) e insaturados (ácido oléico e ácido linoléico);
- É fonte de carotenóides;
- Apresentam antioxidantes em sua composição;
- Apresenta grande quantidade de Vitamina E.

Devido à presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e seu baixo teor de ácido linolênico (C18:3) este óleo é altamente estável a oxidação. Seu estado semi-sólido a temperatura ambiente ou em alguns casos com separação de fases se deve a sua composição peculiar de ácidos graxos com cerca de 50 % de ácidos graxos saturados, 40 % de mono-insaturado e 10 % de poliinsaturados. Por não ter sido submetido a processos de hidrogenação artificial é livre de ácidos graxos trans (AGROPALMA, 2007). A Tabela 3.9 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de palma.

Tabela 3.9 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma

Ácido Graxo	Valores de Referência (%)
Ácido Láurico (C 12:0)	< 0,4
Ácido Mirístico (C 14:0)	0,5 – 2
Ácido Palmítico (C 16:0)	35 – 47
Ácido Palmitoleico (C 16:1)	< 0,6
Ácido Esteárico (C 18:0)	3,5 - 6,5
Ácido Oleico (C 18:1)	36 – 47
Ácido Linoleico (C 18:2)	6,5 – 15
Ácido Linolenico (C 18:3)	< 0,5
Ácido Araquidico (C 20:0)	< 1

Fonte: Campestre (2007)

3.6 CATALISADORES ÁCIDOS

O maior número de estudos se concentra nas zeólitas. As zeólitas são uma classe especial de aluminossilicatos cristalinos com uma dimensão e estrutura de poro específica. Essas propriedades texturais podem ser utilizadas com o objetivo de excluir a entrada de certos

reagentes ou mesmo determinar as velocidades de entrada e saída de reagentes e produtos dos poros do catalisador, o que irá determinar a seletividade das reações (RABELLO, 2005).

Os catalisadores altamente ácidos (Zeólita) (WEISZ, *et al*, 1979.) dão produtos principalmente na faixa da gasolina. Isto de um modo geral é esperado, devido ao catalisador altamente ácido promover ciclização e isomerização. Como exemplos de catalisadores ácidos são aluminas e zeólitas ácidas (SILVA, 2010). Os ácidos sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos materiais gastos, reduzindo os custos de tratamento (MORENO E RAJAGOPAL, 2009).

Dentre os catalisadores avaliados o uso da HZSM-5 apresentou o maior percentual em produtos líquidos e o maior percentual total em hidrocarbonetos, contudo o produto era principalmente composto por hidrocarbonetos aromáticos.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem:

- (1) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- (2) Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- (3) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (4) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e
- (5) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas naturais são materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razão pela qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos (. CADENA *et al*, 1990.). A figura 3.3 apresenta a estrutura de uma zeólita tipo ZSM5 (PERGHER *et al*, 2005).

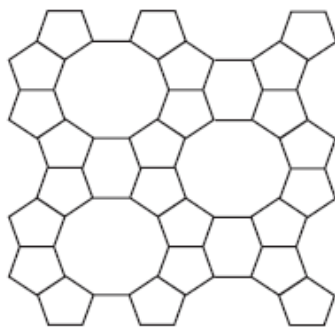


Figura 3.3: Estrutura de uma zeólita tipo ZSM5 (PERGHER *et al*, 2005).

Em estudos mais recentes, diversos catalisadores têm sido utilizados, sendo as zeólitas ácidas as mais estudadas. Foi observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas (SHARMA *et al*, 1991; IDEM *et al*, 1997; SANTOS *et al*, 1998) e que a natureza da zeólita utilizada modula a seletividade dos produtos formados. Neste sentido, a partir destes trabalhos foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente os grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos). Através de experimentos de craqueamento de óleo de girassol usado, em regime de batelada, verificou-se que a quantidade de produtos aromáticos formados é proporcional à quantidade de zeólita presente [26](#) e que o aumento no diâmetro das partículas da zeólita aumenta os efeitos de transferência de massa, diminuindo a eficiência do processo (IDEM *et al*, 1997).

3.7 CATALISADORES BÁSICOS

Em contraste com os extensos estudos de catalisadores heterogêneos ácidos realizados no decorrer dos anos, poucos esforços foram feitos no estudo de catalisadores heterogêneos básicos. A rota catalítica básica recentemente tem se apresentado como uma alternativa interessante para as reações químicas, especialmente para reações de isomerização e craqueamento, na medida em que podem fornecer produtos líquidos menos ácidos. O primeiro estudo de catalisadores heterogêneos básicos, relatado por Pines *et al* (1955), foi realizado com sódio metálico disperso em alumina na reação de migração da ligação dupla de alcenos.

Considerando a forte tendência de o sódio dispersar sobre a alumina agindo como catalisador heterogêneo básico (HATTORI, 1995).

A catálise básica é largamente utilizada na obtenção de biocombustíveis, tais como as bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, os carbonatos e metóxidos, etóxidos e, em menor grau, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. O seu baixo custo é outro fator relevante, pois é inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores. Outras vantagens que podem ser consideradas é a disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade; e a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores (ABREU, 2011).

Por outro lado, foi relatado que alguns catalisadores estabilizam os ácidos carboxílicos formados na fase inicial do craqueamento. Por exemplo, o uso dos óxidos básicos MgO e CaO ou Nb₂O₅ em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais leva a produtos com acidez superior à verificada na ausência de catalisadores (craqueamento térmico) (SUAREZ *et al*, 2007).

3.8 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

O craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação (ver figura 3.4) são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. (Suarez, 2007). O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento (RODRIGUES, 2007). De fato, com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triacilglicerídeos. Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação,

marcadas pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em questão (QUIRINO, 2006).

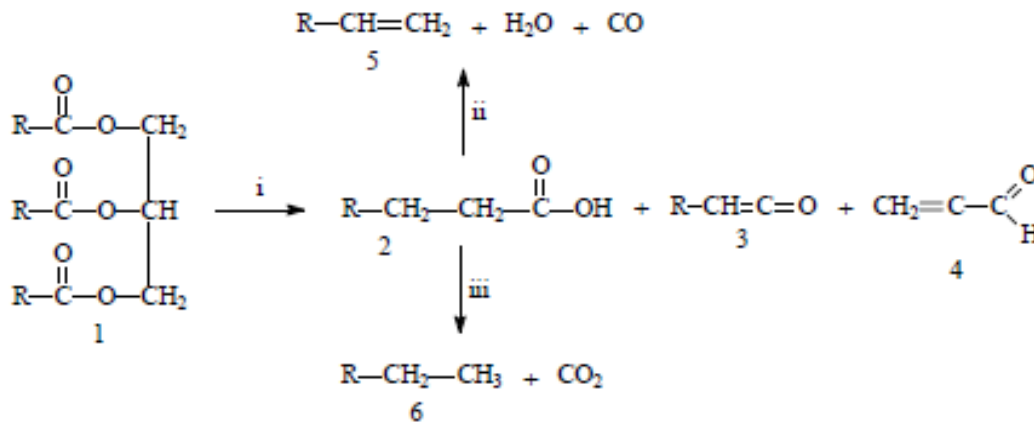


Figura 3.4: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso. (Fonte: Santos, 2007).

Apesar da simplicidade do uso apenas de alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados podem ser eliminados. Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, tais como argilas, zeólitas e sílica (SANTOS, *et al*). Com a presença de catalisadores no craqueamento de óleos vegetais pode induzir a formação de maiores alíquotas de produtos desejados (IDEM, 1996, p. 1150).

O processo de craqueamento dos óleos vegetais ou gorduras animais ocorrem em duas etapas sucessivas e distintas: na primeira etapa conhecida como craqueamento primário é caracterizada pela formação de espécies ácidas pela decomposição das moléculas dos triacilglicerídeos que ocorre através da quebra das ligações C-O entre a parte acilglicerídica da cadeia do triacilglicerídeo; já a segunda etapa é caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos na primeira etapa levando a formação de misturas de hidrocarbonetos com propriedades similares aos produtos petrolíferos, sendo esta etapa denominada de craqueamento secundário (CHANG; WAN, 1947; ALENCAR *et. al.*, 1983; IDEM *et. al.* 1996). Para explicar esse processo, foram propostos dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta; embora o último seja mais coerente com os produtos obtidos, 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 (QUIRINO, 2006).

No mecanismo da transferência do hidrogênio gama, cada uma das três cadeias do triglicerídeo são passíveis de eliminar um alceno terminal (verificados dentre os produtos da reação), gerando como subproduto uma molécula de “triacetin”, não verificada dentre os produtos da reação (ver figura 3.5). Sua ausência pode ser explicada por uma provável degradação posterior a altas temperaturas.

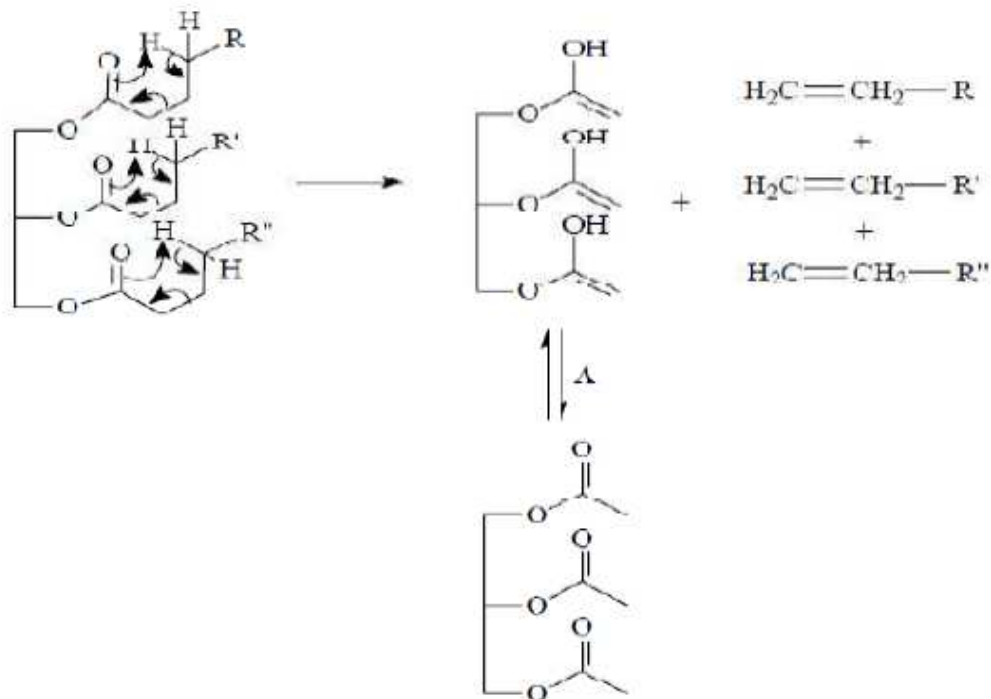


Figura 3.5 : Mecanismo de transferência do hidrogênio gama.

Já no mecanismo da beta eliminação, uma estrutura intermediária de seis membros fornece estabilidade para a rota reacional considerada. O hidrogênio na posição beta em relação à primeira cadeia do triglicerídeo, por ser mais ácido que os demais, inter age com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila da referida cadeia, formando o intermediário já citado. A seqüência do mecanismo encontra-se explicitada na figura 3.6. Uma seqüência de duas eliminações betas nas cadeias de um triacilglicerídeo e um rearranjo final resultam em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno. O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão, uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono

demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor.

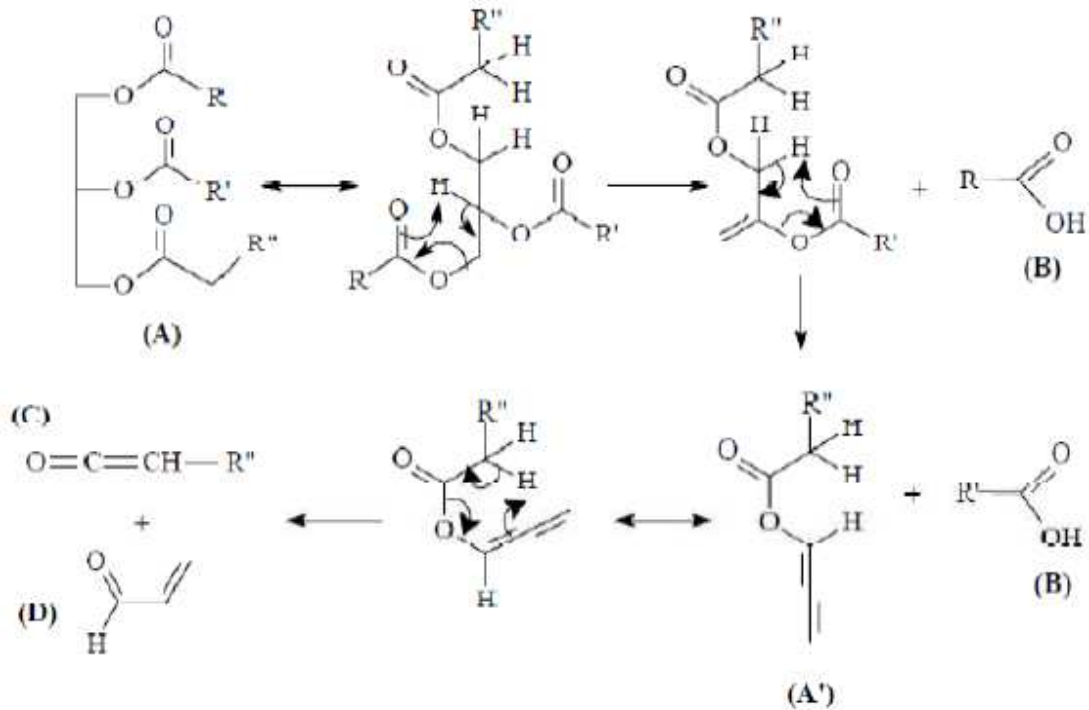


Figura 3.6: Mecanismo da beta-eliminação no craqueamento de triacilglicerídeos: (A), Triglicerídeo (A'), Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.

Durante o craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. Esse processo de desoxigenação pode acontecer por duas rotas distintas: a descarboxilação (A) e a descarbonilação (B), representadas pela figura 3.7. Embora o mecanismo de ambos os processos ainda não tenha sido completamente elucidado, existem evidências indicando que o processo se dá por meio de reações de radicais (ver figura 3.8) facilmente formados a elevadas temperaturas e em presença de oxigênio - condições essenciais para a pirólise de triacilglicerídeos - bem como por condensação dos ácidos carboxílicos, originando cetonas simétricas, seguida de transferência do hidrogênio gama.

Os dois mecanismos formam produtos diferentes, como pode ser visto nas figuras 3.7 e 3.8 a descarboxilação fornece alcanos e dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alenos e monóxido de carbono. Experimentalmente, verificou-se, por meio da

composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode favorecer uma determinada rota (QUIRINO, 2006).

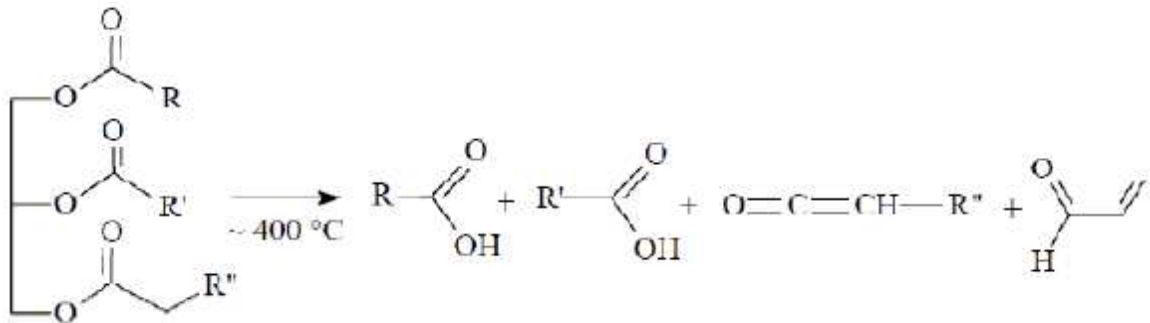


Figura 3.7: Reação Global do craqueamento primário

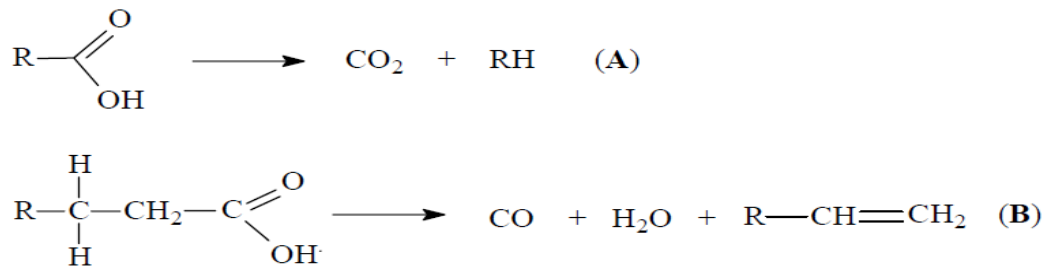


Figura 3.8: Mecanismo do Craqueamento secundário.

Vale ressaltar que o teor de ácidos do craqueamento final depende também da composição química do óleo em questão, pois cada fonte de óleo ou gordura apresenta uma composição diferente, que quando submetida ao aquecimento, resultará em produtos diferentes. Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais catalisadores, destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, sílica, alumina e a mistura destes (VONGHIA et.al., 1995; DANDIK, AKSOY, 1998; SANG et. al., 2003; MALHER, BRESSLER, 2007).

Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação de temperatura (DA ROCHA FILHO, 1993), diferentes estratégias têm sido adotadas, como o uso de vapor de água ou de catalisadores heterogêneos.

Quando na presença de correntes de vapor de água durante o craqueamento de óleo de Canola, verificou-se que a hidrólise dos triglicerídeos para formação de ácidos graxos foi facilitada (IDEM *et al*, 1996).

No entanto, este trabalho mostrou também que a estabilidade dos ácidos foi aumentada, havendo uma inibição na etapa de decomposição destes para formação de hidrocarbonetos. Por outro lado, a estratégia do uso de catalisadores para melhorar a seletividade na reação de craqueamento foi proposta há muitos anos. Em 1945, foi publicado um artigo de revisão onde foram relatadas diversas experiências no sentido de realizar a pirólise de óleos vegetais assistida por catalisadores heterogêneos (OTTO, 1945, p. 92). Por exemplo, os produtos da pirólise do óleo de mamona são completamente desoxigenados na presença de raspas de cobre e alumínio. Também foi relatado que halogenetos, carbonatos e hidróxidos de metais representativos e de transição auxiliam na desoxigenação dos produtos (SUAREZ, 2007).

Estudos comprovaram a viabilidade de diversos catalisadores na produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras. Dentre os principais destacam-se as zeólitas, óxidos metálicos, carbonato de cálcio, sílica, alumina e a mistura destes (VONGHIA *et. al.*, 1995).

Este tipo de processo é chamado comumente de pirólise catalítica (ilustrado na figura 3.9). Na verdade, quando é utilizado um catalisador sólido, o que ocorre efetivamente é a pirólise da biomassa seguida da conversão dos vapores pelo catalisador. Contudo, com o desenvolvimento do melhor contato entre o catalisador e a biomassa, por exemplo, pela impregnação com ácido ou base que alterem a rota da degradação da biomassa, estaria se aproximando de um processo de pirólise catalítica. O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento.

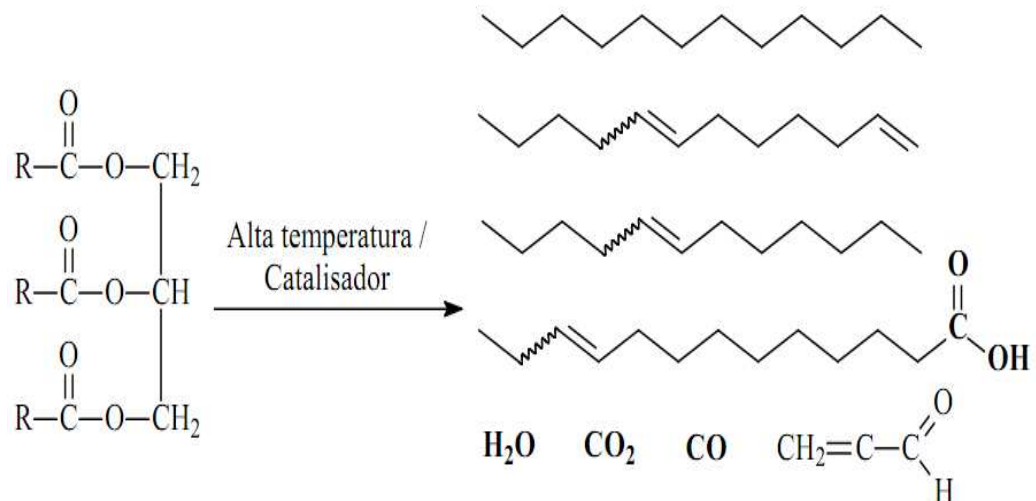


Figura 3.9: Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.

Silva (2010) avaliou a conversão de óleo de soja por craqueamento na presença de catalisadores ácidos utilizando um reator em escala de bancada. A maioria dos testes foi realizada em um reator de vidro de 100 mL de volume. O aquecimento era feito por forno cilíndrico apoiado sobre uma placa dotada de agitação magnética que permitia a agitação da mistura reacional através de uma barra magnética sem revestimento. Nesse caso, há fortes indicativos de que óleo de soja sofreu transformações, fator importante quando se compara os produtos do craqueamento catalítico e os do craqueamento simplesmente térmico, este último gera produtos com elevada quantidade de ácidos graxos enquanto aquele apresenta maior eficiência na transformação de ácidos graxos em outros produtos. Os rendimentos nos produtos de reação de craqueamento obtidos com os diferentes catalisadores são mostrados na tabela 3.10. Vale ressaltar que Os melhores rendimentos em produtos líquidos foram obtidos com a alumina e a sílica, com valores acima de 75 %, semelhante ao valor obtido no craqueamento térmico.

Tabela 3 10: Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido

Amostra	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	12% H ₂ SO ₄ /SiO ₂	10	67,29	22,35	10,36	129,31
3	12% H ₃ PO ₄ /SiO ₂	10	60,63	33,85	5,52	53,53
4	PP 1207	10	55,17	22,38	22,45	80,13
5	PP 1381	10	62,15	18,22	19,63	98,0
6	Al ₂ O ₃	10	76,35	11,18	12,47	80,91
7	SiO ₂	10	78,95	13,58	7,47	102,95

FONTE: SILVA, 2010.

Quanto ao craqueamento com catalisadores básicos, eles foram bastante efetivos na redução do índice de acidez do produto líquido da reação de craqueamento do óleo de soja. O produto líquido obtido pelo craqueamento com carbonato de sódio apresentou acidez em torno de 4 mg KOH/g, indicando uma redução de acidez de 98% quando comparado com a acidez do produto de craqueamento térmico (ver tabela 3.11). Este valor é consideravelmente baixo e mostra o potencial para emprego industrial deste catalisador (SILVA,2010).

Tabela 3.11: Rendimentos dos produtos do craqueamento do óleo de soja com catalisadores básicos

Teste	Catalisador	% Quantidade de catalisador	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
1	Térmica	-	77,3	4,31	18,39	190,44
2	Ba ₂ CO ₃	10	65,34	14,74	19,92	39,14
3	K ₂ CO ₃	10	49,09	36,01	14,9	6,11
4	Li ₂ CO ₃	10	62,65	29,46	7,89	11,11
5	Na ₂ CO ₃	10	73,9	12,56	13,54	3,93
6	CaCO ₃	10	72,28	10,56	17,16	18,18

FONTE: SILVA, 2010.

3.9 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE SABÕES

Os produtos utilizados comumente para a fabricação do sabão comum são o hidróxido de sódio ou potássio (soda cáustica ou potássica) além de óleos ou gorduras animais ou vegetais. O processo de obtenção industrial do sabão é muito simples. Primeiramente coloca-se soda, gordura e água na caldeira com temperatura em torno de 150°C, deixando-as reagir por algum tempo (\pm 30 minutos). Após adiciona-se cloreto de sódio que auxilia na separação da solução em duas fases. Na fase superior (fase apolar) encontra-se o sabão e na inferior (fase aquosa e polar), glicerina, impurezas e possível excesso de soda. Nesta etapa realiza-se uma eliminação da fase inferior, a fim de garantir a saponificação da gordura pela soda, adiciona-se água e hidróxido de sódio a faz superior, repetindo esta operação quantas vezes seja necessário. Depois de terminado o processo pode-se colocar aditivos que irão melhorar algumas propriedades de produto final. A glicerina separada do sabão no processo industrial é utilizada tanto por fabricantes de resina e explosivos como pela indústria de cosméticos. Devido a isso, seu preço, depois de purificada, pode superar o do sabão. (DEL PINO, *et al*).

Sabões e detergentes são geralmente feitos de sais de sódio e potássio de ácidos graxos de cadeia longa usados com o objetivo de limpeza de acordo com a figura 3.10. Os sabões e os detergentes são emulsificantes que utilizamos em nossa vida diária (usualmente, os emulsificantes sintéticos são chamados de detergentes). Eles agem não apenas em sistemas de gases dispersos em líquidos (espuma), mas também em sistemas de dois materiais que normalmente não se dissolvem um no outro (duas fases distintas), causando a formação de emulsões. A substância emulsificante age diminuindo a diferença de tensão interfacial entre as duas fases, de modo que uma passe a “molhar” a outra. (SILVA, 2010).

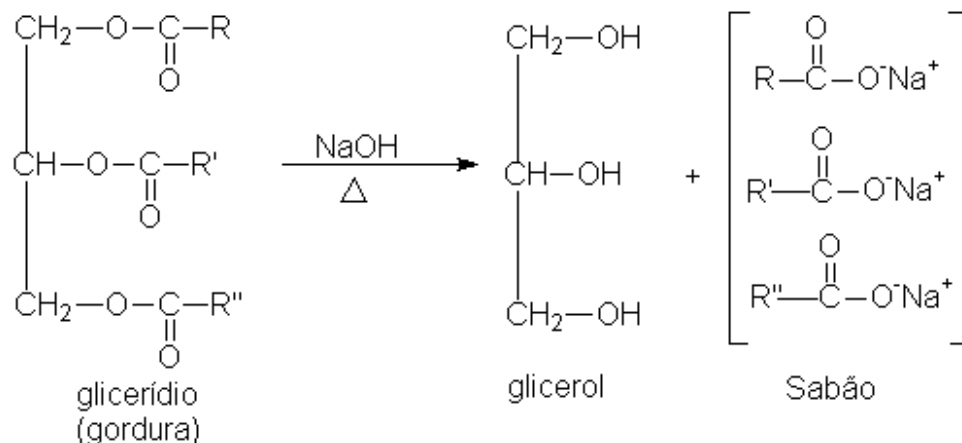


Figura 3.10: Reação de saponificação. (Fonte: SABÕES E DETERGENTES, 2011)

Visto que a pirólise consiste na quebra das moléculas de triglicerídeos ou derivados por temperatura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (SUAREZ, 2007), a pirólise de sabões vem, sendo estudada por diversos autores. A pirólise de sabões para produção de combustíveis líquidos apresenta resultados promissores. Trata-se de um processo de fácil realização, possibilitando a obtenção de hidrocarbonetos em diferentes faixas de combustível. Cabe destacar a ausência de acidez (ácidos graxos) no produto comparando com a acidez de produtos líquidos craqueados obtidos de óleos e gordura.

Segundo Suarez *et al* estudou a pirólise de sabão de óleo de soja (subproduto da neutralização do óleo etapa com 5% de NaOH) realizando o experimento na ausência de catalisadores em temperaturas variando de 350 até 400 ° C usando o banco home-made 5 L unidade lote de aço inoxidável. Quando a temperatura chegava a 200 °C o sabão pirolizado vaporizava e deixava o reator entrando em um trocador de calor de água de refrigeração. No final, a formação de vapores cessou e uma certa quantidade de um líquido com alta viscosidade ou um pó sólido permaneceu no reator. No caso da borra de soja, uma cinza-escuro contínuo do pó foi formada, provavelmente óxidos de sódio e coque. A figura 3.11 se refere a reação de pirólise do sabão de soja.

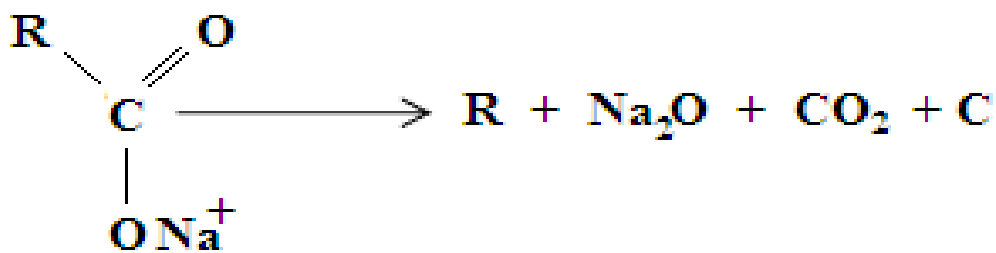


Figura 3.11: Caminho da reação da Pirólise do Sabão de Soja. (Fonte: SUAREZ *et al* 2007).

O craqueamento dos sabões de cálcio dos óleos de colza, amendoim e tungue apresentaram bons resultados com rendimentos em produtos líquidos respectivamente de 74, 72 e 72 % e medidas de acidez dos produtos líquidos variando entre 0,2 e 1,5 mg KOH /g. De acordo com a composição química desses óleos foram obtidos frações gasolina, diesel e querosene. O óleo de tungue apresentou o maior percentual em produto destilado (65%) em faixas superiores a 300°C, mais próximo da faixa diesel (SILVA, 2010).

A pirólise do sabão de cálcio de borra ácida de soja foi conduzida em reator batelada, com aquecimento da temperatura ambiente a 440 °C, taxa de 10°C/min apresentou Os rendimentos percentuais médios em produtos sólidos, líquidos e gasosos foram de 28%, 62% e 10%, respectivamente. Neste caso os produtos líquidos apresentaram índice de acidez de 0,1 mg KOH/g, indicando a ausência de ácidos graxos no produto. Foram realizadas análises de RMN e observou-se nos produtos líquidos obtidos a presença dos sinais característicos de hidrocarbonetos e o espectro de carbono indicou a presença de pequenas quantidades de cetonas. (SILVA, *et al*, 2009).

Segundo Silval (2010) estudou o craqueamento dos sabões utilizando-se principalmente sabões de ácido oléico como composto modelo nas reações de craqueamento e foram preparados sabões de sódio, potássio, cálcio e bário e uma amostra comercial de sabão de cálcio derivado de ácidos graxos de soja também foi testada. A Tabela 3.12 apresenta a acidez dos produtos líquidos obtidos e o balanço de massa dos produtos do craqueamento. Os valores da acidez dos produtos líquidos dos sabões de sódio e de potássio apresentaram-se promissores, com acidez bem abaixo dos valores apresentados na literatura para o craqueamento de óleos vegetais e gorduras.

Tabela 3.12: Craqueamento térmico dos sabões básicos de ácido oléico – índice de acidez do produto líquido e balanço da massa.

Amostra	% Produto Líquido	% Resíduo	% Gasoso	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Sabão sódico de ácido oléico	63,10	16,40	20,50	4,8
Sabão potássico de ácido oléico	66,20	33,55	10,25	5,4
Sabão de bário de ácido oléico	70,26	21,53	8,21	28,28
Sabão de cálcio comercial	62,07	28,22	9,71	0,05

FONTE: SILVA, 2010.

3.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Infravermelho (IV) é a chamada radiação quente. Sua energia é suficiente para alterar o estado vibracional e rotacional das moléculas o que resulta na liberação de calor. A radiação infravermelha ocorre na zona invisível e corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Radiação eletromagnética é a energia radiante que tem propriedades de partícula (fóton) e de onda. A radiação eletromagnética tem diferentes intensidades de energia que no conjunto constitui o que chamamos de espectro eletromagnético mostrada na Ilustração 5.

A região normal do infravermelho se estende de 14.290 cm^{-1} - 200 cm^{-1} ; a região de 14.290 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} são chamados de infravermelho próximo e a região de 700 cm^{-1} - 200 cm^{-1} infravermelho distante. (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância(T) e absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante que nela incide, enquanto a absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância. Podem ser utilizados termos semiquantitativos (F= forte, m= médio, f= fraco) para indicar as intensidades (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

O espectro de infravermelho pode ser determinado para amostras sólidas, líquidas, gasosas ou em solução (DYER, 1969).

Um espectrofotômetro infravermelho é simples em princípio, mas contém sistemas ópticos e eletrônicos muito complicados (ALLINGER, 1969).

A espectrometria com transformadas de Fourier (FT-IR) apresenta a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) que é separada em dois feixes, um deles permanece fixo e o outro se move (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizadas nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM) constituem hoje os

principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. São, também, de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra (exceto EM) e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A espectroscopia na região do infravermelho tem sido também, amplamente utilizada em linhas de produção, no controle de processos industriais (LOPES e FASCIO, 2004).

3.11 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{13}C E ^1H

A técnica de RMN de ^1H é muito utilizada também na Química, porém a substância a ser analisada, dissolvida em um solvente apropriado, fica num tubo de vidro de 5 mm de diâmetro. Numa substância química, pequenas diferenças entre ambientes magnéticos de seus núcleos geram diferenças significativas no espectro de ressonância.

Na Química Orgânica utiliza-se principalmente a RMN de ^1H e de ^{13}C para determinar a estrutura dos compostos. A análise por RMN ^1H é mais facilmente obtida que a RMN ^{13}C , pois os núcleos de hidrogênio-prócio são abundantes. Os núcleos de ^{13}C estão presentes nas moléculas com apenas 1,11% da abundância natural do carbono contra 99,98% do ^{12}C . Sua sensibilidade total é apenas 1,6% da sensibilidade do ^1H , daí a necessidade de maior quantidade de amostra ou tempo de análise para obtenção de um espectro de RMN ^{13}C . O carbono-12, mais abundante, não apresenta o fenômeno da ressonância.

As seguintes informações são obtidas num espectro de RMN ^1H :

- 1) o número de sinais: indica o número de hidrogênios com ambientes químicos diferentes;
- 2) a área de cada sinal: é proporcional ao número de hidrogênios de cada tipo de ambiente;
- 3) A posição dos sinais (deslocamento químico): diz o ambiente químico de cada hidrogênio;
- 4) a forma do sinal (singleto, dubleto, tripleto, etc.): indica o número de hidrogênios vizinhos ao núcleo considerado;
- 5) a distância entre as linhas do sinal (constante de acoplamento): informa a intensidade da interação do spin do núcleo considerado em relação aos seus vizinhos.

Os deslocamentos químicos de alguns hidrogênios estão representados na tabela 3.13:

Tabela 3.13: Desvios químicos característicos de ^1H -RMN.

Tipo de Próton	Deslocamento químico (ppm)
Aquila Primária (R-CH ₃)	0,8-1,0
Aquila secundária (R-CH ₂ -R)	1,2-1,4
Aquila terciária (R ₃ -CH)	1,4-1,7
Alílico (R ₂ C=CR-CH ₃)	1,6-1,9
Cetona (R-CO-CO ₃)	2,1-2,6
Acetilênico (RC=CH)	2,5-3,1
Éter (R-O-CH ₂ -R)	3,3-3,9
Ácool (R-CH ₂ OH)	3,3-4,0
Vinílico (R ₂ C=CH ₂)	4,6-5,0
Vinílico (R ₂ C=CHR)	5,2-5,7
Aromático (Ar-H)	6,0-9,0
Aldeído (R-COH)	9,5-9,6
Hidroxila de Álcool (R-COH)	0,5-6,0*
Carboxílico (R-COOH)	10,0-13,0*

* O deslocamento químico destes prótons varia com o tipo de solvente utilizado, com a temperatura e com a concentração. (Fonte: <http://www.oocities.org/vienna/choir/9201/espectrometria3.htm>)

A análise do espectro de RMN de ^{13}C , associada com a análise de espectros de RMN ^1H , permite que se determine a fórmula molecular da substância, a fórmula estrutural e até mesmo a espacial. Em se tratando de moléculas de estrutura complexa, os espectros de RMN ^1H e ^{13}C podem ser obtidos simultaneamente de modo correlacionado, dando origem a categoria da RMN em duas dimensões (2D ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C) (CHAVES,2006).

O RMN de ^{13}C E ^1H é aplicado: na química, análise estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos, solução e estado sólido, indústria do petróleo (catalisadores),polímeros,estudos de interações moleculares,industria farmacêutica,controle de qualidade de fármacos ,bioquímica,estudos da estrutura (enovelamento) de proteínas e peptídeos em solução.

4 MATERIAIS E MTODOS

4.1 MATERIAS

4.1.1 Óleos Vegetais

Os seguintes óleos vegetais e sabões que foram utilizados:

- Óleo da polpa de buriti (*Mauritia Flexuosa L.*) extraído por solvente (éter de petróleo e hexano);
- Óleo da polpa de buriti bruto (adquiridos no mercado do Ver-o-peso, no município de Belém- Pará);
- Óleo de buriti extraído por solvente misturado com óleo de buriti neutralizado;
- Óleo de buriti neutralizado fornecido pela ENGEFAR LTDA (Ananindeua, PA)
- Óleo de palma refinado fornecido pela AGROPALMA;
- Óleo de palma neutralizado fornecido foi fornecido pela Usina Piloto de Produção de Biodiesel ELETROBRAS/UFPA/IME/FADESP .;
- Sabões de buriti (sódio e potássio) produzidos em laboratório.

4.1.2 Catalisadores Ácidos

- Zeólita Ácida HZSM-5 (PP1099) cedido pela CENPES
- Zeólita Ácida HZSM-5 (PP1381) cedido pela CENPES

4.1.3 Catalisadores Básicos

- Carbonato de sódio (Na_2CO_3) calcinado a 300 °C por duas horas em uma mufla (EDG Equipamentos, Modelo: EDG 10 P-S).
- Óxido de cálcio (CaO) calcinado a 900 °C por três horas (EDG Equipamentos, Modelo: EDG 10 P-S).

- Carbonato de cálcio (CaCO_3) Extra Leve, B. Herzog, não foi calcinado.

4.1.4 Outros Materias

- Ciclo Hexano 99 % PA, (Proquímicos);
- Éter de Petróleo PA;
- Hexano PA , Vetec;
- Hidróxido de Sódio , PA, Vetec;
- Hidróxido de Potássio PA , Vetec;

4.1.5 Preparação dos sabões do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa l.*)

4.1.5.1 Preparação do sabão de sódio de óleo de Buriti

O sabão de sódio de óleo de buriti foi obtido preparando uma solução de 30 ml de água destilada com 5,136 g de hidróxido de sódio sólido misturando lentamente . Em seguida a solução de hidróxido de sódio foi adicionada a 36, 165 g de óleo de buriti. A mistura era submetida à agitação vigorosa para a obtenção dos sabões de sódio por 1 hora. Após o período de reação a amostra era guardada para realização dos testes posteriores.

4.1.5.2 Preparação do sabão de potássio de óleo de Buriti

O sabão de potássio do óleo de buriti foi obtido misturando-se lentamente 30 ml de água destilada com 7, 276 g de hidróxido de potássio em um becker até que a mistura ficasse homogênea . Depois de preparada a solução do hidróxido em questão, esta era adicionada a 36, 165 g de óleo de buriti e o sistema reacional mantido sob agitação magnética constante utilizando-se uma placa de aquecimento com agitação. A temperatura era mantida a 105 °C por aproximadamente 1 hora. Após o período de reação a amostra era esfriada e guardada para realização dos testes posteriores. A fotografia 4.1 representa os sabões de potássio e sódio.



Fotografia 4 1: Sabão de potássio e sabão de sódio do óleo de buriti

4.2 PROCESSAMENTOS DOS FRUTOS *IN NATURA*

4.2.1 Coletas dos frutos de Buriti

Os frutos de buriti foram coletados no Bosque do Museu de Mineralogia do Instituto de Geociências, localizado no Campus Básico da Universidade Federal do Pará, município de Belém-PA, em outubro de 2009, sendo as coordenadas (latitude: “01° 27’ 28””; longitude: 48° 21’ 20””; e elevação de + 03 metros), determinada por GPS (Modelo ERITREK/ Vista). Em seguida, os frutos foram transportados para o Laboratório de Operações de Separação (LAOS/LEQ/FEQ/UFPa). A Figura 4.1 ilustra os cachos dos frutos de buriti *in Natura*.



Fotografia 4.2: Cachos e frutos de buriti *in Natura*.

4.2.2 Classificação e Separação dos frutos de buriti *in natura*

No Laboratório de Operações e Separações (LAOS/LEQ/FEQ/UFGA), os frutos foram classificados e separados dos cachos manualmente. Em seguida, foram lavados em solução de hipoclorito de sódio (10 g/l) e acondicionados em sacos plásticos no freezer.

4.2.3 Biometria dos frutos de Buriti *in natura*

A *Biometria* dos frutos foi determinada através da medida dos diâmetros longitudinal (ϕ_1) e transversal (ϕ_2) utilizando-se um Paquímetro (Vonder 150 mm - 6''), e das massas (m_i) utilizando-se balança semi-analítica com precisão de duas casas decimais (Logen Scientific, Modelo: 1087), tendo sido analisados aproximadamente 2500 frutos de buriti *in Natura*.

4.2.4 Despulpamento dos frutos de Buriti *in natura*

Após a *Biometria*, os frutos de buriti *in Natura* foram imersos em água num tanque de 250 l a 45 °C, durante um período de 24 horas, conforme ilustrado na Fotografia 4.3. Este procedimento teve por objetivo facilitar a remoção da casca escamosa aderente a polpa, assim

como o amolecimento da polpa. Em seguida, separou-se manualmente a casca escamosa e retirou-se a polpa dos frutos de buriti, sendo a polpa acondicionada em sacos plásticos, pesada em balança semi-analítica com precisão de duas casas decimais (Logen Scientific, Modelo: 1087) e colocada em freezer a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fotografia 4.3: Tanque de armazenagem

4.2.5 Secagem da polpa úmida dos frutos de Buriti *in natura*

A polpa úmida de buriti conforme ilustrada na Fotografia 4.4, foi submetida a um processo de secagem durante um período de 12 horas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa com recirculação de ar (FABBE, Mod. 170), objetivando-se eliminar a água existente na polpa de buriti, de forma a facilitar o processo de extração mecânica do óleo da polpa de buriti. Foram processados aproximadamente 20,12 kg de polpa úmida de buriti, totalizando 03 (três) bateladas, nas quais foram processadas 12,53Kg, 5,05 Kg, e 2,55 kg, respectivamente.



Fotografia 4.4: Polpa úmida e polpa seca de buriti.

4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI

4.3.1 Extração por Prensagem Mecânica

A extração de óleo da polpa seca de buriti foi realizada em uma prensa mecânica contínua (ERCITEC, Modelo. MPE-40) como ilustrado na fotografia 4.5 a 50 °C e pressão de 15 kg/cm², tendo sido processados aproximadamente 2,0 kg de polpa seca.



Fotografia 4.5: Ilustra a prensa mecânica

4.3.2 Extração por Solvente

A polpa seca de buriti foi submetida à extração por solvente em extratores *Soxlet* conforme ilustrado na fotografia 4.6 com capacidades de 100, 250 e 500 ml, utilizando-se éter de petróleo e n-hexano de grau analítico (PA) como solventes. A polpa de buriti seca foi previamente moída em moinho tipo *Willye* (Tecnal, Modelo: Tr-650) conforme fotografia 4.5.



Fotografia 4.6: Moinho tipo Willye (Tecnal, Modelo: Tr-650).

Os experimentos foram realizados utilizando-se 50, 100, e 200 g de polpa de buriti moída e uma razão massa de solvente/massa de polpa de buriti de 1:2. Em seguida, a mistura óleo de buriti/solvente foi separada por evaporação em rota-evaporador (Heidolph, Modelo: Laborota 4000) sob vácuo de 400 mbar como ilustrado na fotografia 4.7. Após a evaporação, o óleo foi acondicionado em elermeyer de 250 ml e levado a estufa com recirculação de ar (FABBE, Mod. 170) por um período de 12 horas, objetivando a remoção completa do solvente.



Fotografia 4.7: Extrator Soxlet e Rota-evaporador.

O óleo extraído foi pesado para determinação do rendimento através da Equação 1.

$$R = \frac{m_{\text{ÓLEO}}}{m_{\text{AMOSTRA}}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde $m_{\text{Óleo}}$ e m_{Amostras} são as massas, em gramas, de óleo e amostra de polpa de buriti respectivamente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO DE BURITI

Objetivando-se a caracterização física e química do óleo de Buriti, realizou-se as análises no Laboratório de Operações e Separação (LAOS/FEQ/UFPA).

4.4.1 Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (brutos ou refinados), gorduras animais e outros produtos derivados destes.

Uma amostra do óleo de Buriti, cerca de 20 g foi pesada em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) e colocada num erlenmeyer de 500 mL, onde foi dissolvida em 125 mL de uma mistura solvente de Isopropanol (CAQ, Pureza 99,5%) e Tolueno (VETEC, Pureza 99,5%), em partes iguais (50% v/v). Em seguida foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. Foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de Acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 2:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

V_b – volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, mL;

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, mL;

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.4.2 Índice de Saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. Ele é expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra da gordura. O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

Duas amostras, com aproximadamente 2,0 g foram postas em erlenmeyers de 250 mL e em cada um foram adicionados 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (40 g de KOH em 1 litro de álcool etílico a 99,5 %). Em seguida, os dois erlenmeyers foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta aquecedora (QUIMIS, Q-308. 26). Após uma hora, titulou-se a mistura com HCl 0,5 N usando-se fenolftaleína como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco. O Índice de Saponificação, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 3:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

V_b – volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, mL;

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, mL;

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra, g.

4.4.3 Densidade

A densidade do óleo de Buriti foi medida através de uma adaptação do método do picnômetro à temperatura de 25 °C. Foram retirados 20 mL com uma pipeta volumétrica, sendo em seguida pesados numa balança analítica (Logen scientific, Modelo Série 1087). A relação massa por volume foi tomada como a densidade.

4.4.4 Viscosidade

A viscosidade expressa a resistência de um líquido ao escoamento quando submetido a uma tensão cisalhante e está diretamente ligadas com as interações intermoleculares presentes. A medida desta resistência é denominada viscosidade. Essa propriedade aumenta com o aumento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos, ao mesmo passo que diminui com o número de insaturações. A viscosidade foi calculada pela Equação 4.

$$v = K(T - e)$$

(Equação 4)

Onde:

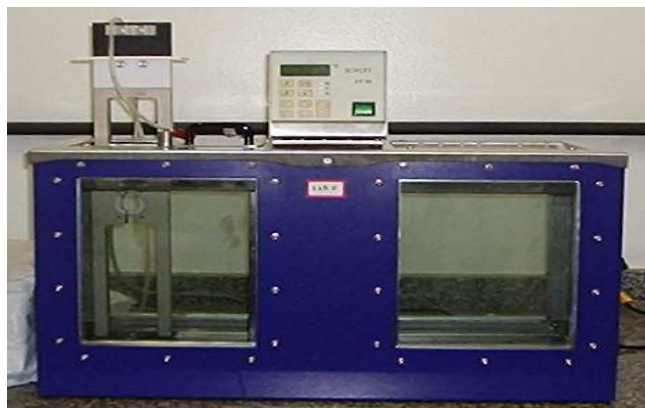
v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

e – correção da energia cinética para o valor de T .

A medida da viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° 513 10) conforme ilustrado na fotografia 4.8 em um tubo capilar n° 300 ($\varnothing = 1,26 \text{ mm}$), em banho termostático a 40°C como mostrado na fotografia 4 a qual está de acordo com as normas: ASTM 446, ASTM D 2515 e Norma ISO 3105.



Fotografia 4.8: Viscosímetro Cannon-fenske

4.5 TESTE DO CRAQUEAMENTO

Os testes de craqueamento térmico e termocatalítico foram realizados no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro)

4.5.1 Equipamento Experimental

4.5.1.1 Unidade em Escala de Bancada

O sistema de reação térmico-catalítico de bancada é constituído dos seguintes itens conforme mostrado na Figura 4.9:

- um reator catalítico construído de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com 3,5 cm de diâmetro e 15,0 cm de comprimento, perfazendo um volume de 125 ml
- um forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrica com potência de 800 W com controlador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP202-000) e termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2)
- um condensador construído de vidro boro-silicato
- um recipiente de coleta em vidro boro-silicato de 250 ml (*elermeyer*)
- uma placa de aquecimento com agitação magnética (IKA, Modelo:)
- um cilíndrico de nitrogênio com válvula reguladora de pressão em dois estágios (CEMPER, Modelo: CS_54)
- um medidor de fluxo de gás (N₂) (Omel, Modelo: 189-162) calibrado para ar (1 atm, 21°C), faixa de vazão de 0-200 ml/min.



Fotografia 4.9: Aparato experimental utilizado para o craqueamento em reator em escala de bancada.

4.5.1.2 Unidade em Escala Semi-piloto

A unidade em escala semi-piloto é uma unidade construída em aço montada sobre uma estrutura móvel conforme ilustrado na fotografia 4.10. A unidade é composta por um reator de aço inox em geometria tubular com volume de 2 litros acoplado a um sistema de aquecimento elétrico de potência de 3500 W, com agitação mecânica (ilustrado na figura do equipamento). A temperatura do reator e a velocidade de agitação são controlados por controles digitais montados num painel de controle. O reator era acoplado a um condensador refrigerado á água, que por sua vez era conectado a um vaso de coleta para os produtos líquidos. Os gases não condensados eram separados neste último vaso e enviados para um sistema de exaustão.



Fotografia 4.10: Unidade Semi-Piloto de Craqueamento Térmico/Catalítico

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.6.1 Unidade em Escala de Bancada

Inicialmente, determinou-se a massa de amostra de 36 g ou 40 ml em balança semi-analítica, com precisão de 0.001 g (Marte, Modelo: AL500), assim como a massa de 10 a 20% de catalisador definido para o teste. Em seguida, os materiais eram introduzidos no reator de vidro boro-silicato. Conectou-se o reator ao condensador, sendo o conjunto inserido no forno cilíndrico (sistema de aquecimento) e conectado ao cilindro de Nitrogênio. Em seguida, ajustou-se a temperatura máxima do reator para 480°C, com a taxa de aquecimentos definida para o experimento (5 ou 10 °C/min) e o fluxo de Nitrogênio para 40 ml/nim. Após, iniciou-se o experimento, anotando-se a temperatura de início do craqueamento e coletando-se o produto craqueado, sendo os gases enviados para um sistema de euxastão. O produto líquido era colocado no funil de decantação para separar a água formada e depois lavado três vezes com água destilada na proporção de 2:1 a temperatura de 80°C. As amostras eram armazenadas em frascos para posterior análise.

4.6.2 Unidade em Escala Semi-piloto

Inicialmente, determinou-se a massa de amostra de 900 g em balança semi-analítica com precisão de 0.01 g, (Marte, Modelo: AL500), assim como a massa de 15 % de catalisador definido para o teste. Em seguida, os materiais eram introduzidos no reator de aço inox e o reator era fechado. Em seguida, sela-se o reator, acoplado-se a tubulação do cilindro de Nitrogênio. A temperatura do reator era então ajustada para 450°C e a taxa de aquecimento em 10°C/mim. Após, iniciou-se o experimento, anotando-se a temperatura de início do craqueamento e coletando-se o produto craqueado, sendo os gases enviados para um sistema de efluxão. O produto líquido era colocado no funil de decantação para separar a água formada e depois lavado três vezes com água destilada na proporção de 2:1 a temperatura de 80°C. As amostras eram armazenadas em frascos para posterior análise.

4.7 ANÁLISES QUÍMICAS DOS PRODUTOS DO CRAQUEAMENTO

As análises químicas dos produtos líquidos craqueados foram realizadas no Laboratório Gen. Pedro Américo de Araújo Jr. (Instituto Militar de Engenharia- Rio de Janeiro).

4.7.1 Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) - MB – 74 a 91 que é aplicável para os óleos vegetais (brutos ou refinados), gorduras animais e outros produtos derivados destes.

4.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro FTIR (Shimadzu, Modelo: Prestige 21) representado na fotografia 4.11. As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr utilizando-se pipetas e as placas

eram montadas com uma leve pressão sobre o líquido, visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} .



Fotografia 4.11: Espectro de Infravermelho acoplado a um computador.

4.7.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio E De Carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mede a absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência entre 4 e 750 MHz, limites que correspondem a comprimentos de onda de aproximadamente 75 e 0,4 m. Neste tipo de espectroscopia, os núcleos dos átomos, e não os elétrons, estão envolvidos no processo de absorção de energia. Para que os núcleos absorvam radiação, é necessário expor a amostra a um campo magnético de vários teslas (T), o que leva os núcleos de interesse aos estados de energia necessários para que ocorra a absorção. (MENDHAM *et al*, 2002). As matérias primas e os produtos obtidos pela reação foram analisados por RMN com a finalidade de se determinar as classes de compostos orgânicos presentes.

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN (Modelo UNITY 300, de 300 MHz). Como solvente usou-se o clorofórmio deuterado; TMS foi usado como referência interna.

Parâmetros para o hidrogênio:

nº de transientes (nt) 128

Parâmetros para o carbono:

nº de transientes (nt) 3940

pw 7,6
d1 1,666

pw 8,7
d1 0

4.7.4 Análise Elementar (CHN)

Cerca de 10 mg de amostra foi pesada em cápsula de estanho e inserida em um tubo de combustão, através do qual flui uma corrente de hélio. Quando a amostra entra no tubo, a corrente de hélio é momentaneamente enriquecida por oxigênio puro e ocorre a combustão instantânea e completa (com ajuda de catalisadores compostos por sais de vanádio e tungstênio).

A mistura dos gases obtida com a combustão passa por um tubo de redução, a fim de remover o oxigênio em excesso, reduzir os óxidos de cromatografia, onde os seus componentes são separados e eluídos até um detector de condutividade térmica.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BÁSICOS E ÁCIDOS

4.8.1 Análise Textural

A determinação das propriedades texturais dos suportes foi feita através da técnica de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, em equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) modelo 2000. A amostra, previamente seca em estufa a 100°C por 24 h, foi submetida à pré-tratamento no próprio equipamento, que consistiu no aquecimento sob vácuo de 5x10⁻³ Torr de cerca de 200 mg de material, a 300°C por 3 h, para retirada de água adsorvida, processo referido como desgaseificação da amostra. Após o tratamento a amostra era pesada novamente para determinação exata da massa da amostra, sob atmosfera de N₂, após permitir o equilíbrio entre o gás e o sólido. A superfície específica foi calculada pelo método BET e o volume de poros pelo método BJH.

4.8.2 Difração de Raio (DRX)

A análise de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo por passo de 4 s. Foi utilizado um equipamento da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1 = 1,54056$, tensão de 40kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1° , com a fenda programável de 3 mm.

4.8.3 Termodessorção a temperatura Programada de Amônia (TPD/NH₃)

A análise de TPD foi realizada para a determinação da acidez total e da distribuição da força ácida dos sítios. As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito TPD/TPR 2900 da Micromeritics, acoplado a um espectrômetro de massas com um quadropólo Balzers, modelo QMS 422.

As amostras foram pré-tratadas com fluxo de He (30 mL/min), sendo o aquecimento realizado em etapas: até 250°C por trinta minutos e 500°C por uma hora utilizando-se uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A adsorção foi efetuada com uma mistura 4% NH₃/He (60 mL/min) por trinta minutos, a uma temperatura de 120°C . Em seguida, um fluxo de He puro (60 mL/min) foi utilizado para a purga do sistema ainda na temperatura de 120°C por aproximadamente uma hora. A termodessorção programada foi realizada com fluxo de He puro (60 mL/min) de 120°C à 600°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.8.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises de ATG foram realizadas em um analisador térmico de marca Shimadzu, modelo TA-50WSI. O procedimento consistiu no aquecimento das amostras com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 900°C . Os testes foram realizados sob fluxo de nitrogênio de 30 ml/min.

4.8.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos com auxílio de um espectrômetro FTIR de marca Shimadzu, modelo Prestige 21. No caso das amostras sólidas (3mg), as amostras foram maceradas junto ao KBr na proporção de 100 mg, sendo posteriormente comprimidas com o auxílio de um pastilhador e a pastilha formada analisada. A resolução do espectro foi de 16 cm^{-1} e a faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.8.6 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido (RMN)

Nesta técnica, a amostra é submetida a um forte campo magnético e registra-se a energia absorvida pelo núcleo dos átomos presentes. A RMN se aplica a núcleos com momento magnético não nulo. A interação entre o núcleo e um campo magnético externo é a base da técnica (DEMIRBAS, 2002).

A análise das amostras de zeólitas por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido nos fornece informações relativas à ordem local (em relação aos átomos de Si) destas amostras. Desta forma, esta técnica complementa as informações sobre a estrutura.

No caso de aluminossilicatos, o espectro de MAS-RMN de ^{29}Si apresenta picos que correspondem a átomos de silício ligados a diferentes números de átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação. A partir das intensidades destes picos, pode-se calcular a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR- “sílica-alumina ratio”) de rede de acordo com a equação 5.

$$\text{SAR} = 2 \times \frac{\sum_{i=0}^4 I_i}{\sum_{i=0}^4 i \times I_i} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde i é o número de alumínio da segunda esfera de coordenação do silício, o qual está representado no espectro pelo pico de intensidade I_i ($\text{Si}(\text{OAl})_i(\text{OSi})_{4-i}$ ou $\text{Si}(i\text{Al})$).

Os grupos silanóis apresentam um pico correspondente ao deslocamento químico de 105 ppm , que se sobrepõe ao pico relativo a Si (1Al). A comparação dos espectros obtidos

utilizando-se apenas MAS (Magic Angle Spinning) com os espectros obtidos por CP-MAS (MAS com polarização cruzada) permite a avaliação da presença de grupos SiOH. O uso de polarização cruzada (CP) faz com que os átomos de silício ligados a grupos OH sejam detectados de forma amplificada.

As análises de RMN-MAS de ^{29}Si e ^{27}Al foram efetuadas em equipamento Bruker, DRX-300 (7,05 Tesla) com sonda 4mm; rotor ZrO_2 4mm, com tampa de Kel-F.

Os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al foram obtidos nas condições mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Condições empregadas para obtenção do espectro de ^{29}Si e ^{27}Al .

Parâmetros utilizados	RMN ^{29}Si { ^1H }	RMN ^{27}Al
Seqüência de pulso	Polarização direta,c/desac.Dipolar	Polarização direta
Velocidade de rotação (Hz)	5000	7000
Intervalo entre pulsos (s)	60	0,3
Número de acumulações	1000	3000
Referência (ppm)	Caulinita (-91,5)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (0,0ppm)
Tempo de análise (por amostra)	17 horas	20 min

4.8.7 Fluorescência de Raios X

A radiação X tem energia suficiente para promover elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra, ocorre a expulsão destes elétrons formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o espaço vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron (efeito Auger). As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõem a amostra, são coletadas e a medida dos seus comprimentos de onda (linha $K\alpha$) é feita fazendo-se com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra (DEMIRBAS, 2002).

O objetivo desta análise é a determinação da composição elementar quantitativa da amostra (SAR global no caso de zeólitas).

As análises de composição química global das amostras foram realizadas através de fluorescência de raios X (FRX) de acordo com o seguinte procedimento:

- a) Calcinou-se aproximadamente 1 g de amostra a 1000°C por uma hora.
- b) Juntou-se com 4g de fundente (mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio), homogeneizou-se em gral de porcelana, passou-se para um cadinho de platina, juntaram-se 0,5 cm³ de uma solução de KI a 2%, evaporou-se em placas de aquecimento e a mistura resultante foi levada a mufla a temperatura de 1100°C por 30 minutos.
- c) Deixou-se esfriar e analisou-se a pastilha formada por fluorescência de raios.

A análise de difração de raios X foi realizada no aparelho de modelo Rigaku RIX 3100 com tubo de ródio (4 W).

5 RESULTADOS E DISCUSÕES

5.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DO BURITI (*Mauritia flexuosa l.*)

Foram processados 20,12 Kg de polpa úmida de buriti na estufa de recirculação de ar (FABBE, Mod.170) em 03 (três) bateladas de 12,53 kg, 5,05 Kg e 2,55 Kg, respectivamente. a massa total de polpa seca obtida foi de 4 kg em seguida a mesma foi muída para extração do óleo em aparelho *Soxlet*.O rendimento do óleo obtido está representado nas tabelas 5.1,5.2 e 5.3.

Tabela 5.1: 1° Rendimento de óleo da Extração do Soxhlet Pequeno

	Massa Entrada (g)		Massa Saída (g)		Rendimento Mássico (%)	
	M Polpa	M Solvente	M Óleo	M Farelo	R Óleo	R Farelo
1ª extração	100	150	39,29	65,66	39,29	65,66
2ª extração	90	150	31,71	58,70	35,23	65,22
3ª extração	100	150	31,71	65,29	31,71	65,29
4ª extração	83,79	150	26,47	59,83	31,59	71,40
5ª extração	90	150	40,47	60,93	44,97	67,70
6ª extração	90	150	29,18	59,32	32,42	65,91
7ª extração	90	150	25,13	63,03	27,92	70,03
8ª extração	90	150	27,86	27,86	30,96	30,96
9ª extração	90	150	21,93	67,08	24,37	74,53
10ª extração	90	150	27,04	61,33	30,04	68,14
11ª extração	90	150	26,30	59,66	29,22	66,29
12ª extração	90	150	31,87	84,62	35,41	94,02
13ª extração	90	150	34,35	61,71	38,17	68,57
14ª extração	90	150	30,52	62,45	33,91	69,39
15ª extração	90	150	30,95	74,24	34,39	82,49
Rendimento de Médio (%)					33,31	68,37

Tabela 5.2: 2° Rendimento de óleo da Extração do Soxhlet Médio

	Massa Entrada		Massa Saída		Rendimento em Massa	
	M Polpa	M Solvente	M Óleo	M Farelo	R Óleo	R Farelo
1ª extração	100	200 (ml)	28,43	63,70	28,43	63,70
2ª extração	100	200 (ml)	33,24	68,70	33,24	68,70
3ª extração	100	200 (ml)	33,50	66,12	33,50	66,12
4ª extração	100	200 (ml)	29,79	70,27	29,79	70,27
5ª extração	100	200 (ml)	34,16	66,55	34,16	66,55
6ª extração	100	200 (ml)	15,74	63,13	15,74	63,13
7ª extração	100	200 (ml)	27,92	66,56	27,92	66,56
8ª extração	100	200 (ml)	30,82	62,02	30,82	62,02
9ª extração	100	200 (ml)	31,63	68,47	31,63	68,47
Rendimento Médio (%)					29,47	66,17

Tabela 5.3: 3° Rendimento de óleo da Extração do Soxhlet Grande

	Massa Entrada		Massa Saída		Rendimento em Massa	
	M Polpa	M Solvente	M Óleo	M Farelo	R Óleo	R Farelo
1ª extração	200	300	67,81	123,41	33,91	61,71
2ª extração	190	300	62,49	124,44	32,89	65,49
3ª extração	200	300	55,94	123,38	27,97	61,69
4ª extração	200	300	59,37	130,38	29,69	65,19
5ª extração	170	300	72,29	107,66	42,52	63,33
6ª extração	200	300	64,55	134,64	32,28	67,32
7ª extração	200	300	63,14	137,45	31,57	68,73
8ª extração	200	300	62,52	149,60	31,26	74,80
9ª extração	200	300	78,75	137,11	39,38	68,56
10ª extração	200	300	68,52	143,72	34,26	71,86
11ª extração	200	300	79,86	132,91	39,93	66,46
12ª extração	200	300	61,30	151,53	30,65	75,77
13ª extração	200	300	58,52	132,83	29,26	66,42
14ª extração	200	300	64,30	140,28	32,15	70,14
15ª extração	200	300	55,20	136,86	27,60	68,43
16ª extração	200	300	65,65	150,93	32,83	75,47
Rendimento Médio (%)					32,83	70,36

Portanto nas três tabelas que a cada 100g de polpa seca e moída a porcentagem de óleo foi de aproximadamente de 30 % e a porcentagem de farelo foi acima de 65 % obteve um total de óleo extraído de 2 litros. Observa-se que dentre os dois tipos de solvente utilizados o hexano e éter de petróleo apresentaram o mesmo percentual de óleo extraído, os resultados demonstram que a extração do óleo de buriti é favorável com esses solventes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE BURITI (*Mauritia flexuosa l.*)

5.2.1 Caracterização do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa l.*)

Neste trabalho foram utilizadas quatro amostras de óleo de Buriti: óleo bruto adquirido no mercado do Ver o peso (Belém-PA), óleo de buriti extraído por solvente, óleo de buriti neutralizado e óleo de buriti extraído por solvente misturado com buriti neutralizado. A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos nas análises físico-químicas dos óleos utilizados. .). Pode-se observar que os resultados estão consoantes com os valores descritos na literatura, conforme ilustrado na tabela 5.4 exceto o índice de saponificação do óleo de buriti misturado que foi elevado com relação aos demais. Quanto ao parâmetro índice de acidez, este apresentou um valor relativamente elevado caracterizando o material de estudo como uma matéria prima rica em ácidos graxos livres, motivando desta forma a execução do processo de neutralização.

Tabela 5.4: Características físico-químicas do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa l.*).

Amostra	Massa Específica a 25°C (Kg/m ³)	Viscosidade Cinemática (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	Índice de Saponificação (mg KOH/g amostra)
Óleo de Buriti Bruto (óleo 1)	865,8	46, 8642	3, 1865	199,14
Óleo de Buriti Extraído Por Solvente (óleo 2)	864,2	46, 1325	1, 4841	192,82
Óleo de Buriti Extraído por Solvente Misturado com Neutralizado (óleo 3)	864,1	45, 1942	1, 2327	382,77
Óleo de Buriti Neutralizado (óleo 4)	920,6*	47, 2500*	0,53*	195,09*

FONTE: *Dados fornecidos por SANTOS, 2011.

5.2.2 Infravermelho do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa L.*)

Os espectros de infravermelhos das amostras de óleo de buriti estão representados nas figuras 5.1.

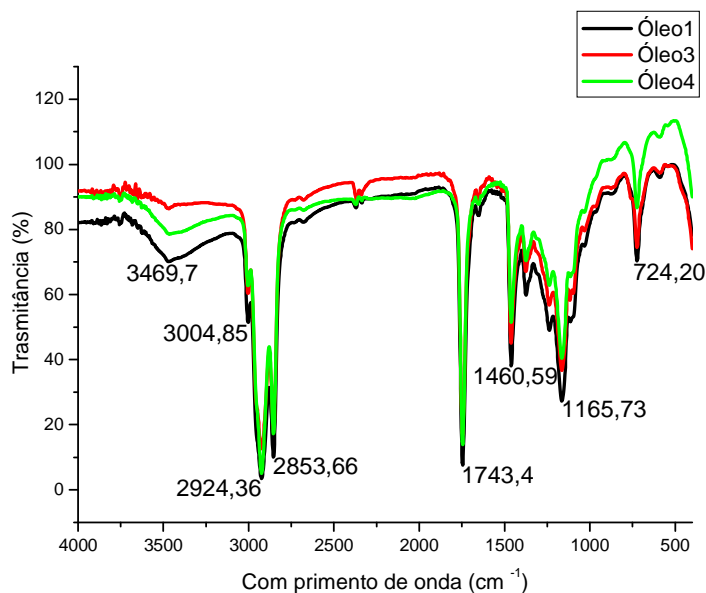


Figura 5.1: Espectros de Infravermelho do óleo de buriti Bruto (óleo 1), óleo de buriti misturado (óleo 3) e óleo de buriti neutralizado (óleo 4).

Os espectros dos óleos analisados são espectros típicos de óleos vegetais, com destaque para a banda em 1743 cm⁻¹ característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos.

5.2.3 RMN de ¹³C de ¹H do óleo da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa L.*)

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H da amostra de óleo de buriti neutralizado estão representados nas Figuras 5.2 e 5.3. De uma forma geral, os espectros apresentam perfis típicos de óleos vegetais.

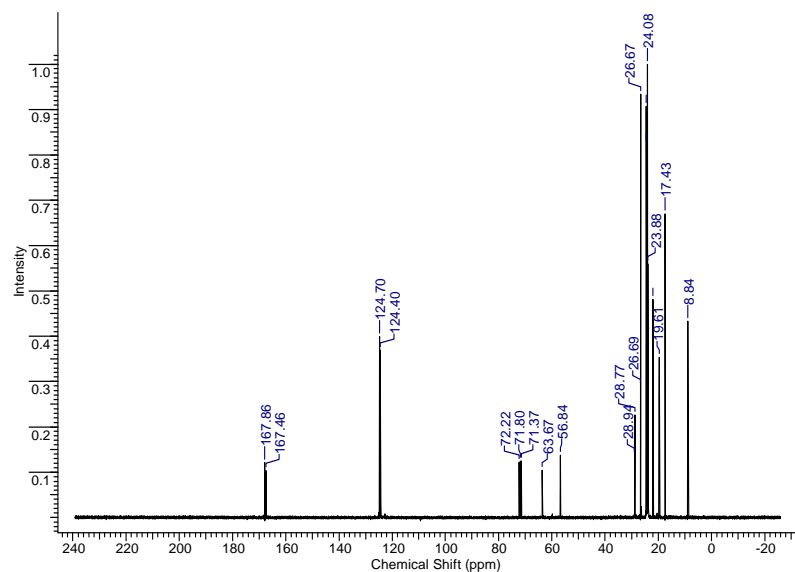


Figura 5.2: Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de buriti neutralizado (óleo 4).

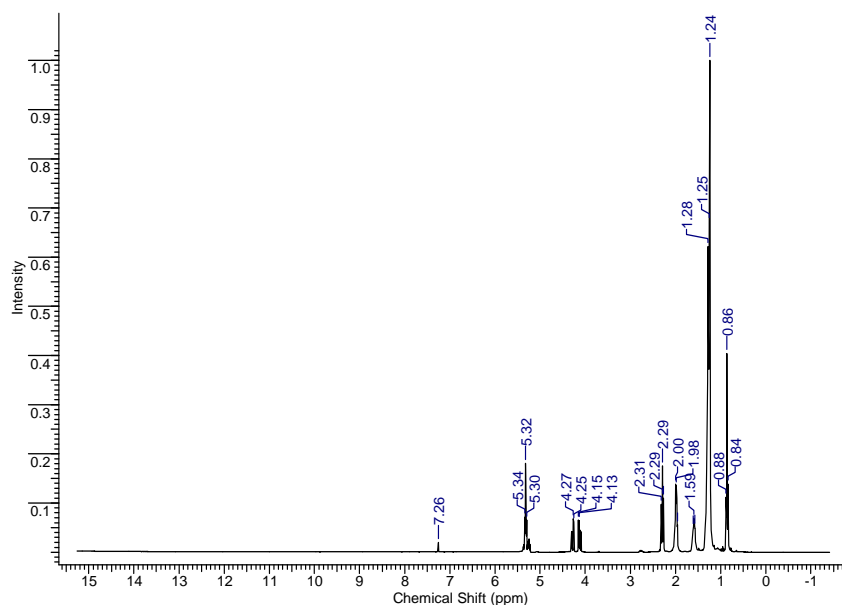


Figura 5.3: Espectro de RMN de ^1H do óleo de buriti neutralizado (óleo 4).

O espectro de RMN ^{13}C do óleo de buriti (Figura 5.3) apresenta picos em 165-170 ppm características de carbonila de éster, picos em torno de 125 ppm referente a carbonos ligados por dupla ligação e picos em 63 ppm característico de carbono de glicerina de acordo com a tabela 5.5.

Tabela 5.5: Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do óleo de buriti neutralizado.

Tipos de Carbono	Deslocamento químico (ppm)
63 ppm	CH ₂ (Glicerina)
72,4 ppm	CH de glicerina
125 ppm	C = C
165-170 ppm	R- CO ₂ -R

As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam um resumo dos picos presentes no espectro de RMN de ¹³C e ¹H do óleo de buriti (Figura 5.2 e 5.3), com destaque para os deslocamentos químicos (quarteto) de 4,13- 4,27 ppm característico de carbonila de Ésteres no espectro de próton (¹H)

Tabela 5.6: Deslocamentos químicos característicos dos compostos constituintes do óleo de buriti neutralizado.

Tipo de Próton	Deslocamento Químico (ppm)
Alquila primária - R-CH ₃	0,8-1,0
Alquila secundária - R-CH ₂ -R	1,2-1,4
Carbonila de Ésteres - R-CO ₂ -R	3,5-4,5
Vinílico - R ₂ C=CHR	5,2-5,7

Os óleos de palma (refinado e neutralizado) utilizados em testes comparativos preliminares eram produtos comerciais (óleos refinados) e não foram caracterizados por RMN.

5.2.4 Análise de CHN do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.)

Foram analisados dois tipos de óleos: o óleo de buriti extraído por solvente e o óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado. Os resultados estão representados nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9.

Tabela 5.7: Percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio.

Amostras	P(%)			
	C	H	N	O*
Óleo Buriti extraído por solvente	77,3	11,9	0,2	10,6
Óleo de Buriti Extraído por Solvente misturado com neutralizado	77,2	12,2	0,4	10,2

Tabela 5.8: Razões atômicas nas amostras.

Amostras	Relações X/Y			
	H/C	O/C	H/O	N/C
Óleo Buriti extraído por solvente	1,85	0,102	18,3	0,022
Óleo de Buriti Extraído por Solvente misturado com neutralizado	1,89	0,099	19,06	0.004

Tabela 5.9: Fórmula Empírica dos óleos de buriti.

Amostras	Fórmula Empírica
Óleo Buriti extraído por solvente	CH _{1,85} O _{0,10}
Óleo de Buriti Extraído por Solvente misturado com neutralizado	CH _{1,89} O _{0,10}

Corroborando o que já tinha sido observado nos espectros de infravermelho (ver figura 5.1), verifica-se que praticamente não há diferença entre o óleo extraído por solvente e o outro utilizado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.3.1 Catalisadores Ácidos

5.3.1.1 Infravermelho

Os catalisadores ácidos zeolíticos HZSM-5 (referências PP1381 e PP1099) utilizados neste trabalho foram caracterizados por OTZ, 2010. A espectroscopia de infravermelho foi empregada para estudar as superfícies externa e interna das zeólitas; os espectros são mostrados nas Figuras 5.4 e 5. 5. Os espectros mostram bandas largas entre 1200 e 1100 cm^{-1} e bandas em torno de 450 cm^{-1} , que correspondem a vibrações internas dos tetraedros (TO_4 onde T = Si e Al) unidades primárias de construção, portanto, insensíveis a modificações estruturais do aluminossilicato. Entretanto, a banda próxima a 800 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação entre tetraedros, tanto a vibrações internas como externas, portanto, dependente da estrutura do aluminossilicato. Além destas bandas, observa-se uma banda em torno de 550 cm^{-1} , atribuída a vibrações do alumínio extra reticular dos tetraedros. Esta banda é sensível à estrutura do aluminossilicato, indica à presença de anéis de cinco membros que permite determinar o grau de cristalinidade, típicos da HZSM-5 (OTZ, 2010).

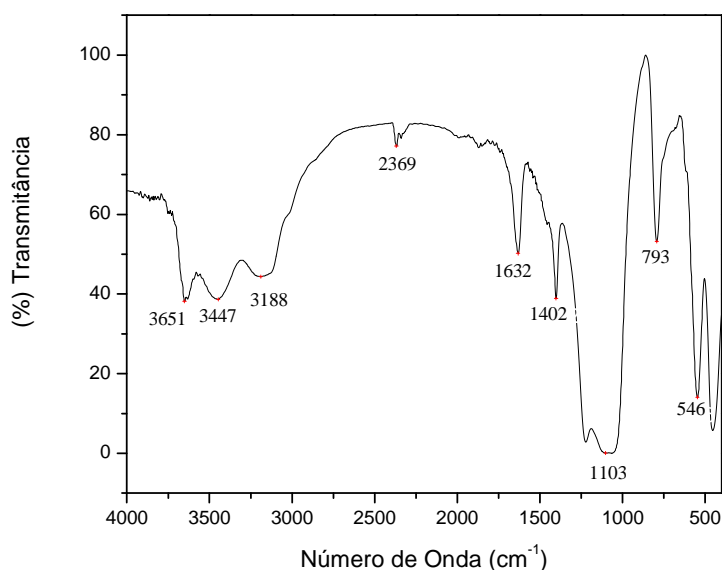


Figura 5.4: Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1381) (OTZ, 2010)

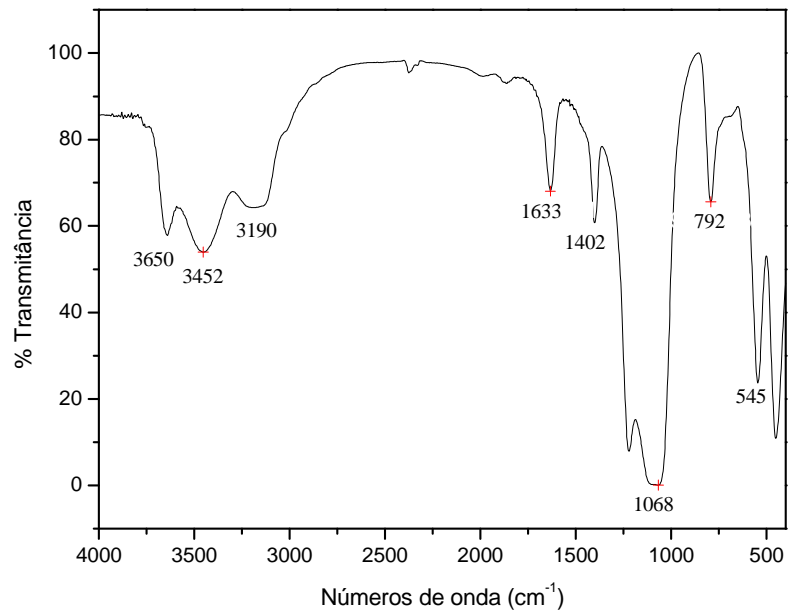


Figura 5.5: Espectro de infravermelho da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010)

Vale ressaltar que a relação entre as bandas 550 e 450 cm⁻¹ permite determinar o grau de impureza das zeólitas.

5.3.1.2 Difração de Raios X

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam difratogramas de raios X das duas zeólitas HZSM-5 (PP 1381 e PP 1099). As raias assinaladas são raias características da HZSM-5 conforme indicado na ficha JCPDS 42-0305 e comprovam a identidade dos materiais.

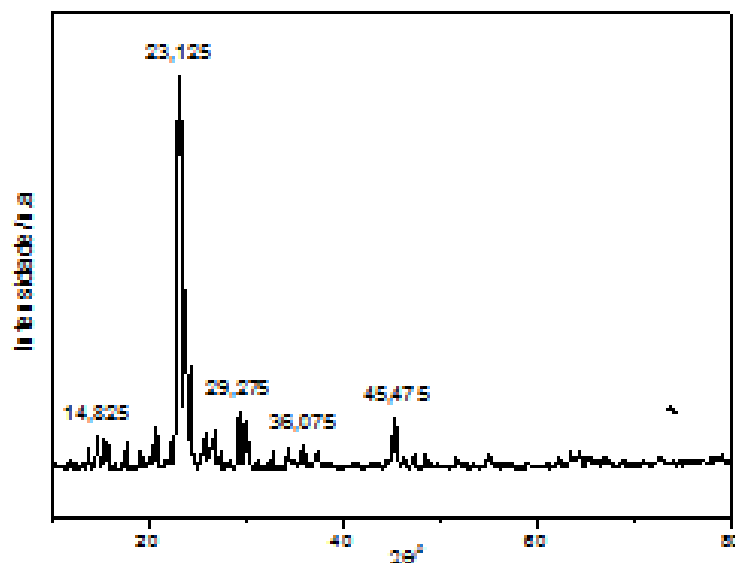


Figura 5.6: Difratograma de Raios X da HZSM-5 (PP1099) (OTZ, 2010).

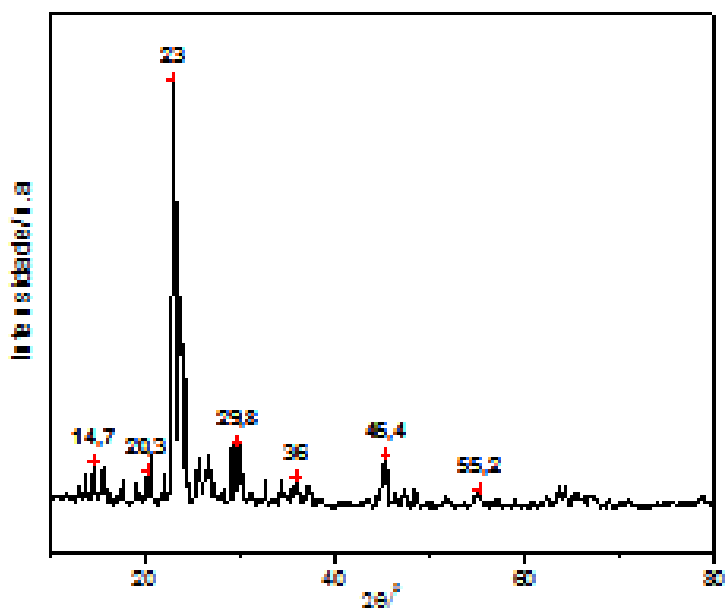


Figura 5.7: Difratoograma de Raios X da HZSM-5 (PP1381) (OTZ, 2010)

5.3.1.3 Análise Textural

As propriedades texturais dos catalisadores ácidos foram obtidas por adsorção de nitrogênio usando a equação de BET. As medidas da área específica, bem como os volumes de micro poros e tamanhos médios de poros estão apresentados na Tabela 5.10. As amostras de zeólitas HZSM-5 apresentaram áreas compatíveis com este tipo de material (LUGSTEIN *et al*, 1997).

Tabela 5.10: Análise textural dos catalisadores testados.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de microporos (cm^3/g)	Tamanho médio de poros (\AA)
HZSM-5 (PP1099)	246	0,11	18,72
HZSM-5 (PP1381)	241	0,10	19,6

FONTE: Otz (2010)

5.3.1.4 Análise Térmica

A Tabela 5.11 apresenta um resumo das perdas de massa por aquecimento obtido por TGA para os catalisadores HZSM-5 utilizados. As perdas ocorreram em temperaturas inferiores a 50 °C, que podem ser associadas à remoção da umidade dos sólidos.

Tabela 5.11: Resultado das perdas de massa, amostras de HZSM-5.

Amostra	Perda de massa (%P/P)	
	T (°C)	Perda
HZSM-5 (PP1381)	47	8,5
HZSM-5 (PP1099)	45	8,2

FONTE: Otz (2010)

5.3.1.5 Análise Química

A análise química global usando esta técnica inclui todos os alumínio presentes, isto é, os da rede cristalina, os extras-redes ou ainda aqueles presentes como impurezas no sistema. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Análise de fluorescência de raios-X das zeólitas (PP 1099e 1301).

Determinações (%)	PP1381	PP1099
SiO ₂	93	93
Al ₂ O ₃	7	7
SO ₃	-	-1
Razão Si/Al	13	14

FONTE: Otz (2010)

A análise indica que as amostras apresentam teores de Si e Al semelhantes, com uma pequena diferença na razão global Si/Al.

5.3.1.6 RMN de ^{29}Si e ^{27}Al

A análise por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al complementa a análise química global uma vez que determina a razão sílica alumina (SAR) da rede cristalina. Assim, podem-se identificar os átomos de alumínio indiretamente, já que eles afetam os átomos de silício que estão na rede. Os valores obtidos estão resumidos na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Razão sílica alumina (SAR) das zeólitas (PP1099 e PP1381)

Amostra	SAR
HZSM-5 PP1381	38
HZSM-5 PP1099	47

FONTE: Otz (2010)

Para determinar o alumínio extra rede foi realizada a análise de RMN ^{27}Al . A Tabela 5.14 resume os resultados encontrados.

Tabela 5 14: Identificação alumínio extra rede das zeólitas (PP 1099 e PP 1381)

Amostra	Área (% molar)	OBS.
HZSM-5 PP1381	100	Sítios Al rede
HZSM-5 PP1099	93,5	Sítios Al rede
	6,5	Sítios Al não estrutural

FONTE: Otz (2010)

O aumento do SAR, indicando retirada de Al da rede zeolítica, seguiu a ordem PP1381 < PP1099. Essa retirada da rede foi acompanhada pelo aparecimento de Al extra-rede. Efetivamente, a área correspondente aos sítios de Al extra-rede acompanhou a ordem de aumento de SAR.

5.3.1.7 TPD de amônia - TPD NH_3

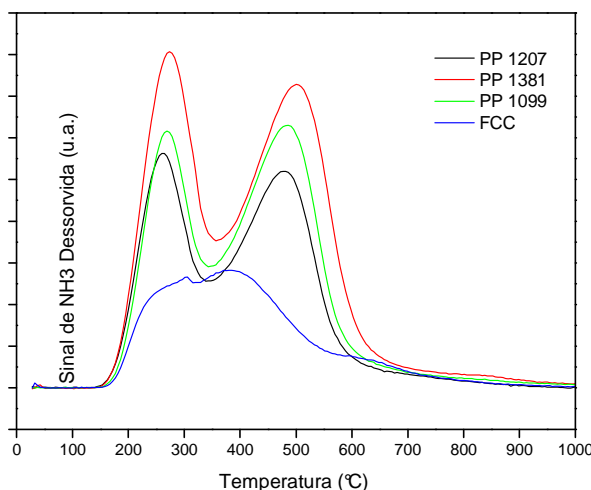
Os resultados de TPD de amônia das zeólitas, mostrados na Tabela 5.15, indicam a que a amostra PP 1381 possui uma acidez global maior que a PP 1099. Este resultado está de acordo com resultado de SAR das zeólitas.

Tabela 5.15: Quantificação dos sítios ácidos por TPD/NH₃.

Amostra	Acidez (μmol/g)
HZSM-5 PP1381	5957
HZSM-5 PP1099	4687

FONTE: Otz (2010)

Os perfis de dessorção de amônia das zeólitas HZSM-5 apresentam dois picos, estando de acordo com o reportado na literatura (JIN, 2010). O primeiro, próximo a temperatura de 270°C corresponde aos sítios ácidos fracos e o outro próximo a 510°C corresponde aos sítios ácidos fortes de acordo com a figura 5.8.

**Figura 5.8:** TPD de NH₃ das zeólitas PP 1207; PP 1381; PP1099 e FCC (OTZ, 2010).

Observação: Na figura 5.8 dos quatro catalisadores representados na mesma apenas dois foram utilizados neste trabalho (zeólitas PP 1381 e PP 1099)

5.3.2 Catalisadores Básicos

5.3.2.1 Infravermelho

Neste estudo, foram utilizados como catalisadores básicos os carbonatos de sódio e de cálcio (Na₂CO₃ e CaCO₃) e o óxido de cálcio (CaO), todos previamente caracterizados por SILVA, 2010.

Inicialmente, estes sólidos foram analisados por espectrometria de infravermelho. Os sinais das bandas de absorção das vibrações do ânion CO_3^{2-} , compreendidos entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, característicos de carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, estão presentes no espectro do Na_2CO_3 e CaCO_3 apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10.

De um modo geral, os espectros dos carbonatos apresentaram bandas largas de absorção com número de onda na faixa de 3700 cm^{-1} a 3410 cm^{-1} características das vibrações simétricas e assimétricas de moléculas de águas adsorvidas na sua superfície. Observam-se bandas características de vibrações de estiramento próximas a 3400 cm^{-1} . Especialmente, as características de vibrações de estiramento próximas a 3400 cm^{-1} das distorções nas ligações hidrogênio (NICKOLOV *et al* 2003). Devido à alta eletropositividade ou natureza básica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, seus compostos são muito estáveis, com exceção do sódio que forma carbonato e bicarbonato sólido estável.

O carbonato de cálcio apresenta três formas polimórficas: a calcita, a aragonita e a vaterita. Destas, a calcita é o polimorfo mais abundante e estável e a vaterita é o mineral mais escasso. Comparando os sinais observados com os sinais publicados por BESSLER e RODRIGUES (2008), o espectro apresenta as vibrações características da calcita. Não foi verificada a presença da banda em 745 cm^{-1} característica da forma polimórfica vaterita.

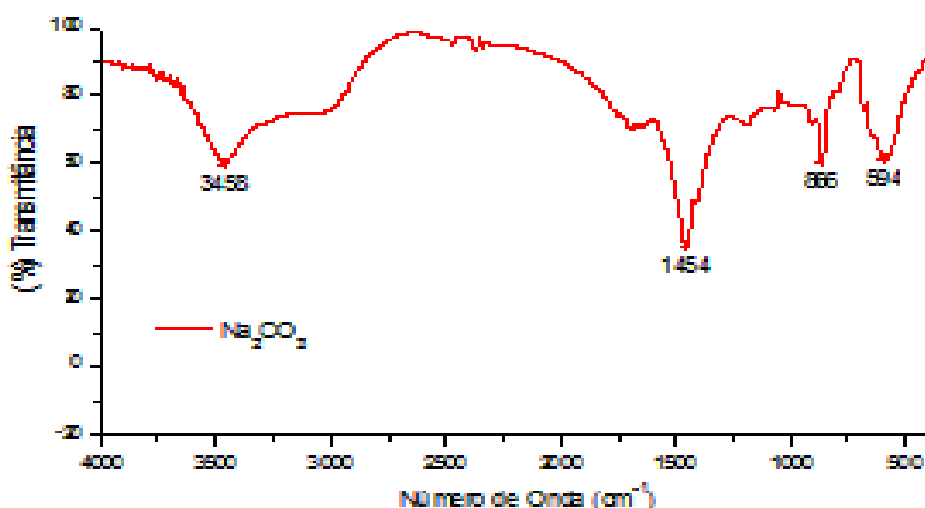


Figura 5.9 : Espectro de infravermelho do carbonato de sódio. (SILVA, 2010).

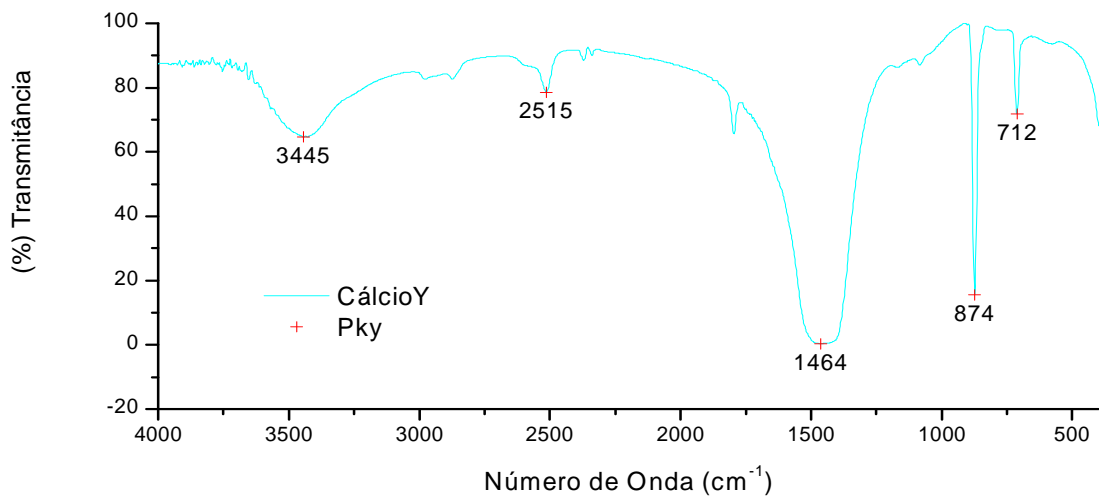


Figura 5.10: Espectro de infravermelho do carbonato de cálcio. (SILVA, 2010).

A Figura 5.11 apresenta o espectro de infravermelho do óxido de cálcio. A banda intensa que aparece em 3642 cm⁻¹ é característica da vibração de estiramento de ligação OH no Ca(OH)₂. No entanto, as bandas presentes nas regiões de número de onda de 1427 e de 876 cm⁻¹ indicam a rápida formação de carbonato, proveniente da quimissorção de CO₂ do ar na superfície do Ca(OH)₂ (PEREIRA *et al* ,2009).

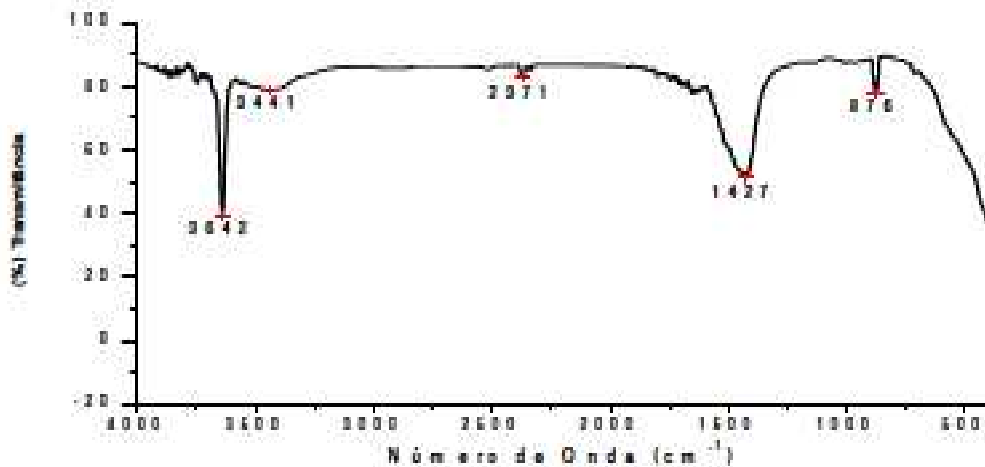


Figura 5.11: Espectro de infravermelho do Óxido de Cálcio. (SILVA, 2010).

5.3.2.2 Difração do Raio X

A identificação do carbonato básico foi feita por difração de raios X. O Na_2CO_3 possui três formas polimórficas, duas monoclinicas (beta, gama) e outra hexagonal (alfa), que são estáveis a diferentes temperaturas. No entanto, o Difratoograma do carbonato de sódio usado neste trabalho (Figura 5.12) apresentou somente parâmetros de rede de sistema monoclinico, identificado pela ficha JCPDS 77-2082 com algumas raias correspondentes aos planos cristalinos (310) ($2\theta=35,3$), (112) ($2\theta=38,1$), (002) ($2\theta=30,2$) e (221) ($2\theta=41,6$). Estes dados são semelhantes aos observados por STOICA *et al* (2009).

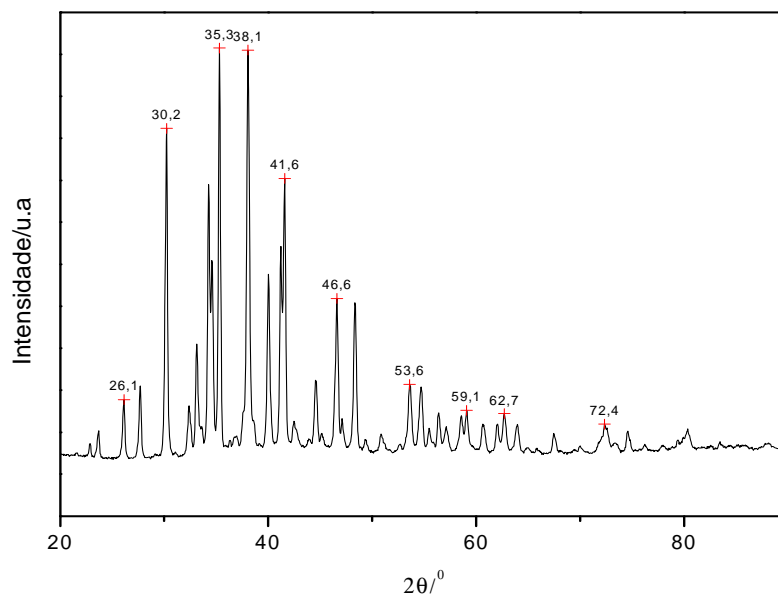


Figura 5.12: Difratoograma de Raios X do carbonato de sódio (Na_2CO_3). (SILVA, 2010).

A Figura 5.13 apresenta o difratograma do carbonato de cálcio tipo calcita com raias correspondentes aos planos cristalinos (012) ($2\theta=23,1$), (104) ($2\theta=29,5$), (110) ($2\theta=36,0$), (110) ($2\theta=39,5$), (202) ($2\theta=43,2$) e (116) ($2\theta=48,6$) de acordo com a ficha JCPDS 77-2082, corresponde aos parâmetros de rede de um sistema monoclinico. Dados semelhantes foram observados por HU *et al* (2010).

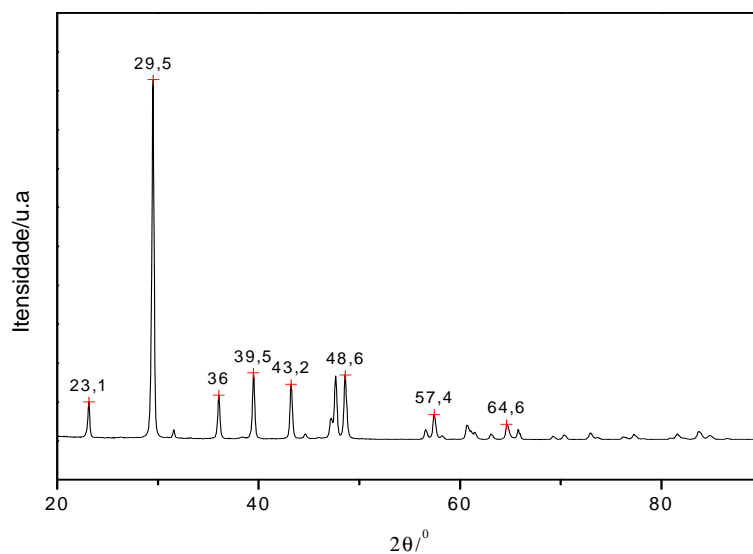


Figura 5.13: Difratograma de Raios X do carbonato de cálcio (CaCO_3). (SILVA, 2010).

As análises por difração de raios X mostraram que os carbonatos utilizados apresentaram composições químicas concordantes com o grau de pureza pré-determinado pelos fabricantes, quando comparados individualmente com as fichas de banco de dados da JCPDS.

5.3.2.3 Análise Térmica

A análise térmica das amostras foi realizada com objetivo de verificar o comportamento dos catalisadores sob a ação da temperatura. A figura 5.14 apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATG) para o carbonato de sódio.

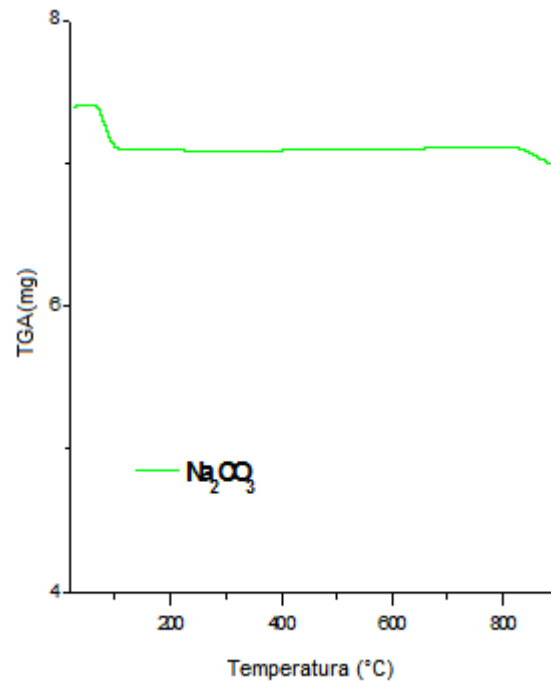


Figura 5.14: Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de sódio (Na_2CO_3).

O perfil termogravimétrico da amostra de carbonato de sódio apresenta uma pequena perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, possivelmente associada à perda de umidade. A amostra se mostrou estável até temperatura de 800 °C.

A figura 5.15 apresenta a curva de ATG do carbonato de cálcio. Verifica-se que a temperatura de decomposição inicia-se a aproximadamente 590 °C, com um máximo em 737 °C. Tal decomposição na faixa de temperatura de 590 a 750 °C é responsável pela percentagem de perda de massa apresentada na curva de ATG.

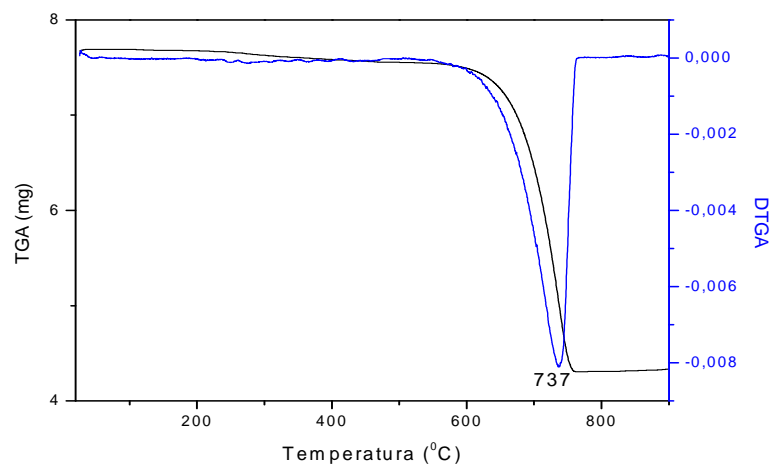


Figura 5.15: Resultado da análise termogravimétrica do carbonato de cálcio.

Verifica-se que quanto mais fortes as ligações no óxido metálico, menor a temperatura de decomposição do carbonato. Para cátions com maior carga e menor raio, a diferença entre as energias reticulares do óxido e do carbonato é maior, favorecendo a conversão carbonato óxido, que ocorre com grande aumento de energia reticular (MAIA e OSÓRIO, 2003). A título de referência, as temperaturas de decomposição dos catalisadores básicos utilizados, à pressão atmosférica, estão indicadas na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Decomposição térmica de carbonatos básicos

Amostra	Temperatura de decomposição (°C)
CaCO_3^a	707 °C
Na_2CO_3^b	Acima de 1000°C
CaO^c	825- 900 °C

a)ref: Oniyama e Wahlbeck; b) Basf; c) óxido de cálcio,2011

5.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE BURITI EM UM REATOR COM ESCALA DE LABORATÓRIO

O craqueamento térmico (realizado sem catalisador) foi utilizado como referência neste estudo. A tabela 5.17 mostra os rendimentos obtidos com dois tipos de óleos de buriti e com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/mim, com temperaturas finais de 450 a 480 °C. O craqueamento térmico dos triglicerídeos visava à obtenção de misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para utilização como biocombustível, com ênfase na obtenção de produtos de baixa acidez.

Tabela 5.17: Acidez da matéria prima e dos produtos e rendimento do craqueamento térmico do óleo de Buriti, em um reator batelada em escala de laboratório.

Óleo	Produto	Taxa [°C/mim]	Temperatura [°C]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez do produto [mg _{KOH} /g]
Óleo 1	Produto 1	10	450	60,00	30,80	9,20	156,50
Óleo 1	Produto 2	5	480	87,47	0,93	11,59	138,50
Óleo 2	Produto 3	10	480	84,37	1,00	14,62	127,20
Óleo 2	Produto 4	5	480	86,54	0,62	12,84	127,90

Óleo 1: Buriti Bruto e Óleo 2: Buriti extraído por solvente

No teste com a temperatura final de 450°C, o rendimento do produto líquido foi de apenas 60 %, gerando mais resíduo no reator do que gases. Aumentando-se a temperatura final para 480°C, o rendimento aumentou para valores acima de 80 %, diminuindo a quantidade de resíduo e aumentando a quantidade de gases. Estes resultados estão de acordo com os resultados de SILVA, 2010, que observou que o aumento da temperatura do craqueamento térmico leva ao aumento no rendimento em produtos líquidos.

As análises de índice de acidez dos produtos líquidos obtidos a partir dos testes de craqueamento térmico do óleo de buriti indicam que o aumento da temperatura provoca uma diminuição do índice de acidez. No entanto, mesmo nos testes com a temperatura final de 480 °C, os índices de acidez foram muito elevados. Isto indica que a decomposição térmica das moléculas de triglicérides gera principalmente ácidos graxos livres.

Os espectros de infravermelho do óleo de buriti e dos produtos líquidos 2 e 3 do craqueamento térmico com número de ondas na faixa de 4000 – 500 cm⁻¹ estão apresentados nas figuras 5.16. O espectro de infravermelho do produto 4 está no anexo F.

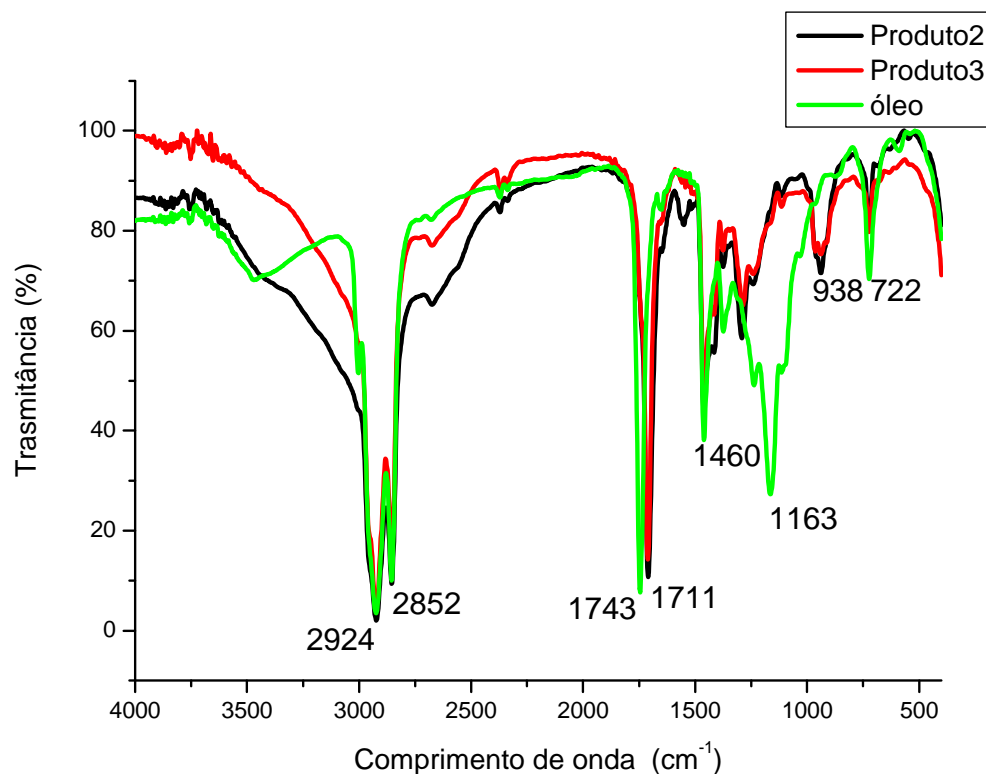


Figura 5.16: Espectro de Infravermelho do **Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de 10°C/mim a 480 °C** (Produto 2) e Espectro de Infravermelho **Produto líquido térmico de buriti bruto** com taxa de 5°C/mim a 480 °C (Produto 3) e óleo de buriti de buriti bruto.

Ao analisar e comparar os espectros de infravermelhos dos produtos craqueados 2 e 3 com óleo de buriti bruto, que mostra claramente a transformação da matéria-prima (triglicerídeo) no produto do craqueamento (ácidos graxos), houve o desaparecimento da banda de 1743 cm⁻¹ característica da presença de carbonilas de ésteres dos triglicerídeos e o aparecimento de uma banda em 1709 cm⁻¹, característica de carbonilas de ácidos graxos livres. Estes resultados confirmam aqueles já indicados pelos elevados índices de acidez dos produtos (SILVA *et al* 2010- b). Consideráveis bandas de absorção de infravermelho foram observadas entre 3000 e 2800 cm⁻¹ para todos os produtos líquidos térmicos.

A comparação entre os espectros de infravermelho dos óleos de Buriti e dos produtos do craqueamento térmico a 480°C com taxas de 5 e 10 °C/mim para fins de referência estão apresentadas na tabela 5.18 as demais vibrações dos ácidos carboxílicos.

Tabela 5 18: Vibrações características dos produtos líquidos e do óleo

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Produto 2	Produto 3	Óleo de buriti
3400-2400	OH	X	X	-
2924	Deformação axial de CH ₃	X	X	X
2852	Deformação axial de CH ₂	X	X	X
1743	C=O de ésteres	-	-	X
1711	C=O de ácido carboxílico	X	X	-
1460	Deformação angular de CH ₂	X	X	X
938	OH fora do plano	X	X	-
722	Deformação assimétrica de CH ₂	X	X	X

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H do produto líquido do craqueamento térmico com taxas de 5 °C/mim estão representados a seguir nas figuras 5.17 e 5. 18 os outros espectros de RMN estão no anexo A.

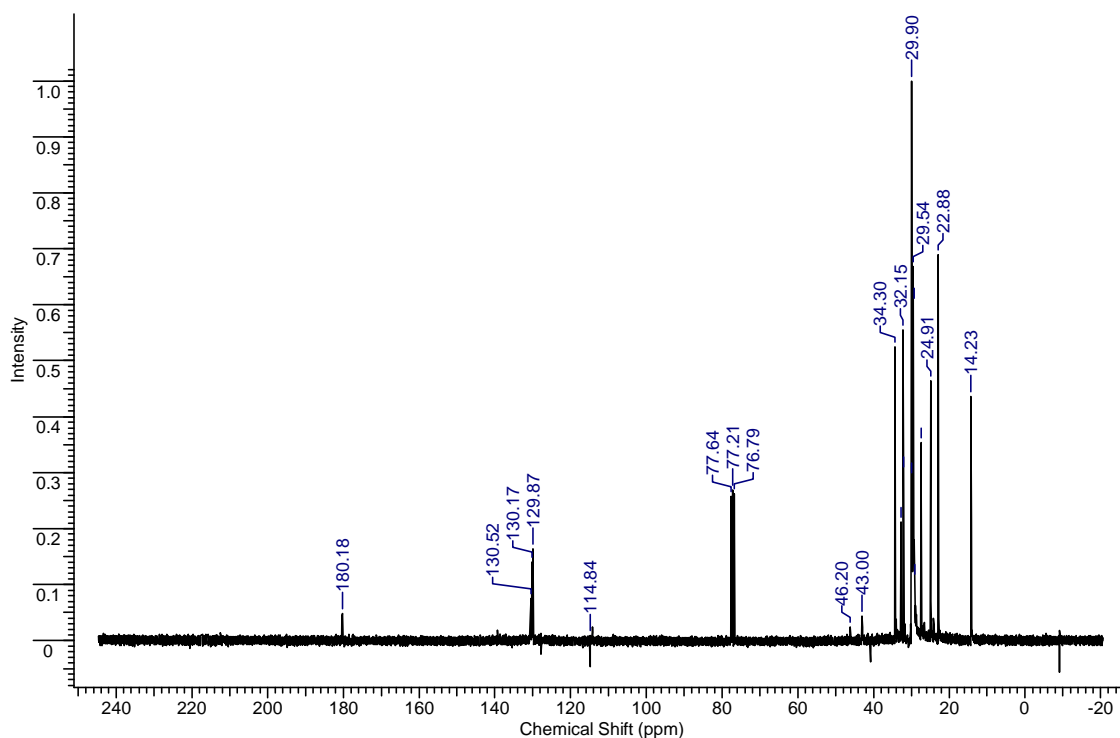


Figura 5.17: Espectros de RMN de ¹³C do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de 5°C/mim a 480 °C

Visto que o espectro de RMN ¹³C do óleo de buriti (figura 5.2) apresenta bandas de 165-170 ppm características de carbonila de éster e 63 ppm característica de carbono de glicerina, enquanto que os espectros dos três produtos craqueados térmicos não apresentam

essas bandas características, fica evidenciada a quebra das moléculas do triglicerídeo. Em contrapartida, os produtos apresentam um pico a 180 ppm característico de carbonila de ácido graxo, consoante com alto índice de acidez e o espectro de infravermelho de acordo com a tabela 5.19.

Tabela 5.19: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos dos compostos constituintes dos produtos líquidos dos craqueamentos térmicos.

DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,23-46,20 ppm	Hidrocarbonetos (CH_2 e CH_3)
76,79-77,64 ppm	Clorofórmio deuterado
114,84-130,52 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
180,48 ppm	Ácidos Graxos

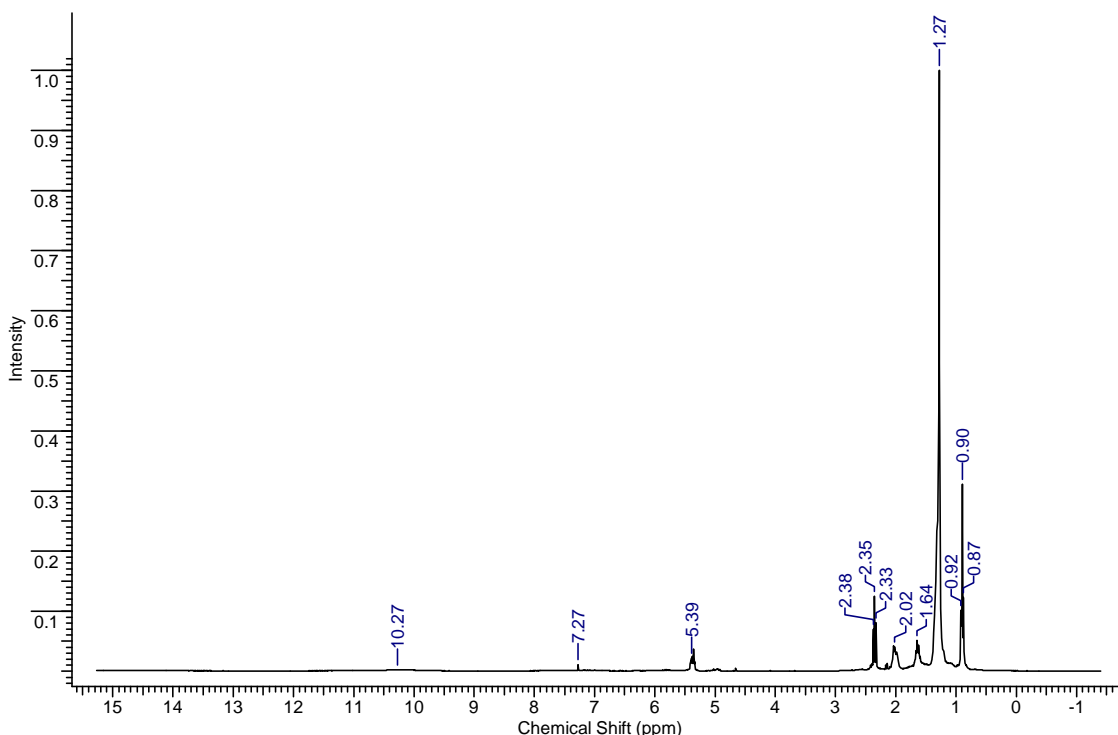


Figura 5.18: Espectros de RMN de ^1H do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de $5^\circ\text{C}/\text{mim}$ a 480°C

Os espectros de RMN de prótons confirmam a presença de hidrocarbonetos saturados e insaturados e de ácidos graxos produzidos no craqueamento térmico, com picos nas faixas de 0 a 2,5, 5 a 6 e 10 a 11 ppm, respectivamente conforme representado na tabela 5.20.

Tabela 5.20: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos dos compostos constituintes dos produtos líquidos dos craqueamentos térmicos.

DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE PROTON ^1H
0,87-0,92 ppm	Alquila primária
1,27 ppm	Alquila secundária
1,64 ppm	Alquila terciária
2,022-2,38 ppm	Olefinas
5,39	Vinílico $\text{R}_2\text{C}=\text{CH-R}$
7,27 ppm	Clorofórmio deuterado
10,27 ppm	Ácido carboxílico

5.5 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO BURIT EM UM REATOR EM ESCALA DE LABORATÓRIO COM CATALIZADORES ÁCIDOS

Foram realizados sete testes com duas taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/mim, com dois catalisadores ácidos, as zeólitas ácidas HZSM-5 PP 1381 e PP 1099. Em todos os testes a temperatura final foi de 480°C. Os rendimentos bem como os índices de acidez estão apresentados na tabela 5.21.

Tabela 5.21: Rendimentos da reação de craqueamento catalítico ácido

Óleo	Produto	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/min]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez [mg _{KOH} /g]
Óleo 1	Produto 5	10% PP1381	10	78,05	3,33	18,63	128,64
Óleo 1	Produto 6	20% PP1381	10	76,91	21,05	2,03	137,14
Óleo 2	Produto 7	10%PP1381	10	86,30	3,78	9,90	135,28
Óleo 2	Produto 8	10% PP1381	5	84,63	2,77	12,50	125,12
Óleo 2	Produto 9	20% PP1381	10	59,66	28,88	11,46	139,84
Óleo 2	Produto 10	20% PP1381	5	86,18	0,52	13,36	125,24
Óleo 4	Produto 11	10% PP1099	10	91,13	0,03	9,33	127,50

Óleo 1: Buriti bruto , óleo 2: buriti extraído por solvente e óleo 4: buriti neutralizado

A semelhança do craqueamento térmico com todos os produtos líquidos catalíticos obtidos apresentaram um alto índice de acidez, sempre acima de 120 mg_{KOH}/g.

A utilização de uma taxa de aquecimento menor (5 °C/min) levou a uma maior formação de produtos líquidos, tanto com 10 como com 20% de catalisador. A combinação da taxa de aquecimento mais rápida (10 °C/min) e maior quantidade de catalisador (20%) levaram aos piores resultados, com grande formação de resíduos. Estes resultados indicam que um aquecimento mais lento favorece o craqueamento, provavelmente pelo aquecimento mais homogêneo mistura amostra / catalisador. Por outro lado, o uso de maiores quantidades de catalisador favorece a formação de produtos pesados secundários que ficam retidos no reator.

A zeólita PP 1381, mais ácida, foi a que apresentou menor conversão do que a zeólita PP 1099, indicando uma maior atividade catalítica no craqueamento secundário (de moléculas obtidas pelo craqueamento primário do triglicerídeo) enquanto que a zeólita pp1099 apresentou o maior rendimento.

O espectro de infravermelho dos produtos líquidos do craqueamento termocatalítico e óleo de buriti extraído por solvente estão representados nas figuras 5.19 e os outros espectros dos produtos 5, 6, 7,8 e 10 estão representados no Anexo G.

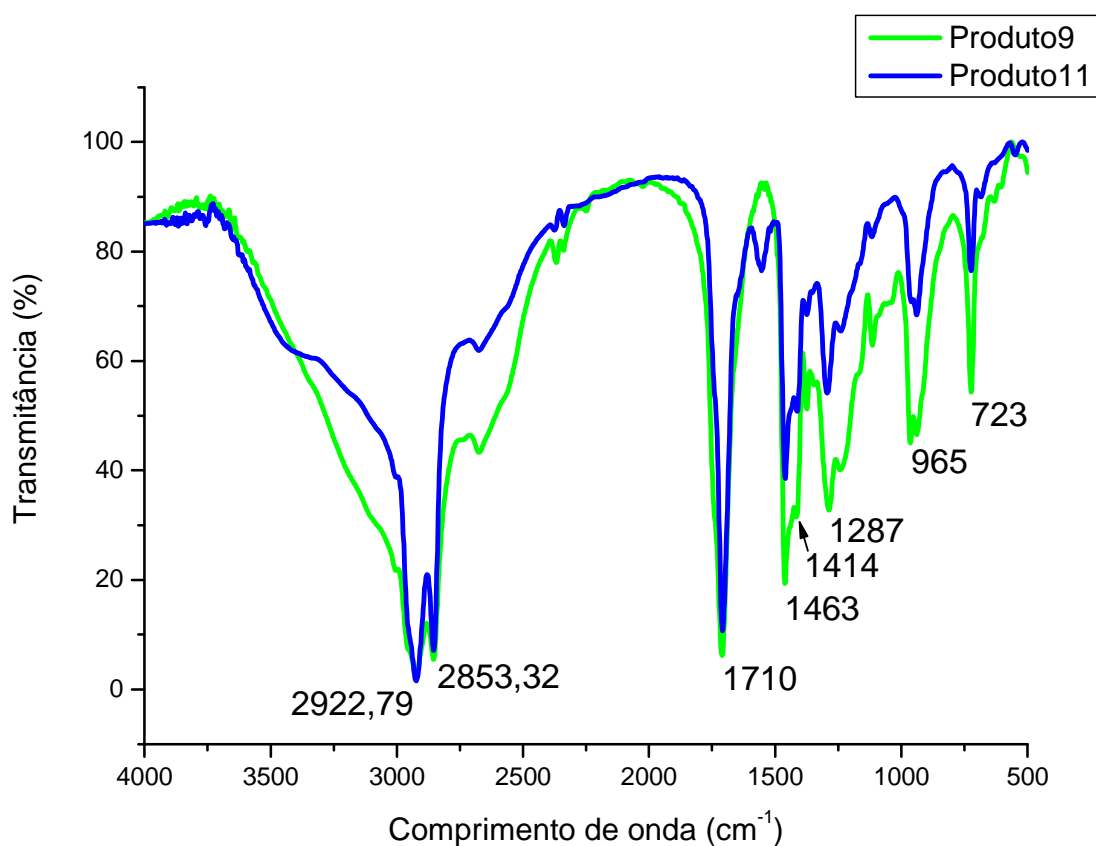


Figura 5.19: Espectro de Infravermelho do **Produto líquido craqueado de buriti extraído por solvente com 10% de PP 1381 de 10°C/mim** (Produto 9) e o produto líquido craqueado do óleo de **buriti neutralizado com 10 % PP1099 e 10 /C/min** (Produto 11).

Nos espectros de infravermelho dos produtos líquidos obtidos com a zeólita, eles são semelhantes aos espectros dos produtos térmicos por apresentarem a banda de estiramento característica de ácidos carboxílicos em 1711,07 cm⁻¹ de forma coerente com os altos índices de acidez em todos os testes. As bandas de estiramentos dos infravermelhos dos produtos 9 e 11 estão representados na tabela 5.22.

Tabela 5 22: Vibrações características dos produtos líquidos e do óleo

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Produto 9	Produto 11
3400-2400	OH	x	x
2922,79	Deformação axial de CH ₃	x	x
2853,32	Deformação axial de CH ₂	x	x
1710	C=O de ácido carboxílico	x	x
1463	Deformação angular de CH ₂	x	x
1414	C-O- H	x	x
1287	C-O	x	x
965	OH fora do plano	x	x
723	Deformação assimétrica de CH ₂	x	x

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H dos produtos líquidos do craqueamento termocatalítico do óleo extraído por solvente com PP1099 estão apresentados na figura 5.29 a 5.34 e os espectros de RMN dos outros produtos líquidos estão no anexo B.

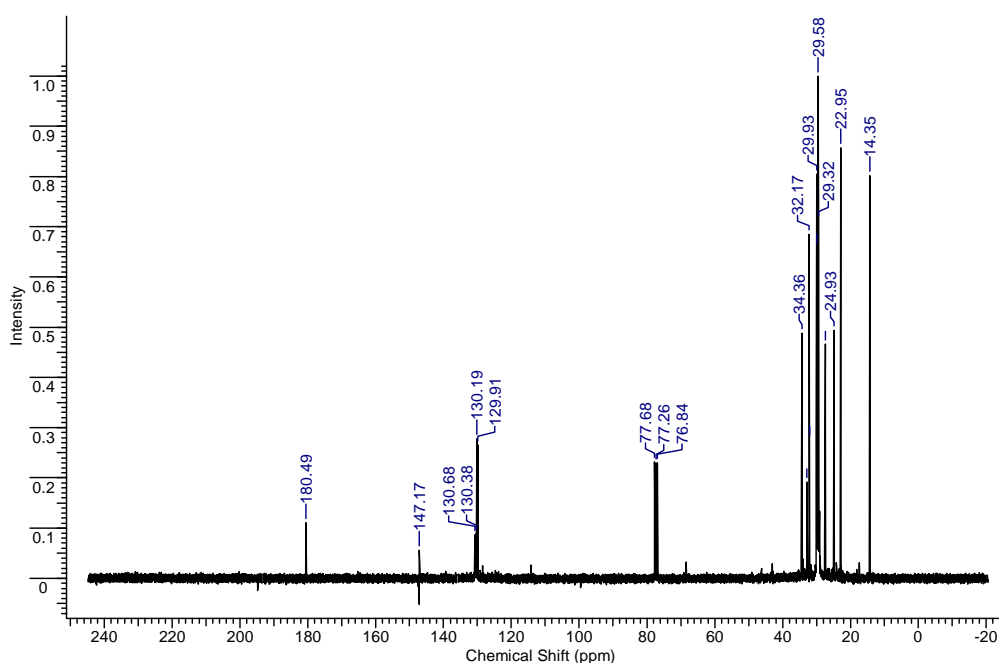


Figura 5.20: Espectros de RMN de ¹³C do produto líquido do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).

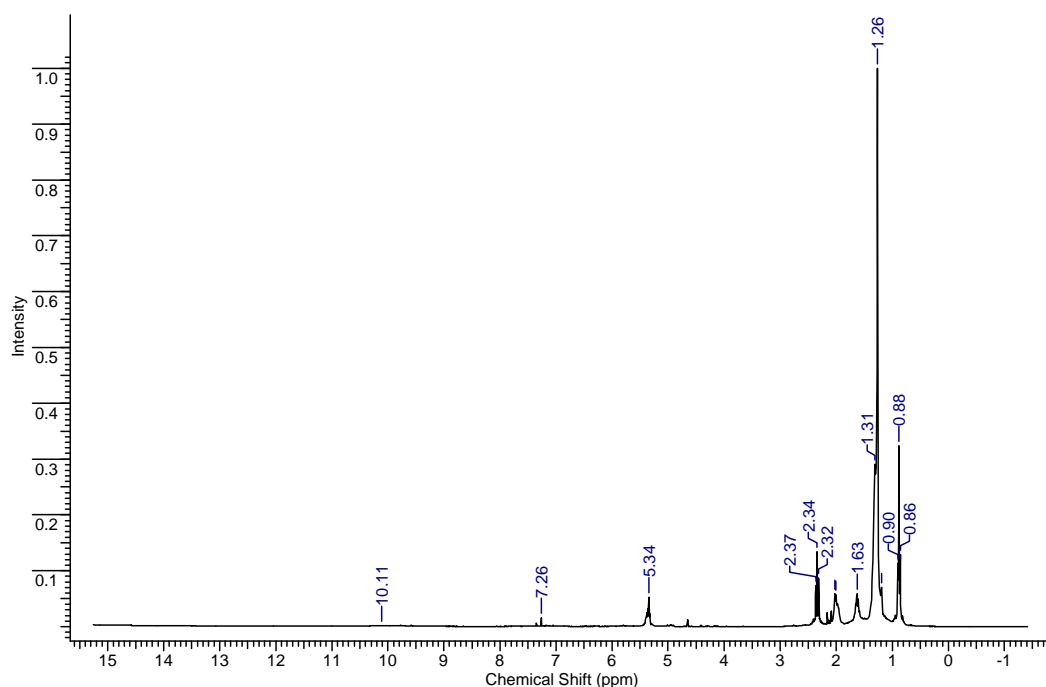


Figura 5.21: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) (Produto 11).

Os espectros de RMN confirmam que os produtos líquidos são formados basicamente por ácidos graxos de cadeias longas com algumas insaturações. Os picos a 180,49 ppm no espectro de ^{13}C e a 10,11 ppm no espectro de ^1H são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio ácido, respectivamente. Os picos em 130-145 ppm no espectro de ^{13}C e em 5-6 ppm no espectro de ^1H são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das insaturações, respectivamente. Os demais picos em campo mais baixo são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das cadeias saturadas dos ácidos graxos. As tabelas 5.23 e 5.24 representam as bandas dos espectros de RMN do produto 11.

Tabela 5.23: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C característicos do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).

DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE CARBONO ^{13}C
14,38-34,36 ppm	Hidrocarbonetos (CH_2 e CH_3)
76,58- 76,84 ppm	Clorofórmio deuterado
129,91-147,17 ppm	Olefinas ($\text{C}=\text{C}$)
180,48 ppm	Ácidos Graxos

Tabela 5.24: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H característicos do craqueamento catalítico do óleo de Buriti neutralizado com 10% da zeólita PP1109 (Produto 11).

DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (ppm)	TIPO DE PROTON ^1H
0,86-0,9 ppm	Alquila primária
1,2-1,31 ppm	Alquila secundária
1,63 ppm	Alquila terciária
2,32-2,37 ppm	Olefinas
5,34 ppm	Vinílico $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$
7,26 ppm	Clorofórmio deuterado
10,11 ppm	Ácido carboxílico

As análises de CHN de duas amostras estão representadas nas tabelas 5.25, 5.26 e 5.27. As amostras mostram composições próximas àquela dos ácidos graxos monoinsaturados. A título de exemplo, a fórmula do ácido oleico é $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, o que corresponde a uma proporção $\text{CH}_{1,89}\text{O}_{0,11}$.

Tabela 5.25: Percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presentes nos dois produtos líquidos.

Amostras	P(%)			
	C	H	N	O*
Produto líquido de buriti extraído por solvente com 20% de PP1381 e 139,84 mg KOH/g (10 °C/mim) (produto 9)	72,6	12,0	0,9	14,5
Produto líquido de buriti bruto com 10% de PP1381 e 128,64 mg KOH/g (10 °C/mim) (produto 5)	78,3	12,2	0,3	9,2

- Calculado por diferença

Tabela 5 26: Razões atômicas nas amostras.

Amostras	Relações X/Y			
	H/C	O/C	H/O	N/C
Produto líquido de buriti extraído por solvente com 20% de PP1381 e 139,84 mg KOH/g (10 °C/mim)	1,98	0,154	13,18	0,150
Produto líquido de buriti bruto com 10% de PP1381 e 128,64 mg KOH/g (10 °C/mim)	1,87	0,088	21,03	0,088

Tabela 5 27: Fórmulas empíricas dos dois produtos líquidos.

Amostras	Fórmula Empírica
Produto líquido de buriti extraído por solvente com 20% de PP1381 e 139,84 mg KOH/g (10 °C/mim) (produto 9)	CH _{1,98} O _{0,15}
Produto líquido de buriti bruto com 10% de PP1381 e 128,64 mg KOH/g (10 °C/mim) (produto 5)	CH _{1,87} O _{0,09}

O Diagrama de Van Krevelen (ver figura 5.22) pode ser usado para inferir o comportamento na combustão através da estrutura química, dos combustíveis gerados no processo. O diagrama é montado a partir das razões molares de O/C e H/C das amostras.

A comparação dos produtos obtidos através do craqueamento do óleo de buriti e do óleo in natura é mostrada através do diagrama na Figura 5.22. A comparação destes resultados com os outros combustíveis apresentados no diagrama mostra que o ideal é que a razão molar de O/C seja próxima de zero e que a razão de H/C fique na faixa de 1,5 - 2,0 valores típicos dos combustíveis de origem fóssil, gasolina, querosene e diesel.

Observa-se que tanto o óleo de buriti (Tabela 5.4 e 5.5) quanto os produtos craqueados possuem razões de H/C na faixa de 1,5 - 2,0, correspondente ao combustível fóssil. No entanto, o produto líquido de buriti extraído por solvente com 20% de PP1381 e acidez de 139,84 mg_{KOH}/g (taxa de 10 °C/mim) apesar de possuir a maior relação H/C, possui também a maior relação O/C. Esta alta relação de O/C pode interferir na combustão.

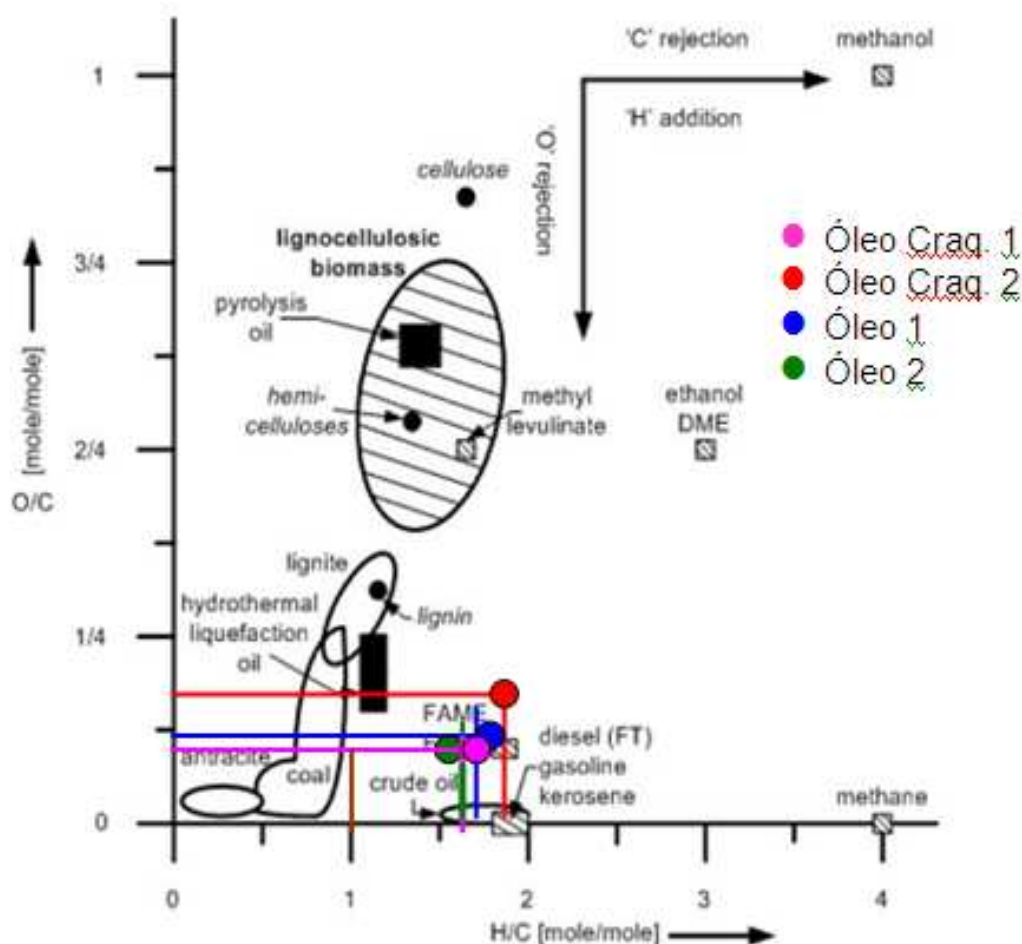


Figura 5.22: Diagrama de Van Krevelen representa relação entre as razões molares de O/C e H/C dos óleos e produtos líquidos obtidos. Produto líquido do buriti bruto com 10 % de PP 1381 a 10 °C/min (Produto 5) – Óleo Craq.1 ; Produto líquido termocatalítico de buriti extraído por solvente com taxa de 10°C/mim a 480 °C e 20 % de HZSM-5 (Produto 9) - Óleo

Craq. 2 ; Óleo de buriti extraído por solvente (óleo 2) e . Óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado (óleo 3).

Portanto os produtos líquidos de buriti analisados não possui grande diferença em suas fórmulas empíricas.

Os conteúdos de carbono e de hidrogênio contribuem positivamente para a determinação do poder calorífico superior teórico, PCS, e o conteúdo de oxigênio contribui negativamente, conforme mostrado na tabela 5.28.

Equação 6: Poder calorífico superior

$$\text{PCS} = 0,341. \%C + 1,1783. \%H + 0,10055. \%S - 0,1034. \%O - 0,015. \%N - 0,0211. \% \text{ cinzas}$$

Tabela 5.28: Percentagem de CHON e o poder calorífico dos óleos de buriti e do produto líquido com a zeólita.

Amostras	P (%)				PCS (MJ/Kg)
	C	H	N	O*	
Óleo Buriti extraído por solvente	77,3	11,9	0,2	10,6	39,2
Óleo de Buriti extraído por solvente misturado com neutralizado	77,2	12,2	0,4	10,2	39,6
Produto líquido de buriti extraído por solvente com 20% de PP1381 e 139,84 mg _{KOH} /g (10 °C/mim)	72,6	12,0	0,9	14,5	37,4
Produto líquido de buriti bruto com 10% de PP1381 e 128,64 mg _{KOH} /g (10 °C/mim)	78,3	12,2	0,3	9,2	40,1
Óleo diesel	-	-	-	-	44,0

Os resultados indicam que o PCS dos produtos líquidos craqueados são aproximadamente 10% inferiores ao valor típico obtido para o óleo diesel fóssil.

5.6 RENDIMENTO DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI EM ESCALA DE LABORATÓRIO COM CATALISADORES BÁSICOS.

Foram realizadas nove testes com as taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/mim, com dois catalisadores básicos: carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de cálcio (CaO). A temperatura final dos testes foi de 480 °C. Os rendimentos assim como os índices de acidez obtidos para o carbonato de sódio e o óxido de cálcio estão apresentados nas Tabelas 5.29 e 5.30, respectivamente.

Tabela 5.29: Resultados da reação de craqueamento catalítico com Na_2CO_3

Óleo	Produto	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/mim]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez do produto [mg KOH/g]
Óleo 4	Produto 12	10	10	80,23	1,13	18,62	32,52
Óleo 4	Produto 13	10	5	78,78	1,22	19,99	16,04
Óleo 4	Produto 14	20	10	57,32	0,97	41,69	1,17

Óleo 4: Buriti Neutralizado

Tabela 5.30: Resultados da reação de craqueamento catalítico com CaO.

Óleo	Produtos	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/mim]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez do produto [mg KOH/g]
Óleo 2	Produto 15	20	10	82,82	5,85	11,32	6,94
Óleo 2	Produto 16	20	5	82,44	6,69	10,85	4,32
Óleo 2	Produto 17	10	10	80,56	6,74	12,68	30,96
Óleo 1	Produto 18	10	10	91,69	0,84	7,46	10,14

Óleo 1 : Buriti bruto e Óleo 2: Buriti extraído por solvente

De uma forma geral, os catalisadores básicos foram bastante efetivos na redução do índice de acidez dos produtos líquidos da reação de craqueamento do óleo de buriti. Neste aspecto, o carbonato de sódio teve o melhor desempenho, gerando produtos com acidez muito baixas, próximas de 1 mg KOH/g.

Os rendimentos em produtos líquidos foram bastante elevados, acima de 80% na maioria dos testes, mas um pouco menores que os rendimentos obtidos nos testes térmicos e com catalisadores ácidos.

O aumento da quantidade de catalisador de 10 para 20% levou a uma forte redução do índice de acidez dos produtos líquidos. No entanto, no caso do carbonato de sódio, o aumento da quantidade de catalisador levou também a uma redução do rendimento em produtos líquidos.

A redução da taxa de aquecimento de 10 para 5 °C/mim levou à produção de produtos líquidos de menor acidez, indicando mais uma vez que uma menor taxa de aquecimento favorece a ação do catalisador.

Apesar de índices de acidez um pouco mais elevados, os resultados obtidos com o óxido de cálcio são mais interessantes por permitir a obtenção simultânea de um bom rendimento e de uma baixa acidez. Além disso, o óxido de cálcio é mais barato que o carbonato de sódio.

É provável que com a utilização desses sólidos em maiores proporções seja possível obter produtos com índices de acidez ainda mais baixos, atendendo a especificação atual de índice de acidez para o biodiesel da ANP, que é de 0,5 mg KOH/g.

A título de ilustração, os espectros de infravermelhos dos produtos líquidos craqueados do óleo de buriti neutralizado e extraído por solvente (produto 14 e produto 16) estão representados na figura 5.23, observa-se uma pequena bandas de estiramentos de 1715,4 e 1716,6 referente à carbonila de cetona e também sinais comuns como 1639,49 cm⁻¹, característico das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos. Os outros espectros dos produtos 12, 13, 15,17 e 18 estão representados no anexo H.

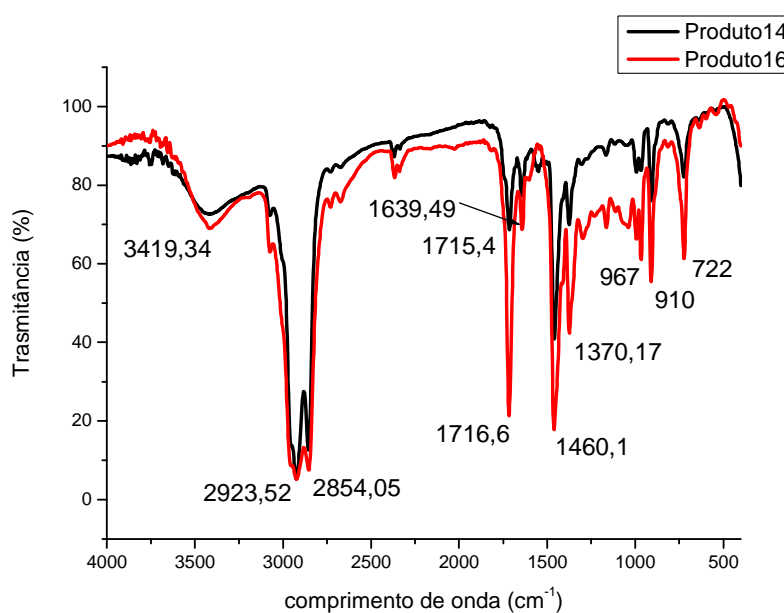


Figura 5.23: Produto líquido do óleo de buriti neutralizado com 20 % de Na₂CO₃ a taxa de 10 °C/mim (Produto 14) e Espectro de Infravermelho do Produto Líquido do óleo de Buriti extraído por solvente com 20 % de CaO e taxa de 5 °C/min (Produto 16).

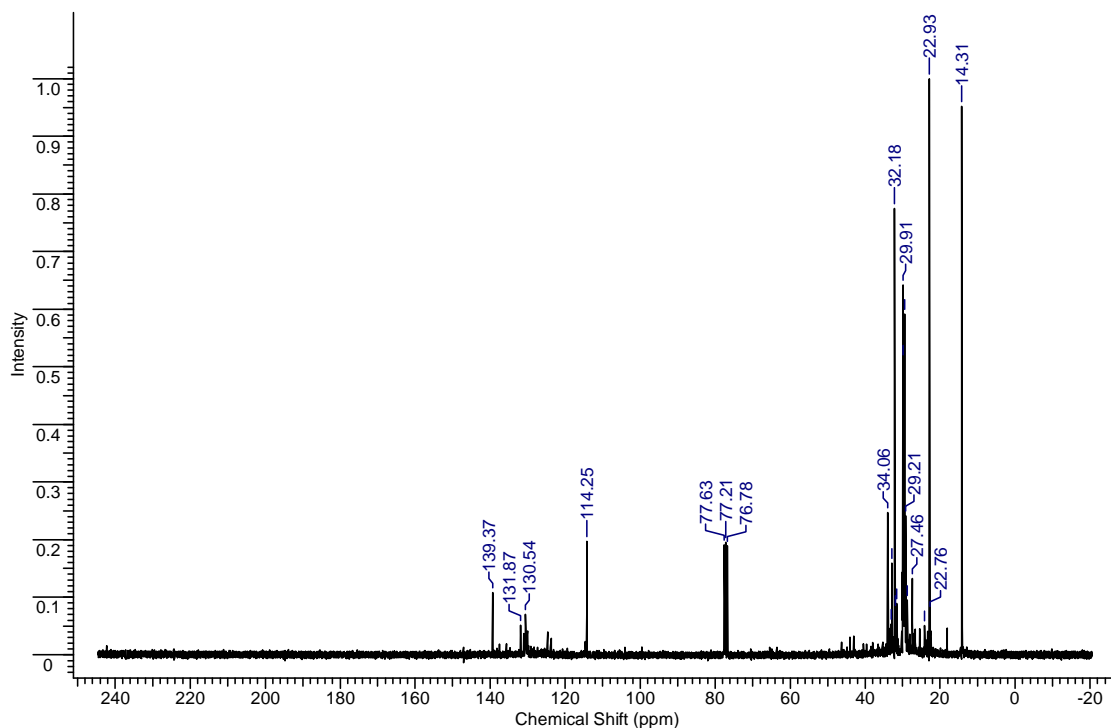
As bandas de estiramentos dos infravermelhos dos produtos 14 e 16 estão representadas na tabela 5.31.

Tabela 5 31: Vibrações características dos produtos líquidos 14 e 16

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Produto 14	Produto 16
3419,24	Harmônicas	x	x
2923,52	CH ₃	x	x
2854,05	CH ₂	x	x
1716,6	C=O de cetona	-	x
1715,4	C=O de cetona	x	-
1639,49	C=C	x	x
1460,1	C-C angular assimétrico	x	x
1370,1	CH ₃ angular simétrico	x	x
967 e 910	C-H monossobstituído	x	x
722	CH ₂	x	x

Na figura 5.23 os espectros de infravermelhos do óleo de buriti nos dois casos, aumentando a percentagem de catalisador básico (CaO e Na₂CO₃) de 10 para 20 % , eles não possui a banda de 1710 indicando a baixa acidez dos produtos líquidos .

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H do produto líquido do craqueamento termocatalítico do óleo de buriti neutralizado são apresentados na figura 5.24 a 5.27. Os espectros do RMN dos produtos 12, 13,16 e 17 estão no anexo C.



Figura

5.24: RMN de ^{13}C do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na_2CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 14).

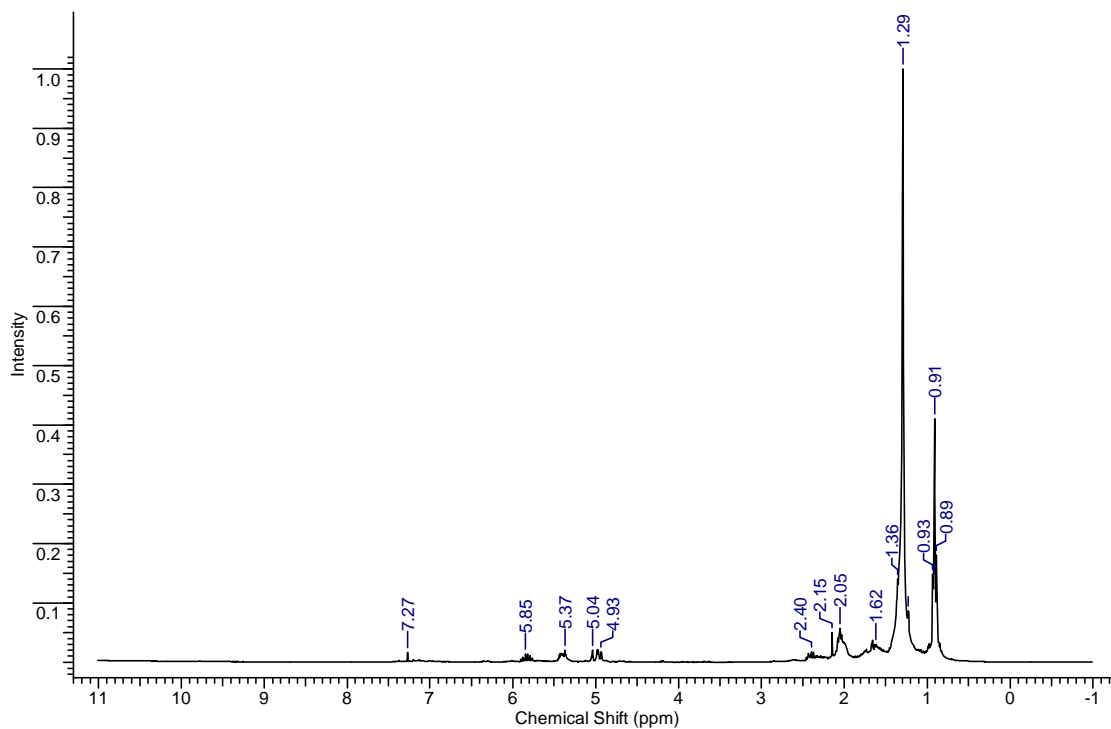


Figura 5.25: RMN de ^1H do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na_2CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 14).

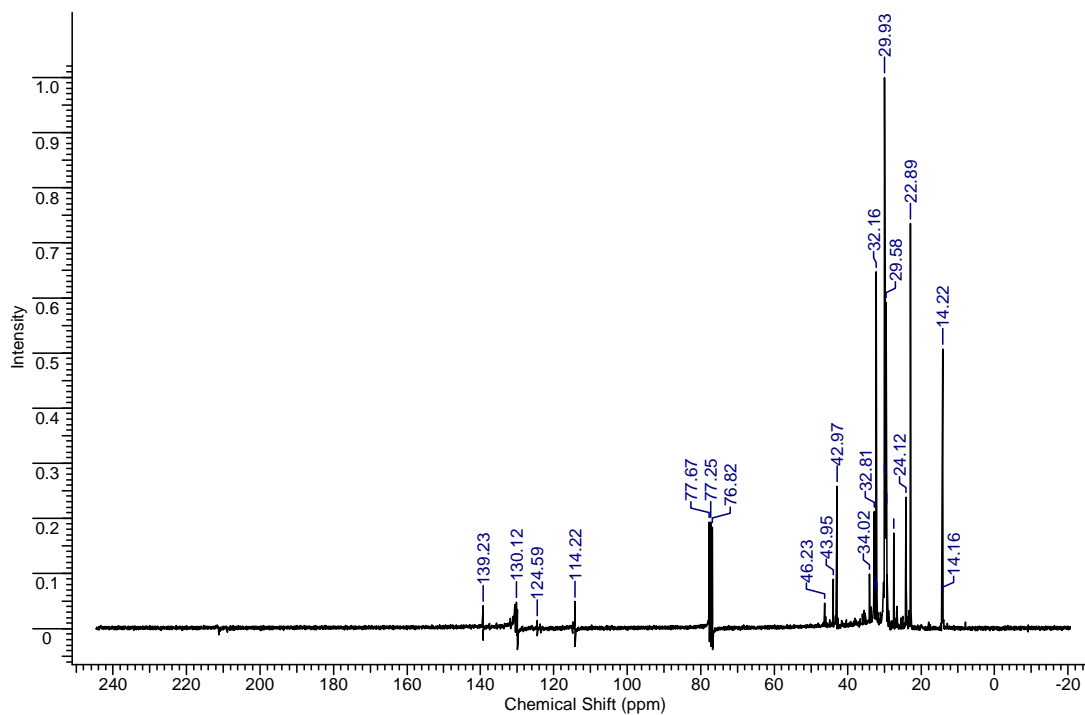


Figura 5.26: RMN de ^{13}C do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 10 °C/mim (Produto15).

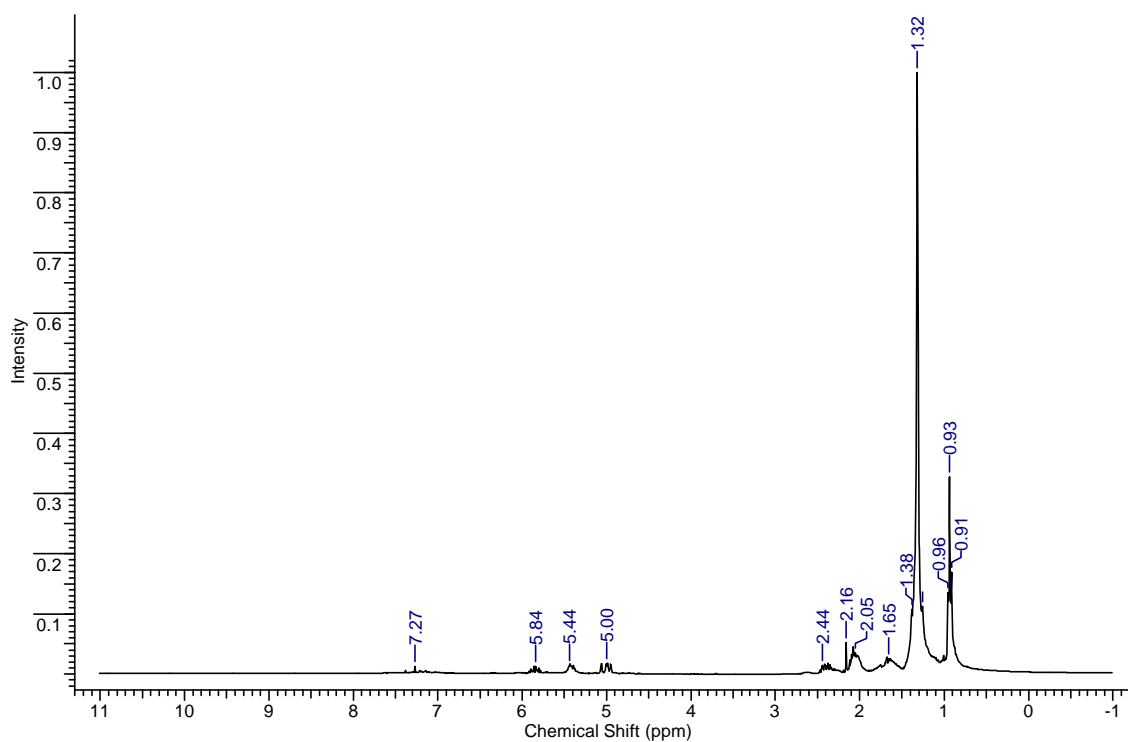


Figura 5.27: RMN de ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 10 °C/mim (Produto15).

Nas figuras 5.25 a 5.27 os espectros de RMN são parecidos com bandas em 130-145 ppm no espectro de ^{13}C e em 5-6 ppm no espectro de ^1H são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das insaturações e os demais picos em campo mais baixo são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das cadeias saturadas dos ácidos graxos. Os picos a 180,49 ppm no espectro de ^{13}C e a 10,11 ppm no espectro de ^1H são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio ácido não são evidentes nos espectros devido aos baixos índices de acidez. As tabelas 5.32 e 5.33 representam as bandas dos espectros de RMN dos produtos 14 e 15.

Tabela 5.32: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na_2CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 14) e produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 15).

TIPO DE CARBONO ^{13}C	Deslocamentos químicos do produto 14	Deslocamentos químicos do produto 15
R- CH_3	14,31-29,91 ppm	14,16-29,93 ppm
$\text{R}_2\text{-CH}_2$	32,18-34,06 ppm	32,16-46,23 ppm
Clorofórmio deuterado	76,58- 76,84 ppm	76,82-77,67 ppm
Olefinas (C=C)	114,25-139,37 ppm	114,22-139,23 ppm

Tabela 5.33: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do produto líquido craqueado de óleo Buriti neutralizado com 20% Na_2CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 14) e produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 15).

TIPO DE PROTON ^1H	Deslocamentos químicos do Produto 14	Deslocamentos químicos do Produto 15
Alquila primária	0,89-0,93 ppm	0,91-0,96 ppm
Alquila secundária	1,29-1,36 ppm	1,32-1,38 ppm
Alquila terciária	1,62 ppm	1,65 ppm
C=O de cetona	2,05-2,40 ppm	2,05-2,44 ppm
Olefinas	4,93-5,85 ppm	5,00-5,84 ppm
Clorofórmio deuterado	7,27 ppm	7,27 ppm

5.7 CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO SABÃO DE BURITI EM REATOR DE ESCALA DE LABORATÓRIO.

Neste trabalho de dissertação foram preparados sabões de sódio e potássio do óleo de Buriti. Os testes com sabões foram realizados porque se acredita que sabões sejam formados como produtos intermediários das reações de craqueamento com catalisadores básicos. Além disso, estes produtos são obtidos nas operações de refino de óleos vegetais e constituem uma matéria prima barata para o processo de craqueamento.

Foram realizados três testes com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final de 480°C. Os rendimentos bem como os índices de acidez obtidos estão representados na Tabela 5.34.

Tabela 5.34: Rendimentos da reação de craqueamento térmico do sabão de buriti

Óleo	Produto	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez [mg KOH/g]
Sabão de buriti com NaOH (1)	Produto 19	49,61	13,69	34,11	2,0
Sabão de buriti com NaOH (2)	Produto 20	46,78	13,24	39,98	1,9
Sabão de buriti com KOH	Produto 21	56,42	20,49	23,09	1,9

Os rendimentos obtidos são relativamente baixos quando comparados com os resultados dos testes de craqueamento térmico e catalítico; observou-se a formação de quantidades importantes tanto de resíduo sólido como de gases. No entanto, os índices de acidez dos produtos líquidos são baixos, comparáveis aos melhores resultados obtidos com 20% de catalisadores básicos.

Não houve diferença sensível entre os produtos obtidos a partir dos sabões de sódio e de potássio. Cabe lembrar que por questões de custo, a maior parte dos sabões residuais produzidos industrialmente é à base de sódio.

Os espectros de infravermelho dos produtos líquidos do craqueamento dos sabões de buriti estão representados nas figuras 5.28 e 5.29, o espectro do produto 20 esta representado no anexo I. Observam-se bandas entre 2928,64, 2923,6, 2854,7 e 2854,4 cm^{-1} associadas às deformações axiais alifáticas das ligações C-H e também o sinal em 1641,5 e 1647 cm^{-1} ,

característico das vibrações axiais das ligações C=C de alcenos, associadas às insaturações do ácido oléico presente no óleo de buriti. Não se observa a banda a 1710 cm^{-1} referente à baixa acidez dos produtos.

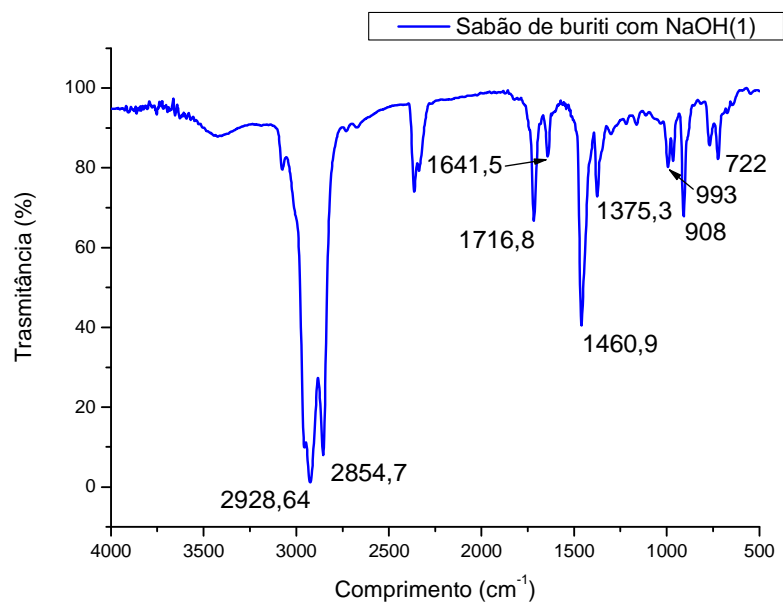


Figura 5.28: Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de buriti com NaOH.(1) (produto 19) .

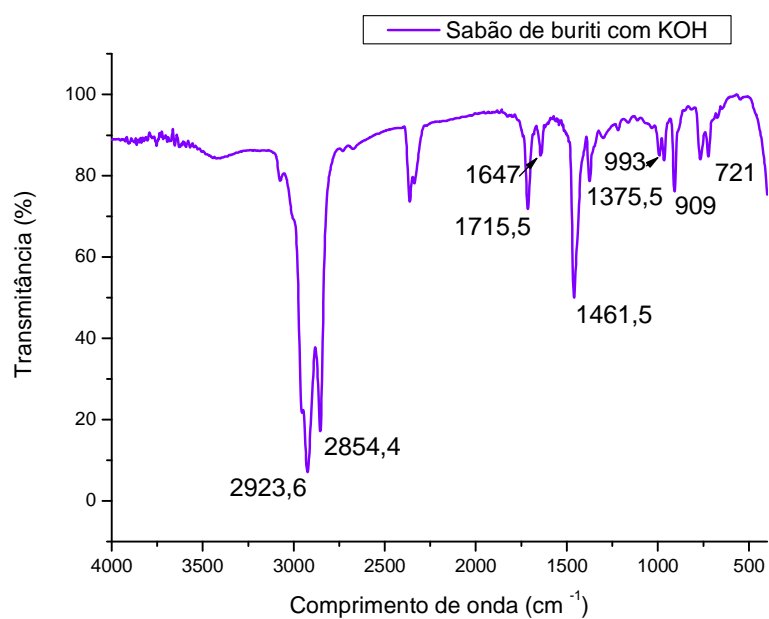


Figura 5.29: Espectro de Infravermelho do produto líquido do craqueamento térmico do sabão de buriti com KOH (produto 21).

As bandas de estiramentos dos infravermelhos dos sabões de buriti com NaOH (1) KOH estão representadas na tabela 5.35.

Tabela 5 35: Vibrações características dos produtos líquidos 21 e 23

Grupo funcional	Número de ondas (cm ⁻¹) do Sabão de buriti com NaOH	Número de ondas (cm ⁻¹) do Sabão de buriti com KOH
CH ₃	2928,64	2923,6
CH ₂	2854,7	2854,4
C=O de cetona	1716,8	1715,5
C=C	1641	1647
C-C angular assimétrico	1460,9	1461,5
CH ₃ angular simétrico	1375,3	1375,5
R-C=C	993 e 908	993 e 909
CH ₂	722	721

As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam os espectros de RMN de carbono e hidrogênio dos produtos líquidos do craqueamento dos sabões de óleo de buriti os espectros do sabão de buriti com NaOH (2) esta no anexo D. De uma maneira geral, os espectros indicam a presença de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, com elevado número de carbonos e algumas insaturações. Não se observa a presença de sinais característicos de ácidos graxos ou ésteres.

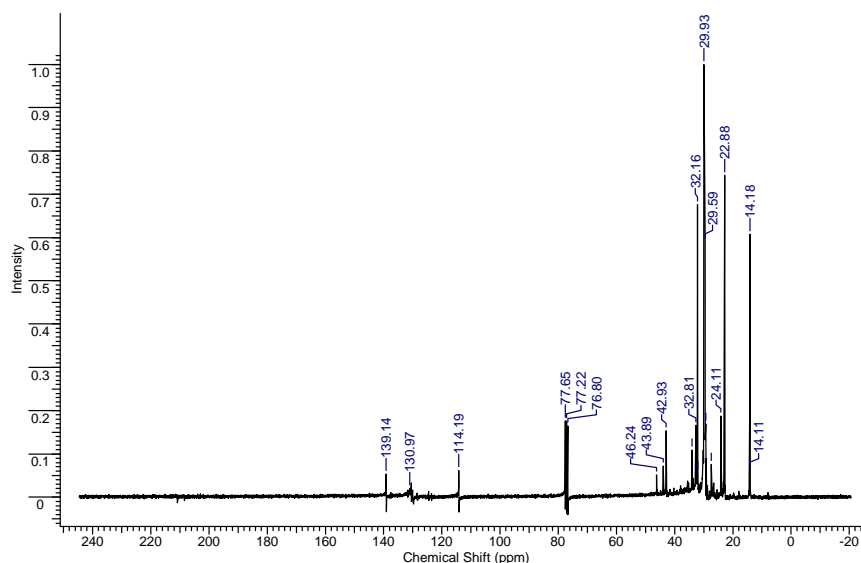


Figura 5.30: Espectros de RMN de ¹³C do produto líquido de sabão buriti com NaOH (1) térmico (taxa de aquecimento de 10°C/mim e I.A. de 2,0mg KOH/g) (Produto 19).

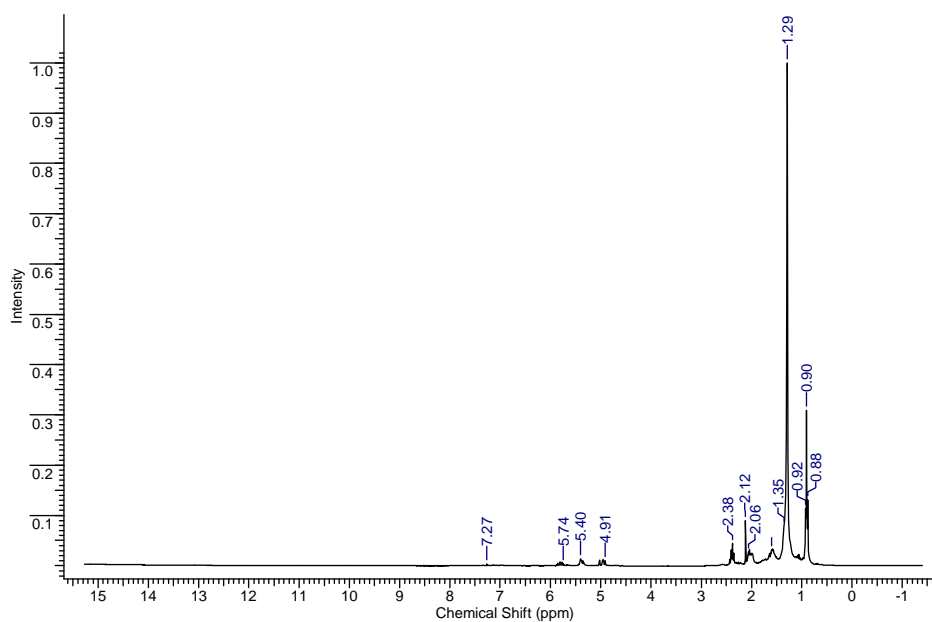


Figura 5.31: Espectros de RMN ^1H do produto líquido de sabão buriti com NaOH (1) térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de $2,0\text{mg KOH}/\text{g}$) (Produto 19).

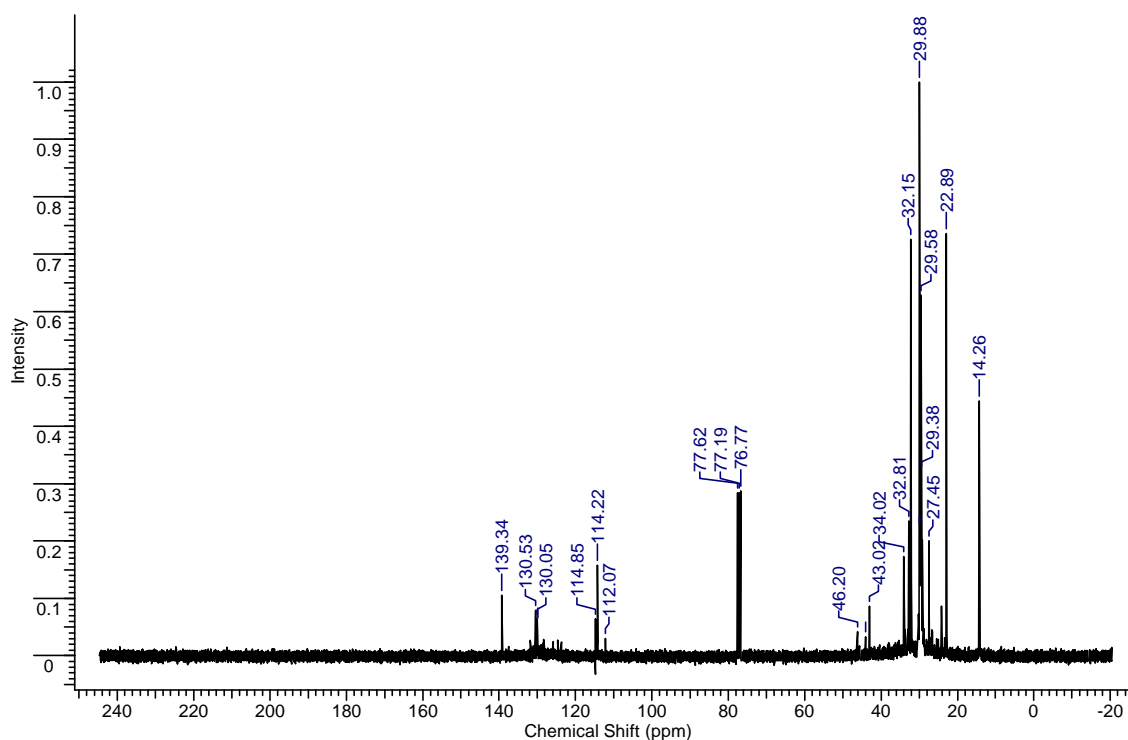


Figura 5.32: Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de $1,9\text{mg KOH}/\text{g}$) (Produto 21).

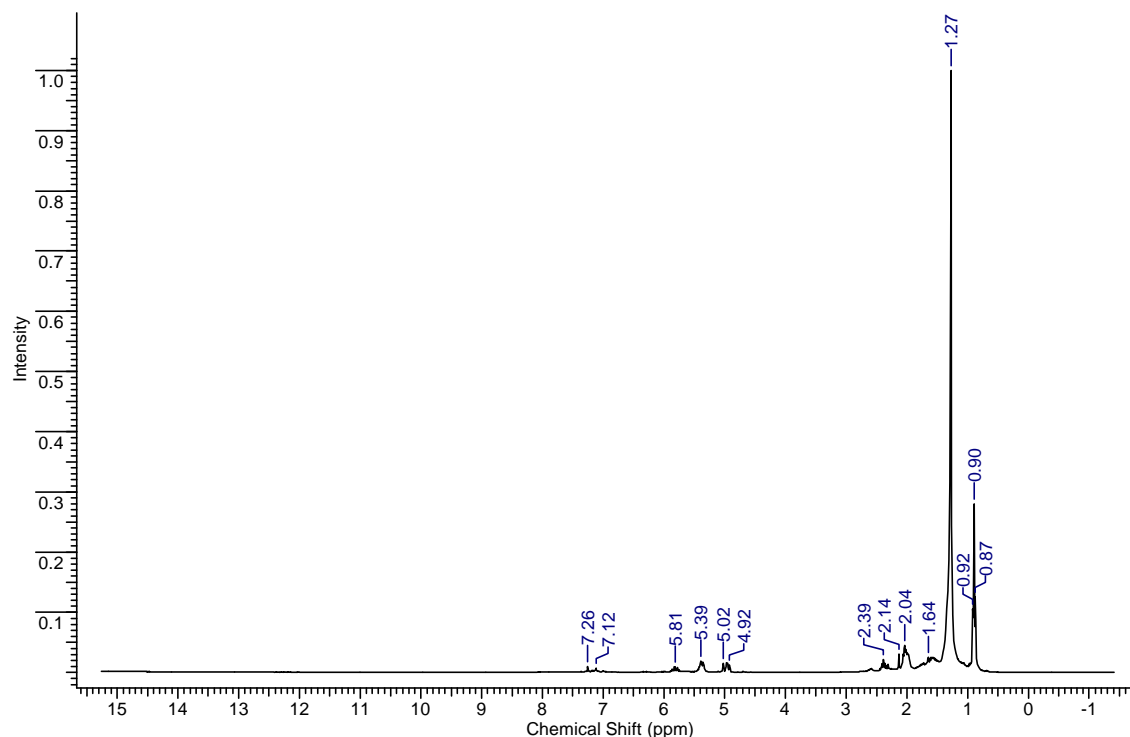


Figura 5.33: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de $1,9 \text{ mg KOH/g}$) (Produto 21).

As tabelas 5.36 e 5.37 representam as bandas dos espectros de RMN de carbono e hidrogênio do sabão de buriti com NaOH.

Tabela 5.36: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do produto líquido craqueado do sabão de buriti com NaOH (1) (Produto 19) e produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de $1,9 \text{ mg KOH/g}$) (Produto 21).

TIPO DE CARBONO ^{13}C	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DO PRODUTO 19	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DO PRODUTO 21
R- CH_3	14,11-29,93 ppm	14,26-29,88
R $_2$ - CH_2	32,16-46,24 ppm	32,15-46,20
Clorofórmio deuterado	76,8- 77,65 ppm	76,77-77,62
Olefinas (C=C)	114,19-139,14 ppm	112,07-139,34

Tabela 5.37: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do produto líquido craqueado do sabão de buriti com NaOH (Produto 19) e produto líquido de sabão buriti com KOH térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ e I.A. de $1,9 \text{ mg KOH/g}$) (Produto 21).

TIPO DE PROTON ^1H	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DO PRODUTO 19	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DO PRODUTO 21
Alquila primária	0,88-0,92 ppm	0,88-0,92
Alquila secundária	1,35 ppm	1,29-1,35
C=O	2,06-2,38 ppm	2,06-2,38
Olefinas	4,91-5,74 ppm	4,91-5,74
Clorofórmio deuterado	7,27 ppm	7,27

5.8 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE PALMA EM REATOR DE ESCALA DE LABORATÓRIO

Para fins de comparação preliminar, realizou-se 05 (cinco) testes com óleo de palma utilizando taxas de aquecimento de 5 e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ com a zeólita ácida PP 1381 e CaCO_3 um térmico (sem catalisador) com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$. Os rendimentos bem como os índices de acidez obtidos estão apresentados na tabela 5.38.

Tabela 5. 38: Rendimentos das reações de craqueamento térmico e termocatalíticos

Óleo	Produto	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/min]	Temperatura [°C]	Rendimento [%]	Resíduo e Gases [%]	Índice de Acidez [mg KOH/g]
Palma Refinado	Produto 22	Térmico	10	450	55,39	44,6	114,45
Palma Refinado	Produto 23	10 % PP1381	10	450	75,34	26,58	102,23
Palma Refinado	Produto 24	10% PP1381	5	450	75,97	24,02	112,57
Palma neutralizada*	Produto 25	10 % CaCO ₃	10*	430*	91,13*	9,36*	56,235*
Palma neutralizada*	Produto 26	20 % CaCO ₃	10*	430*	66,93*	33,07*	12,93

*Dados fornecidos por Lhamas, 2011.

Os resultados obtidos são similares àqueles obtidos com o óleo de buriti, com a diferença de que no caso do óleo de palma os índices de acidez dos produtos líquidos obtidos foram mais baixos.

Da mesma forma que para o óleo de Buriti, o craqueamento catalítico com os catalisadores básicos mostrou-se mais satisfatório, reduzindo os índices de acidez dos produtos líquidos. A conversão obtida com 10% de carbonato de cálcio foi de 91%, maior que aquelas obtidas pelo catalisador ácido tanto nos óleos de buriti e palma. Já com 20% do catalisador básico a conversão caiu para 66,9%, apresentando um comportamento análogo ao óleo de Buriti.

Os espectros de infravermelho dos óleos de palma bruto e neutralizado e dos produtos líquidos do craqueamento térmico e com o catalisador zeolítico PP 1381 estão apresentados nas figuras 5.34. Os espectros são semelhantes, com bandas largas entre 3600 – 2500 cm⁻¹ referentes à hidroxila dos ácidos graxos presentes e banda em 1709,57 cm⁻¹ referente à carbonila dos mesmos. As bandas de estiramentos dos infravermelhos do óleo de Palma Refinado, Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 24) e Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de 10 °C/min (produto 25) estão representadas na tabela 5.39. Os espectros dos produtos líquidos 22,23 e 26 estão representados no anexo J.

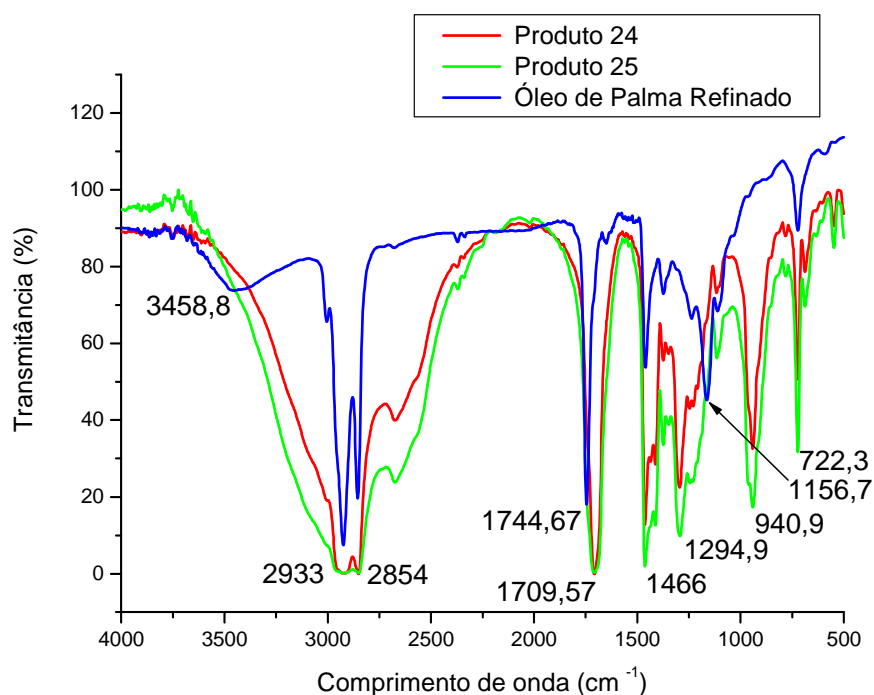


Figura 5.34: Espectros de Infravermelho do óleo de Palma Refinado, Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 24) e Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de 10 °C/min (produto 25).

Tabela 5.39: Vibrações características dos produtos líquidos 24, 25 e óleo de palma refinado.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Produto 24	Produto 25	Óleo de Palma refinado
3458,8	Harmônicas	-	-	X
3400-2400	OH	X	X	-
2933	CH ₃	X	X	X
2854	CH ₂	X	X	X
1744,67	C=O de éster	-	-	X
1709,57	C=O de ácido carboxílico	X	X	-
1466	Deformação angular de CH ₂	X	X	X
1294,9 e 1156,7	C-O de éster	-	-	X

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H das amostras de craqueamento térmico e catalítico do produto líquido do óleo de palma estão representados a seguir nas figuras 5.35, 5.36, 5.37, 5.38, 5.39 e 5.40. Os espectros de RMN do produto 24 estão no anexo E.

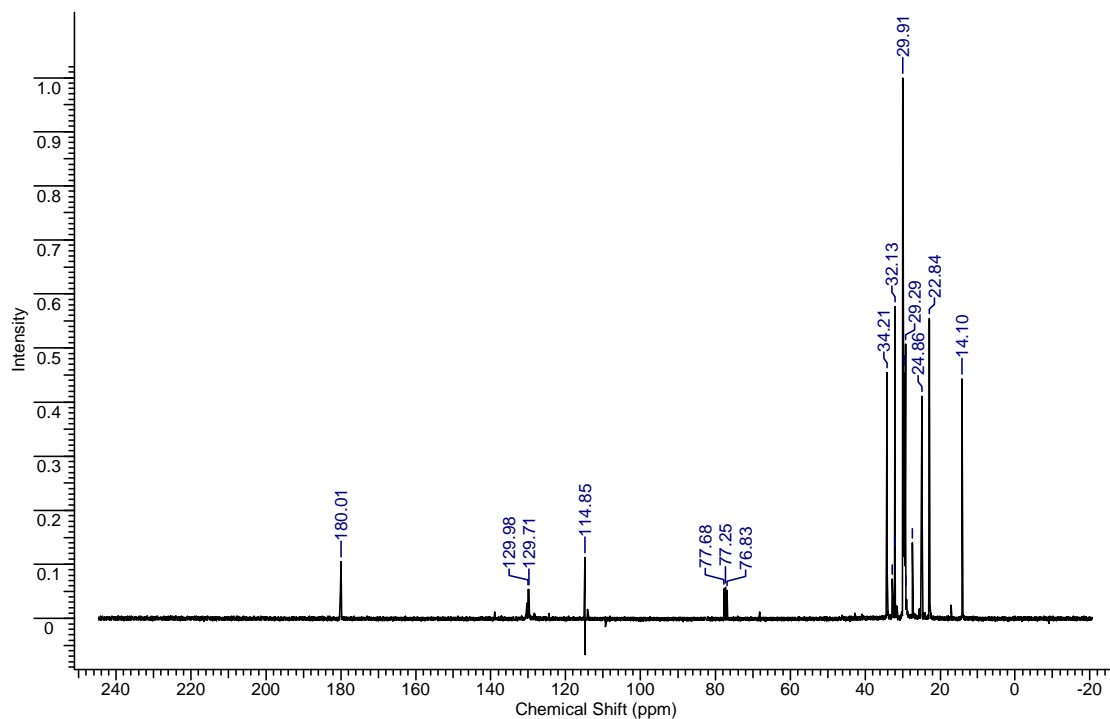


Figura 5.35: Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido térmico de óleo de palma refinado (produto 22).

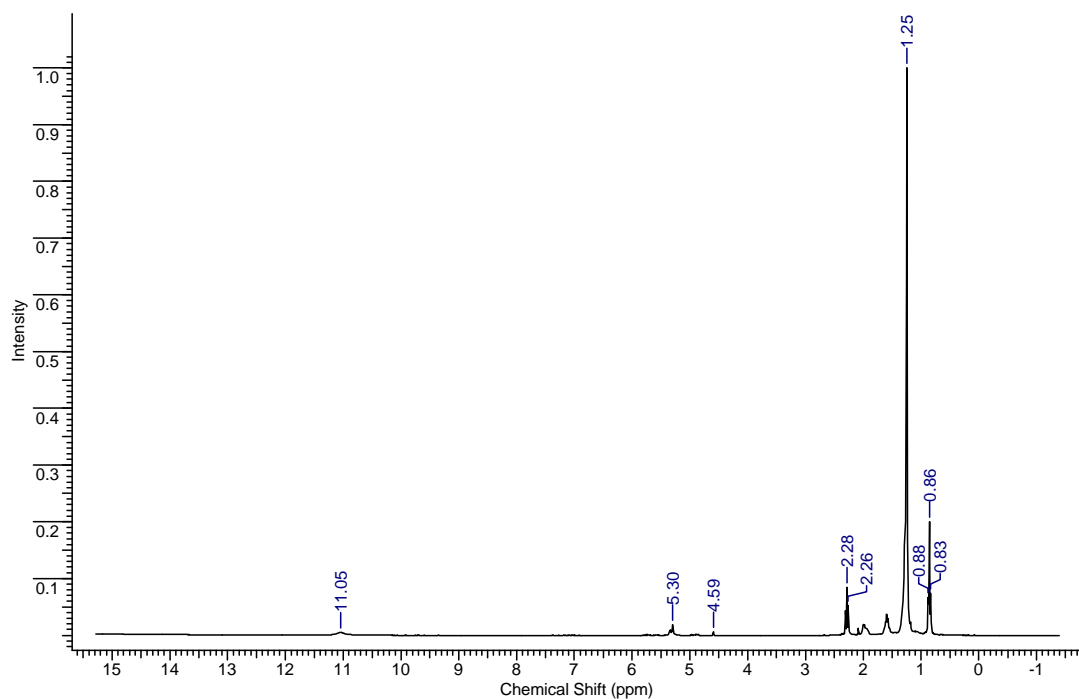


Figura 5.36: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido térmico de óleo de palma refinado (produto 22).

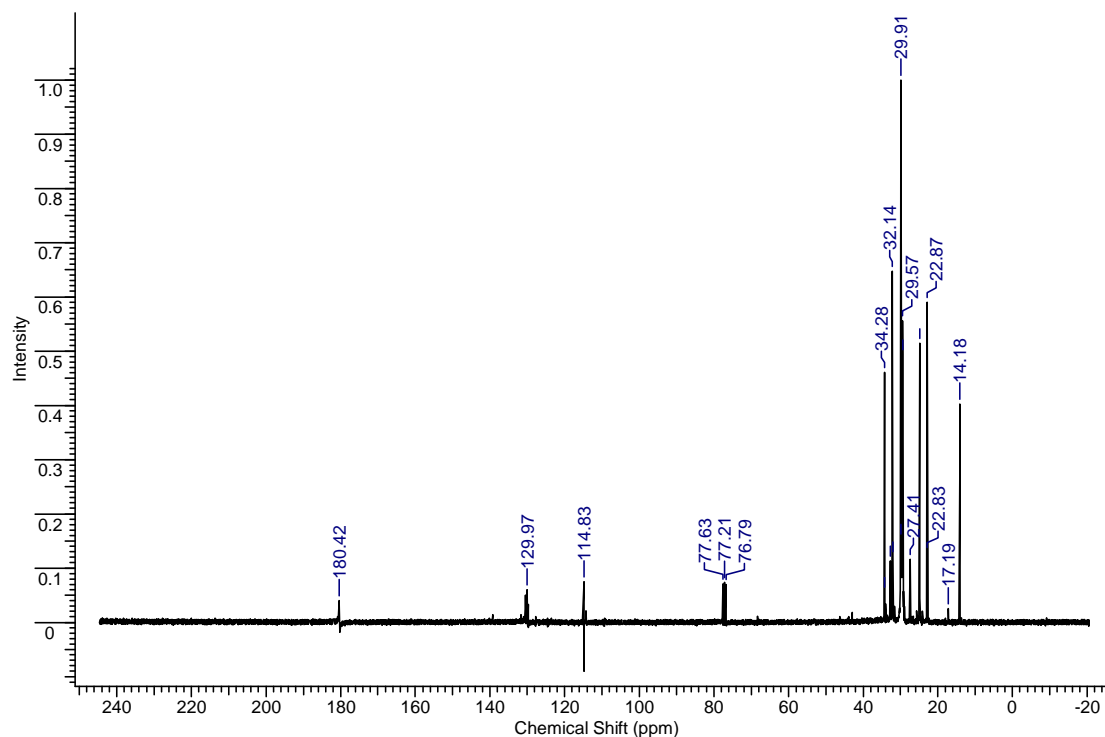


Figura 5.37: Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido catalítico de óleo de palma refinado com 10% de zeólita com $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 23).

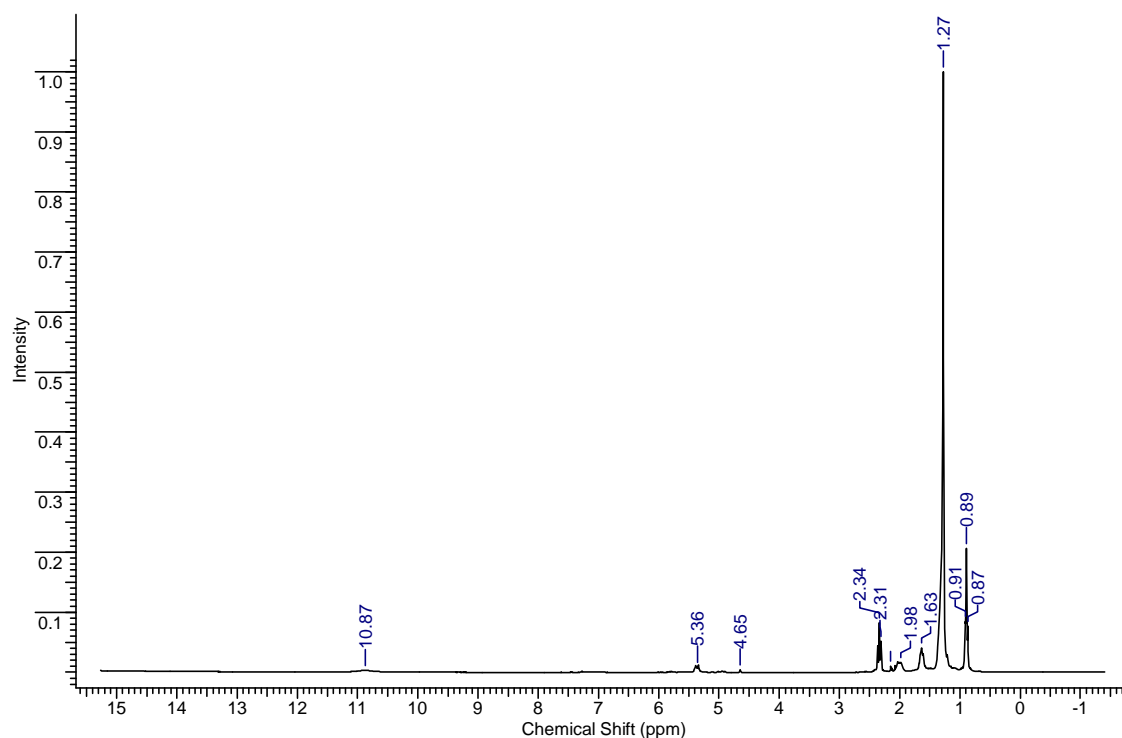


Figura 5.38: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido catalítico de óleo de palma refinado com 10% de zeólita com $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 23).

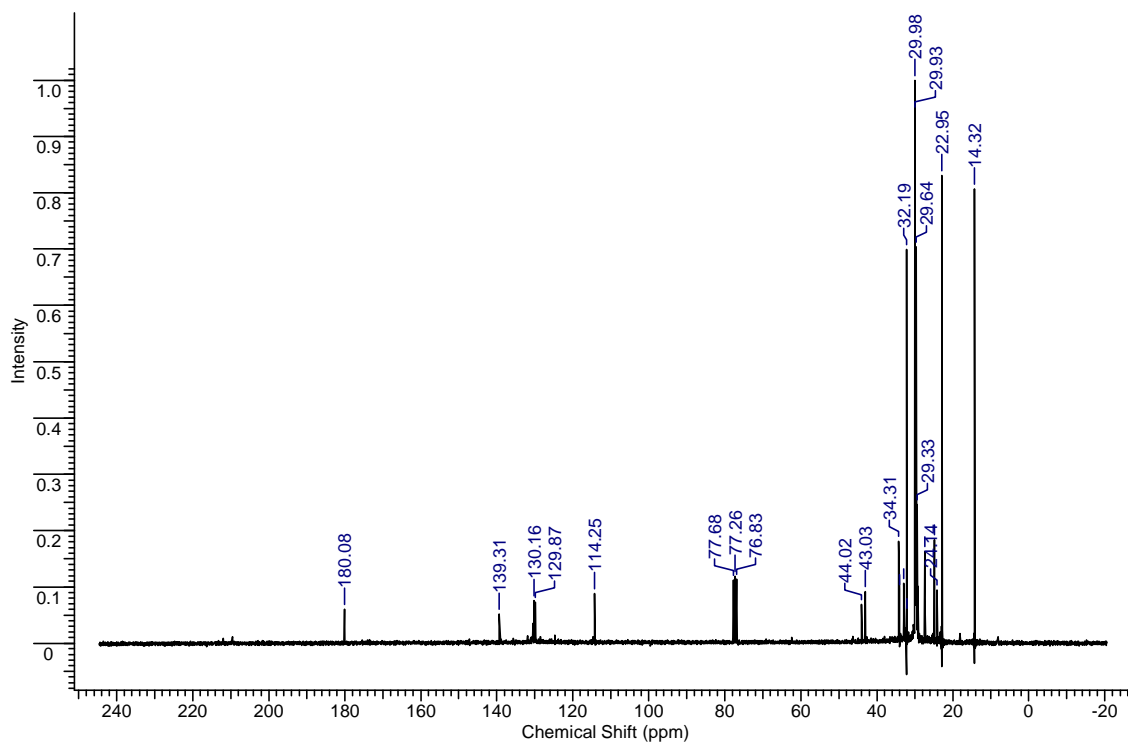


Figura 5.39: Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido catalítico de óleo de palma neutralizado com 10% de Ca_2CO_3 com $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 25).

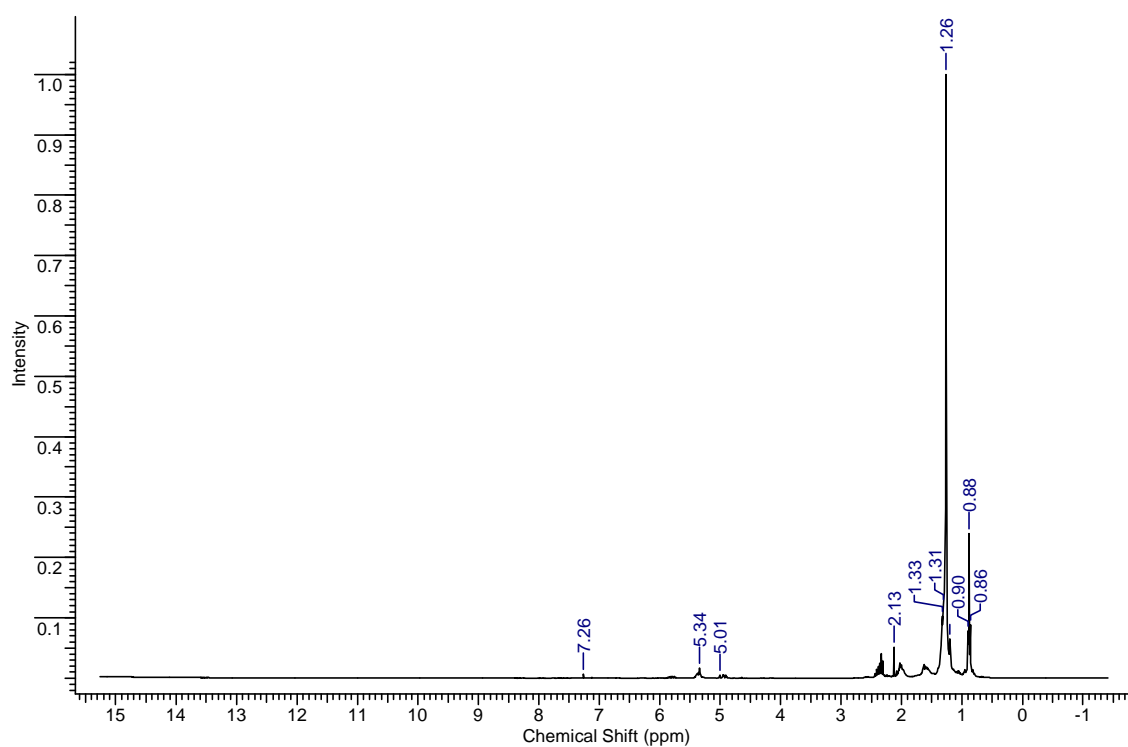


Figura 5.40: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido catalítico de óleo de palma neutralizado com 10% de Ca_2CO_3 com $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 25).

A semelhança do que foram observados para o óleo de Buriti, os espectros de RMN confirmam que os produtos líquidos são formados basicamente por ácidos graxos de cadeias longas com algumas insaturações. Os picos a 180 ppm nos espectros de ^{13}C e a 11 ppm nos espectros de ^1H são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio ácido, respectivamente. Os picos em 110-135 ppm nos espectros de ^{13}C e em 4,5-6 ppm nos espectros de ^1H são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das insaturações, respectivamente. Os demais picos em campo mais baixo são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das cadeias saturadas dos ácidos graxos, as bandas de deslocamentos estão representadas na tabela 5.40 e 5.41.

Tabela 5.40: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C dos: Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 22), Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de 10 °C/min (produto 23) e. Produto líquido de óleo de palma neutralizada com 10% de Ca_2CO_3 com 10°C/mim (produto 25)

TIPO DE CARBONO ^{13}C	Produto 22	Produto 23	Produto 25
R-CH ₃	14,10-29,91	14,18-29,91	14,32-29,98
R ₂ -CH ₂	32,13-34,21	32,14-34,28	32,19-44,02
Clorofórmio deuterado	76,83-77,68	76,79-77,63	76,83-77,68
Olefinas (C=C)	114,85-129,98	114,83-129,97	114,25-139,31
C=O de ácido carboxílico	180,01	180,42	180,08

Tabela 5 41: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H dos produtos: Produto líquido de óleo de palma refinado térmico (produto 22), Produto líquido de óleo de palma refinado com 10% e taxa de 10 °C/min (produto 23) e. Produto líquido de óleo de palma neutralizada com 10% de Ca_2CO_3 com 10°C/mim (produto 25)

TIPO DE CARBONO ^1H	Produto 22	Produto 23	Produto 25
R-CH ₃	0,83-0,88	0,87-0,91	0,86-0,9
R ₂ -CH ₂	1,25	1,27	1,26-1,33
R ₃ -CH	-	1,63	-
C=C-CH	2,26-2,28	1,98-2,34	2,13
Clorofórmio deuterado	-	-	7,26
Olefinas (C=C)	4,56 e 5,3	4,65 e 5,36	5,01 e 5,34
C=O de ácido carboxílico	11,05	10,87	-

5.9 RENDIMENTOS DA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA L.) EM REATOR DE ESCALA SEMI-PILOTO

Para fins de comparação preliminar do desempenho da reação num reator de aço de maior porte, realizou-se um teste termocatalítico com a taxa de aquecimento de 10 °C/mim e 15% de óxido de cálcio (calcinado a 900 °C por três horas) e um teste térmico com uma taxa de 10 °C/mim do óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado. A temperatura final dos testes foi de 450 °C. Os rendimentos bem como os índices de acidez estão indicados na tabela 5.42.

Tabela 5.42: Rendimentos das reações de craqueamento térmico e termocatalíticos em escala semi-piloto.

Óleo	Produto	Massa de catalisador [%]	Taxa [°C/mim]	Rendimento [%]	Resíduo [%]	Gases [%]	Índice de Acidez [mg KOH/g]
Óleo 3	27	Térmico	10	80,85	14,08	5,05	93,9
Óleo 3	28	15% de CaO	10	70	15,79	14,21	10,1

Óleo 3: buriti extraído por solvente misturado com o buriti neutralizado.

Os resultados obtidos são similares aos testes em reator de vidro (bancada) em termos de rendimento. Já os índices de acidez dos produtos líquidos obtidos tanto no craqueamento térmico como no teste com óxido de cálcio apresentaram menores valores que os produtos equivalentes obtidos no reator de vidro. É provável que a melhor troca térmica pelas paredes de aço do reator e, principalmente, a melhor agitação no reator semi-piloto permitiram um maior avanço das reações de craqueamento.

Os espectros de infravermelho dos produtos térmico e catalítico do óleo de buriti no reator semi-piloto estão representados na figura 5.41. Pode-se verificar claramente a diferença entre os produtos, com o craqueado térmico apresentando as bandas características dos ácidos graxos (banda larga entre 3600 e 3000 cm^{-1} e banda estreita em 1709 cm^{-1}), enquanto que o craqueado com CaO apresenta bandas típicas de hidrocarbonetos, com uma pequena banda em 1715,8 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença de cetonas (normalmente formadas quando se usa o cálcio). As bandas de estiramentos dos infravermelhos do Produto líquido de óleo de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 30) estão representadas na tabela 5.43.

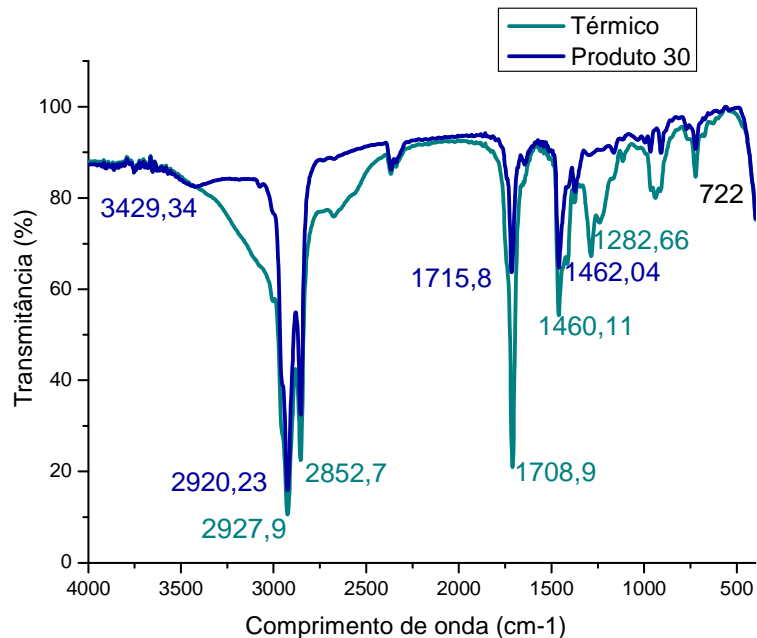


Figura 5.41: Espectro de Infravermelho dos produtos líquidos dos craqueamentos térmico e catalítico com óxido de cálcio do óleo de buriti neutralizado (Produto 30).

Tabela 5.43: Vibrações características dos produtos: Craqueado de óleo de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 30)

Grupo funcional	Número de ondas (cm ⁻¹) do Produto líquido térmico	Número de ondas (cm ⁻¹) do Produto 28
OH	Banda larga de 3400-2500	-
CH ₃	2927,9	2923,23
CH ₂	2852,7	2852,7
C=O de cetona	-	1715,8
C-C angular assimétrico	1460,11	1462,04
CH ₂	722	722

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H dos produtos do craqueamento térmico e catalítico do produto líquido do óleo de buriti no reator semi-piloto estão representados a seguir nas figuras 5.42, 5.43, 5.44 e 5.45.

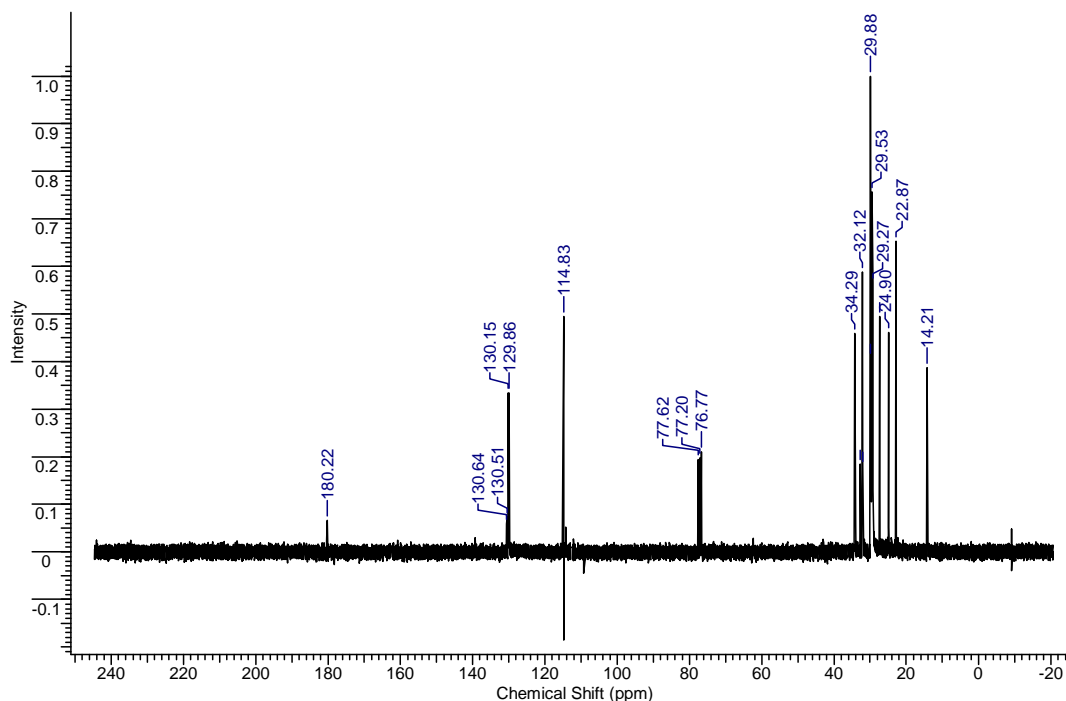


Figura 5.42: Espectros de RMN de ¹³C do produto líquido Térmico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado.

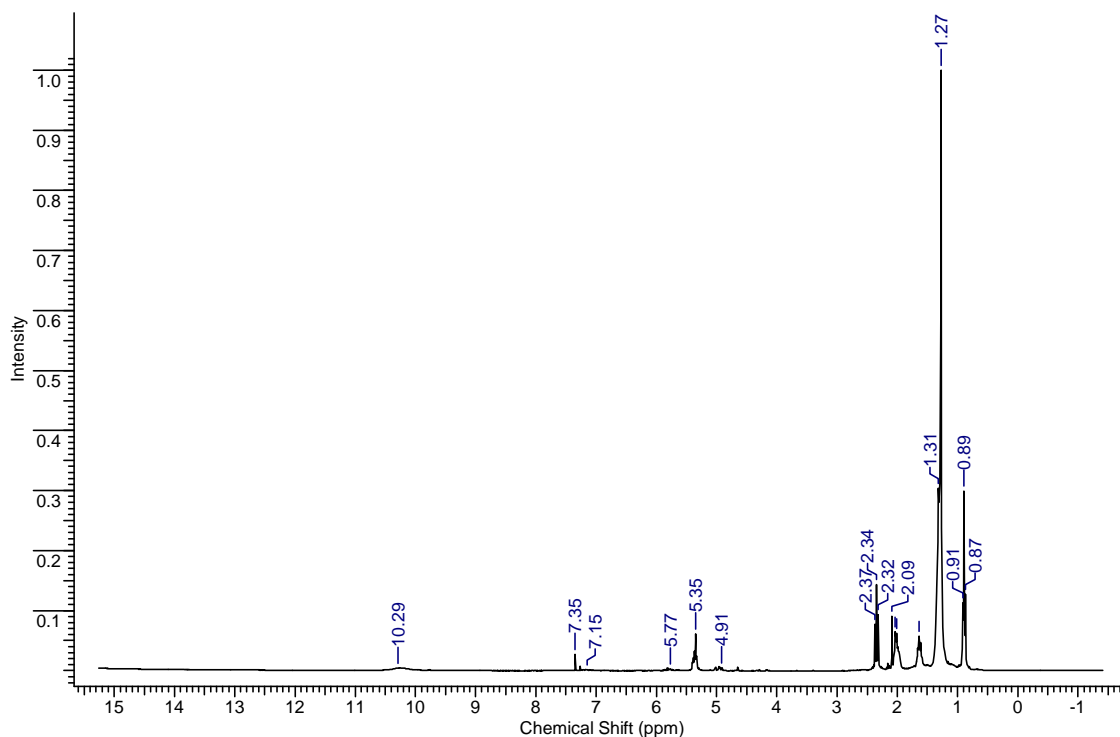


Figura 5.43: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido Térmico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado.

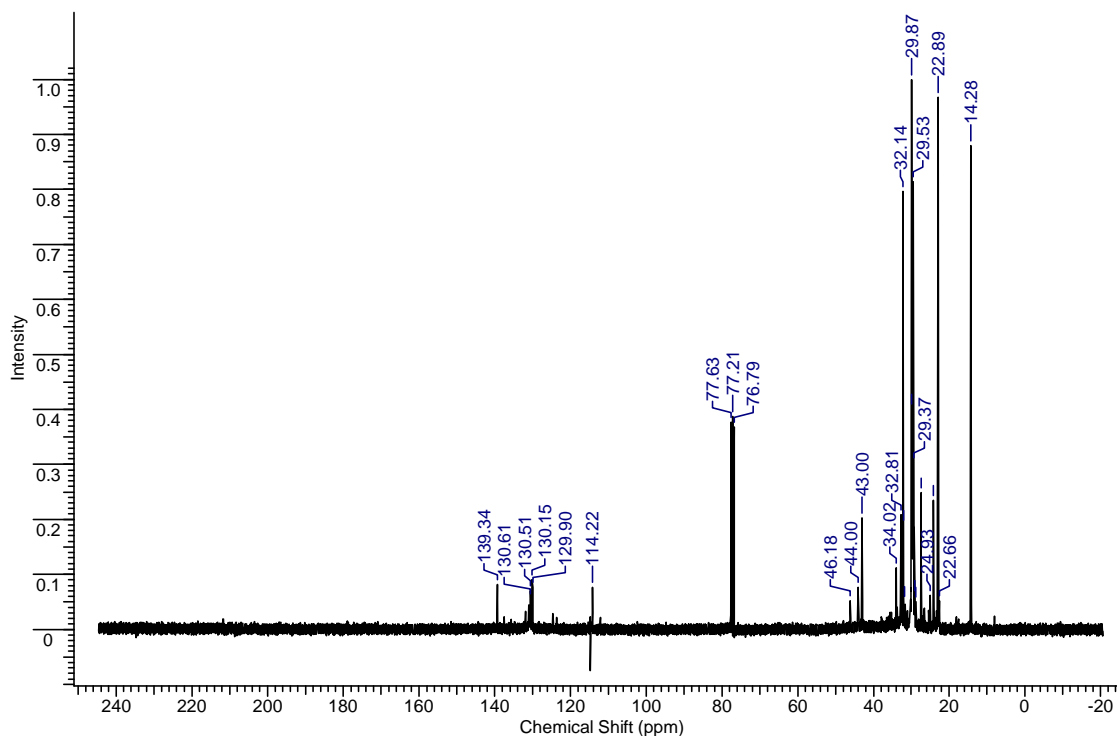


Figura 5.44: Espectros de RMN de ^{13}C do produto líquido Termocatalítico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado com 15 % de CaO .

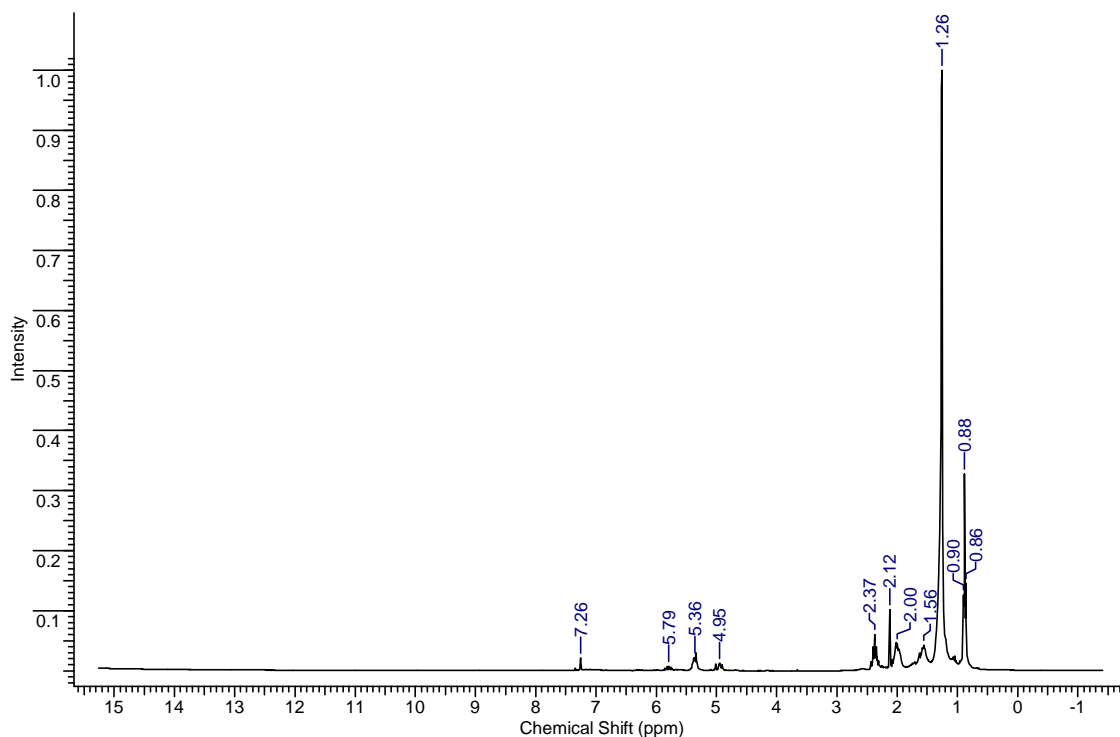


Figura 5.45: Espectros de RMN de ^1H do produto líquido Termocatalítico de óleo de buriti extraído por solvente misturado com neutralizado com 15 % de CaO.

Os espectros de RMN confirmam que o produto líquido do craqueamento térmico é formado basicamente por ácidos graxos de cadeias longas com algumas insaturações. O pico a 180,22 ppm nos espectros de ^{13}C e a 10,28 ppm no espectro de ^1H são relativos ao carbono da carbonila e ao hidrogênio ácido, respectivamente. Os picos em 110-135 ppm nos espectros de ^{13}C e em 4,5-6 ppm no espectro de ^1H são relativos aos carbonos e aos hidrogênios das insaturações, respectivamente. No caso do craqueamento com 15% de CaO, os espectros indicam a presença de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, com elevado número de carbonos e algumas insaturações. Não se observa a presença dos sinais característicos de ácidos graxos (coerente com o baixo índice de acidez da amostra). As tabelas 5.44 e 5.45 representam os deslocamentos químicos dos produtos 27 e 28.

Tabela 5.44: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C dos: Craqueado de óleo de buriti térmico (produto 27) e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 28).

TIPO DE CARBONO ^{13}C	Térmico	Produto 28
R-CH ₃	14,21-29,88	14,28-29,87
R ₂ -CH ₂	32,12-34,29	32,14-46,18
Clorofórmio deuterado	76,77-77,62	76,79-77,63
Olefinas (C=C)	114,83-130,14	114,22-139,34
C=O de ácido carboxílico	180,22	-

Tabela 5.45: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H dos: Craqueado de óleo de buriti térmico e Produto líquido de óleo de buriti com 15 % de CaO (produto 28).

TIPO DE CARBONO ^1H	Térmico	Produto 28
R-CH ₃	0,87-0,91	0,86-0,90
R ₂ -CH ₂	1,27-1,31	1,26
R ₃ -CH	-	1,53
C=O-CH ₃	-	2,00
C=C-CH ₃	2,09-2,37	2,12-2,37
Olefinas (C=C)	4,56 e 5,3	4,95 e 5,36-5,79
Clorofórmio deuterado	7,15-7,35	7,26
C=O de ácido carboxílico	10,29	-

5.10 CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

Objetivando-se a caracterização físico-química dos produtos líquidos produzidos foram caracterizados realizando-se as análises de viscosidade cinemática. A Tabela 5.46 e 5.47 mostra os resultados obtidos nas análises físico-químicos dos óleos craqueados de buriti.

Pode-se observar que os resultados para as propriedades físico-químicas (viscosidade cinemática) estão consoantes com as especificações estabelecidas para o diesel, pela Agência nacional de Petróleo, Biodiesel e Gás Natural (ANP), exceto para, Produto líquido de Buriti extraído por solvente com 10% PP1381 (10°/mim), Produto líquido de Buriti bruto com 20% de PP1381 (10 °C/min) e Produto líquido de Buriti (Térmico) na escala semi-piloto os quais apresentaram valores superiores ao especificado (6 Cst).

Tabela 5.46: Viscosidade Cinemática (cSt) dos produtos líquidos em escala de bancada.

Amostra	Viscosidade Cinemática (cSt) - NBR 10441
Produto líquido de Buriti extraído por solvente com 10% PP1381 (10°/mim)	15, 0303
Produto líquido de Buriti bruto com 20% de PP1381 (10 °C/min)	11, 0785
Produto líquido de Buriti extraído por solvente com 10% CaO (10°/mim)	6, 1924
Produto líquido de Buriti extraído por solvente com 20% CaO (10°/mim)	5, 8608
Diesel de Petróleo ANP	2,0 a 5,0
Biodiesel ANP	3,0 a 6,0

Tabela 5.47: Viscosidade Cinemática (cSt) dos produtos líquidos em escala semi piloto.

Amostra	Viscosidade Cinemática (cSt) - NBR 10441
Produto líquido de Buriti (Térmico)	8,9463
Produto líquido de Buriti (Termo catalítico)	4,8542
Diesel de Petróleo ANP	2,0 a 5,0
Biodiesel ANP	3,0 a 6,0

6 CONCLUSÃO

A Caracterização físico química dos 04 (quatro) tipos de óleos de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) utilizados mostrou a necessidade da realização de um pré-tratamento (processo de neutralização) antes do processo de craqueamento devido haver um resultado promissor quanto ao rendimento no craqueamento térmico com óleo depois de neutralizado mesmo que fique indiferente ao índice de acidez, mas pode trazer melhores rendimentos no produto final. Com os espectros e análises de CHN de três deles mostrou que não há diferença em sua composição.

Nas reações de craqueamento termocatalíticos do óleo de buriti e óleo de palma utilizando os catalisadores ácidos apresentaram rendimentos elevados, porém índices de acidez foram altos.

De uma maneira geral no craqueamento térmico obteve-se um alto índice de acidez em todos os testes com óleo de palma e óleo de buriti. Em compensação todos os catalisadores foram ativos no processo de desoxigenação e apresentaram resultados que, quando comparados ao craqueamento térmico mostraram melhoria nas propriedades físico químicas especificadas para o diesel.

A utilização de catalisadores básicos no craqueamento do óleo de buriti e óleo de palma apresentou resultados satisfatórios principalmente com relação ao baixo índice de acidez dos produtos líquido. Os melhores produtos aproximaram-se bastante das especificações para o uso desse material em motores diesel. Pode-se dizer que o carbonato de sódio (Na_2CO_3), apesar de propiciar um menor rendimento na conversão do óleo em compostos semelhantes ao diesel de petróleo, favorece o processo de craqueamento secundário, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos. Um dos principais aspectos a ser observado no produto do craqueamento, é o valor da medida da acidez do mesmo, uma vez que um biocombustível com baixo índice previne a corrosão dos motores.

A rota do craqueamento de sabões de buriti preparados no laboratório apresentou também resultados muito promissores quanto ao índice de acidez que foi menor em de todos os testes correspondendo os parâmetros especificados para o diesel brasileiro.

Embora algumas propriedades dos produtos líquidos produzidos ainda estão fora das especificações da ANP, ao pensarmos em auto-suficiência de comunidades isoladas como principal objetivo do trabalho, tal diferença não é significativa e o produto obtido

poderá ser utilizado em geradores de energia e máquinas agrícolas sem danos aos motores.

Sugestões

Neste trabalho foram utilizados para o óleo de buriti 04 (quatro) tipos de catalisadores, mas nenhum teste foi realizado com a reutilização dos catalisadores. Caberia fazer, mas testes com outros catalisadores tanto ácidos como básicos e reutilizá-los.

Seria interessante também a utilização de mais testes na unidade semi-piloto de 2 litros em reações contínuas e/ou com a utilização de um leito fixo possibilitando um estudo mais aprofundado do processo de craqueamento, utilizando condições diferentes daquelas utilizadas nesse trabalho de dissertação.

Com relação ao desempenho no motor do produto líquido craqueado (diesel vegetal), seria importante complementar este teste preliminar, empregando-se diferentes misturas do produto líquido craqueado com óleo diesel mineral, indo até o teste com diesel vegetal puro (DV100).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE-Complexo Soja- Balanço Oferta /Demanda. Disponível em: <[http:// www .abiove .com.br/balanco_br.html](http://www.abiove.com.br/balanco_br.html)>. Acesso em: **08. Mai. 2011.**

ABREU, Deise Hellen Soares. **Análise de dados experimentais obtidos do Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) em Escala Semi-piloto.** 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)-Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. **Pyrolysis of tropical vegetable oils.** J. Agric. Food Chem., v. 31, p. 1268-1270, 1983.

ALBUQUERQUE, Sâmara R. S. Estudo do fruto do buriti (*Mauritia flexuosa*) para obtenção de óleo e síntese de biodiesel. 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1426-1.pdf> >. Acesso em: 15 Dez. 2010.

ALLINGER, J. ; ALLINGER, Norman L. **Estrutura de moléculas orgânicas.** São Paulo: Edgard Blücher, 1969.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis.** Planaltina, DF: EMBRAPA-CPAC, 1998.

ALTMAN, R.R.A.; CORDEIRO, M.M.C.M. 1964. **A industrialização do fruto do buriti (*Mauritia vinifera* Mart. ou *M. flexuosa*).** Publicação nº 5, Química. INPA, Manaus - AM. 21p.

AGOSTINI, T. S.; SOARES, E. F.; ARELLANO BARRERA, D. **Determinação de carotenóides no óleo da polpa de buriti.** In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ALIMENTOS, 14., São Paulo, SP. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 1994. p. 194-194.

AUGUSTO, Ana Lúcia Creão; **Oxidação dos óleos da polpa de dendê (*Elaeis guineenses*) do Caiauné (*Elaeis oleifera*), do híbrido entre dendê e caiauné e da mistura destes óleos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, 1992.

BALAT, M., e BALAT, H. **A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel.** *Energy Conversion and Management* 2008;49:2727-2741

BALICK, M.J. 1982. **Palmas Neotropicales: Nuevas fuentes de aceites comestibles.** *Interciencia*, 7(1): 25-29.

BARBOSA, Reinaldo Imbrozio; LIMA, Arthur Dalton; MOURÃO JR. Moisés. **Biometria de frutos do Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f. - *Aracaceae*) estimativas de Produtividade de Polpa e óleo vegetal em uma área de saraiva em Roraima .** IMPA-Boa Vista-Roraima,2009.

BARRERA ARELLANO, D.; SOARES, E. F.; AGOSTINI, T. S.; CECCHI, H. M. Characterization and carotenoid composition of buriti pulp oil. In: IFT ANNUAL MEETING, 1995, Anaheim. **Book of abstracts.** Anaheim: [s. n.], 1995.

BESSLER, K.E., RODRIGUES, L.C. **Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita.** *Química Nova* 2008;31:171-180

BRASIL. Ministério da indústria e do comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**, Brasília STI/CTI, 1985 p.135 a 160).

BORA, P. S., ROCHA, R. V. M., NARAIN, N., MOREIRA-MONTEIRO, A.C, MOREIRA, R.A.; **Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Eliaes guineensis*) fruits.** *Bioresource Technology* 87 (2003) 1–5.

BURITI: Disponível em:< <http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/> >. **Acesso em: 23. Fev.2011.**

CADENA, F.; Rizvi, R.; PETER, R. W.; **Proc. 22nd Midi Atlantic Industrial Waste Conference**, Drexel University, 1990, 77

CAMPESTRE. Óleo de palma-especificações técnicas. Disponível em: < http://www.campestre.com.br/especificacao_palmashtml> Acesso em: 12 fev.2007.

CASTRO, J.C.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S.M.; Silva, L.P.; MENDES, N.B.; COSTA, M.S.T.; BARRETO, A.C.; CUNHA, T.M.F.; KOOLEN, H.H.F. **Produção Sustentável de Biodiesel a partir de Oleaginosas Amazônicas em Comunidades Isoladas**. Anais do I Congresso da Rede de Biodiesel, p. 285-289, Brasília, DF, 2006.

CALBO, M.E.R.; MORAES, J.A.P.V. Fotossíntese, condutância estomática, transpiração reajustamento osmótico de planta de buriti submetidas a estresse hídrico. **Rev. Bras. Fisiol. Veg.**, v. 9(2), p. 117-123. 1997.

CHANG, C.C.; WAN, S.W. **China's motor fuels from tung oil. Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, n.12, p.1543-1548, 1947.

CHANG, C.C., WAN, S.W., 1947. **China's motor fuels from tung oil**. Ind. Eng. Chem. 39, 1543±1548.

CHAVES, Mariana Helena. A ressonância magnética nuclear para o Químico Orgânico. 2006.

Disponível em:< <http://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/RMN-Mariana.PDF>> Acesso em : 18 de jun.de 2011.

CYMERYS, M.; PAULA-FERNADES, N. M.; RIGAMONTE-AZEVEDO, O. C. Buriti– *Mauritia flexuosa* L. F. In: SHANLEY, P.; MEDINA, G. (Ed.). **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR: Imazon, 2005. p. 181-187

CORREA, M. P. **Dicionário de plantas úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1931.

CUNHA, M.A.E. ; CORRÊA, N. C. F.; FRANÇA, L.F.; ARAUJO, M.E.; MACHADO, N. T. **PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BURITI FRUITS (*Mauritia flexuosa*, Mart.): A DATA BASIS FOR OIL PRODUCTION** Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. 2009.

DANDIK, L; AKSOY, H. A. **Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor**. Fuel Processing Technology, v. 57, p.81-92, 1998.

DA ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; *Fuel* **1993**, 72, 543.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from Vegetable Oil Via Transesterification in Supercritical Methanol**. Energy Conversion and Mananger. 43(2002) 2349-2356.

DENDEZEIRO. Disponível em:<www.egbeherdeirosdeifa.blogspot.com >. Acesso em: 5 de jun 2011.

Disponível em www.basf.com.br [Capturado em outubro de 2009].

DYER, J. R. **Aplicações de espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1969.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1992. 307 p.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel- Energia do Futuro**. Ed. Letra Boreal São Paulo, 2006.

FRUTO DO DENDÊ. Disponível em:<<http://poderdasfrutas.com/categoria/dende/>>. Acesso em: 5 de jun 2011.

FURLAN Jr.; J; KALTNER, F.J.; AZEVEDO, G.F.P.; CAMPOS, I.A. 2006. **BIODIESEL**: Porque tem que ser dendê? Belém, Embrapa Amazônia Oriental. 205 p.

FOTO DO DENDEZEIRO. Disponível em:<http://www.alohabay.com/planet/Organic_palm_Top.jpg>. Acesso em: 5 de jun 2011.

HATTORI, H. **Heterogeneous Basic Catalysis**. Chem. Rev. 1995; 95 :537.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. **Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam**. Energy & Fuels, v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.

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

LAWSON, H.W. **Standards For Fats And Oils**. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

Lhamas, Dyenny Ellen Lima **Investigação do processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*Elaeis guineensis*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Lognay, G.; Trevejo, E.; Jordan, E.; Marlier, M.; Severin, M.; Ortiz de Zarate, I. 1987. Investigaciones sobre el aceite de *Mauritia flexuosa* L. *Grasas y aceites*, 38(5): 303-307.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. de; CERQUEIRA, L. S. C.; MEDEIROS-COSTA, J.T.; FERREIRA, E. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2004. 416 p. il.

LUGSTEIN, A., JENTYS, A., VINEK, H. **Hydroconversion of n-Heptano over Co/Ni-containing HZSM-5**. *Applied Catalysis A: General* 1997;152:93-105

LUNA, F. e SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para o Uso em Catálise**. *Química Nova* 2001; 24:885-892.

GOULDING, M.; SMITH, N. 2007. **Palms: Sentinels for Amazon Conservation**. Amazon Conservation Association / Missouri Botanical Garden / WWF. Lima, Peru. 356p.

GROSSLEY, T.D., HEYES, T.D., HUDSON, B.J.F., 1962. The effect of heat on pure triglycerides. *JAOCS* 39, 9±14.

HATTORI, H. **Heterogeneous Basic Catalysis**. *Chem. Rev.* 1995; 95 :537.

HOMMA, Alfredo Kingo Oyama. **O DESENVOLVIMENTO DA AGROINDÚSTRIA NO ESTADO DO PARÁ**. Disponível em:<<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secec/sti/indbrasopodesafios/saber/alfredohomma.pdf>>. Acesso em 07 Jan. 2011.

HU, Y., MA, Y., ZHOU, Y., NIE, F., DUAN, X., PEI, C. **Hen eggwhite mediated stack crystallization of calcium carbonate**. *Journal of Crystal Growth* 2010;312:831-836

LHAMAS, D.E.L. ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.), ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineensis*) E ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE

BIOCOMBUSTÍVEL. 2011. Tese em andamento (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

LOPES, W.A; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho**. Salvador: *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

MAIA, A. S., OSÓRIO, V.K.L. **Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo ELLINGHAM**. *Química Nova* 2003;26:595-601.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. **Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals**. *Bioresource Technology*, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

MARIATH, J.G.R.; LIMA, M.C.C.; SANTOS, M.P. Vitamin A of Buriiti (*Mauritia vinifera Mart*) and its effectiveness in treatment and prevention of xerophthalmia. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 49, p. 849-853, 1989.

MARTIN, F.W. **Perennial Edible Fruits of the Tropics**. United Department of Agriculture. Kansas City, 1990

MIRANDA, I. P. de A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia; Manaus: INPA, 2001. 120 p.

MORENO, E.L. e RAJAGOPAL, K. **Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido**. *Química Nova* 2009; 32 :538-542

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**, Varela: São Paulo, 1998.

NETO, Odone G.Z. ; PINO, José Cláudio D.P. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes**. Universidade federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Área de Educação Química. Disponível em: <<http://www.iq.ufrgs.br/aeq/html/publicacoes/matdid/livros/pdf/sabao.pdf>>. Acesso em 15 mar. 2011

NICKOLOV, Z.S., OZCAN, O., MILLER, J.D. **FTIR Analysis of Water Structure and its Significance in the Flotation of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate**

Salts. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003; 224:231-239

Óleo de buriti. Disponível em: <<http://www.distrion.com.br/amazonia/buriti.html>>. Acesso em: 23 dez. 2010.

ÓLEO BURITI BURITI (*Mauritia flexuosa*, Arecaceae). Disponível em: (<http://www.amazonoil.com.br/produtos/oleos/buriti.htm>). Acesso em **23. Fev.2011.**

ÓLEO DE PALMA. Disponível em:< <http://mariarcari.blogspot.com/2010/01/palma-esta-longe-de-ser-apenas-um.html>>. Acesso em 08 Mai.2011.

OLIVEIRA, F.C.C. SUAREZ, P.A.Z. WILDSON, L.P. **Biodiesel:** Possibilidade e Desafios. n° 28, maio 2008. Disponível em:<<http://qnes.sbq.cry.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>>. Acesso em: 03. Mar. 2011.

ONİYAMA, E., WAHLBECK, P.G. **Application of Transpiration Theory to TGA data: Calcium Carbonate and Zinc Chloride.** *Thermochimica Acta*, 1995;250:41-43

OTTO, R. B.; *Bol. Instituto de Óleos* **1945**, 92.

OTZ, Evandro Peclat. **Craqueamento térmico e catalítico de polímeros.** Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.147 p.: il.Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

ÓXIDO DE CÁLCIO. Disponível em: <http://3130.br.all.biz/cat.php?oid=7158>. Acesso em: 18 de jun. 2011.

PERGHER, S.B.C., OLIVEIRA, L.C.A. SMANIOTTO, A e PETKOWICZ, D.L **Materiais Magnéticos Baseados em Diferentes Zeólitas para a Remoção de Metais em Água.** *Química Nova* 2005; 28:751-755

PEREIRA, J. G. *et al.* **Termogravimetry: a new approach for the classic determination of calcium in eggshells.** *São Paulo Quím. Nova* vol.32 no.6 São Paulo,2009. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600052> Acesso em : 18 de jun.2011.

PESCE, C. 1941. **Oleaginosas da Amazônia**. Belém, Gráfica da Revista Veterinária. 128p

PINES, H. J.A., VESELEY, V.N. E IPATIEFF. J. Am. Chem. Soc. 1955; 77: 6314

PIOCH, D., Lozano, P., RASOANANTOANDRO, M.C., GRAILLE, J., GENESTE, P., GUIDA, A., 1993. **Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils**. *Oleagineux*- 48, 289±291.

QUIRINO, R.L. **Estudo do efeito da presença de Alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

RABELLO, Carlos René Klotz. **INFLUÊNCIA DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS NA HIDROISOMERISAÇÃO**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio de Janeiro RJ.Disponível em :< http://teses.ufrj.br/COPPE_D/CarlosReneKlotzRabello.pdf>.Acesso em: 18 de jun. 2011.

REITZ, P. R. Palmeiras. In: **FLORA Ilustrada Catarinense**. Itajaí, SC: HerbárioBarbosa Rodrigues, 1974

RIBEIRO, Bernardo Dias **Aplicação de tecnologia enzimática na obtenção de β-caroteno a partir de óleo de buriti (*Mauritia vinifera*)**. 2008. xvi 103 f.: il. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro 2008.

RIBEIRO, E.B. et al. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. n. 71, p. 987, 2004.

ROCHA FILHO, G.N.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. 1993. **Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils**. Fuel, 72(4): 543-549.

RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P. A. Z. ; RUBIM, J. C.; IHA, O. K. ; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.;MARTINS, R. S.; Reis, I. **Avaliação da Produção de Combustíveis em Processo de Craqueamento Térmico de Óleo de Soja em Regime Contínuo**. 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso_2007/producao/8.pdf> .Acesso em : 23 dez. 2010

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of the provitamin A contents of foods – the Brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, US, v. 9, p. 196-230, 1996.

SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal**. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel*. Piracicaba: ESALQ. p. 193 – 225. 2006.

SABÕES e DETERGENTES: Disponível em: <[http://alkimiatripodcom/saboesdetergentesHtm](http://alkimiatripodcom/saboesdetergentes.htm)>. Acesso em 5 mar. 2011.

SANTOS, André Luiz Ferreira, **Produção de Bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de Biomassa animal e vegetal**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília - Instituto de Química. 2007

SANTOS, André L. F.; Rodrigues, Juliana P.; Oliveira, Flávia C. C.; Brandão, Christian R. R.; Ramalho, Hugo de F.; Costa da, Leonardo A. F.; Ramos, Martha B.1; Iha, Osvaldo K.; Martins, Rogério de S.; Rubim, Joel C.; Suarez, Paulo A. Z. **Avaliação da Qualidade do Bio-óleo de Sebo Bovino Produzido na Presença de Diferentes Catalisadores**. Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília- Brasília – Distrito Federal, Brasil.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 560.

SANTOS, Wenderson Gomes dos. **ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa L.*)**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química. Belém, PA 2011.

SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE, E.H., 1988. **Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil**. *JAACS* 65, 1781±1786.

SEAGRI. Cultura Dendê. Disponível em: < <http://www.seagri.ba.gov.br/dende.htm>> Acesso em: 10. mar. 2007.

SHANLEY, P. et. al.: **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**, 2005, CIFOR, AMAZON, Editora Supercores, Belém, p. 182.

SHARMA, R. K.; BAKHASHI, N. N.; *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*, 1071.

SILVA, M. S., *et al.* Craqueamento Termo-catalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*) em escala de Laboratório: com aplicação da zeólita HZSM-5. In: 4º Congresso da Rede Brasileira da Rede Brasileira e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte. **Biodiesel Inovação Tecnológica e Qualidade.** , 2010-b.

SILVA, R.M.; Vieira, A.A. (PG); Borges, M.L.M. (TC); Gonzalez, W.A. (PQ); Borges, L.E.P. (PQ). **Produção de Pirólise de Sabões de Cálcio para Hidrocarbonetos.** Seção de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, CEP 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: < <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0091-1.pdf> >. Acesso em 18 Mar. 2011.

SILVA, Raquel Medeiros. **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais e Gorduras.** Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 189 f. il., graf., tab. Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; Webster, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* LTC, São Paulo, 2000.

SONTAG, N. O. V. (1979b). Reaction of fats and fatty acids. Baile's industrial oil and fat products. Vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D. John Willey & Sons, New York, p.99.

SOUZA, M. do C. P.; MAIA, G. A.; GUEDES, Z. B. de L.; ORIÁ, H. F.; HOLANDA, L. F. F. de. Amadurecimento natural e artificial do buriti. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 19, p. 891-896, 1984.

STOICA, G., ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Na-dawsonite derived aluminates for DMC Production by Transesterification of Ethylene Carbonate. *Applied Catalysis A: General* 2009;365: 252-260

SUAREZ, Paulo A. Z. ; MENEGHETTI, Simoni M. P.; MENEGHETTI, Mario R. WOLF, Carlos R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica** Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/030n3/27.pdf> >. Acesso em: 12 Mar.2011.

TORMENA, C.F., MARSAIOLI, A. J. **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e suas aplicações**. Material elaborado, 2009. Disponível em: < <http://fgo.iqm.unicamp.br/aula-intrutoria.pdf> >. Acesso em: 19 de jun.2011.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A.; ESTEVES, W.; PLONIS, G.F.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Variação do perfil de ácidos graxos do óleo da polpa de frutos de diferentes palmeiras oleaginosas, **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 12, n. 1, p. 91-96, jan./jun., 1992.

VILLACHICA, H. Aguaje. In: VILLACHICA, H. **Frutales y hortalizas promisorios de la Amazonia**. Lima: Tratado de cooperación Amazónica, 1996. Páginas 3-11.

VILLELA, A. A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia**. 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ. 2009.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. **Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina**. **Energy & Fuel**, v. 9, n.6, p. 1090-1096, 1995.

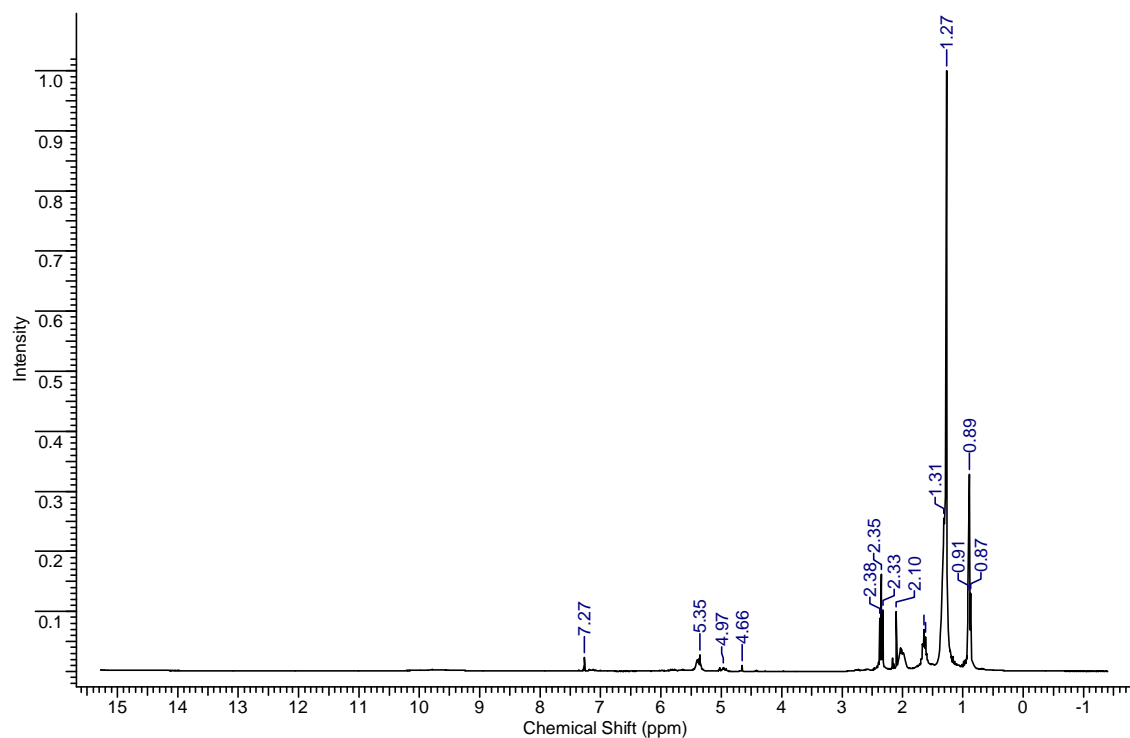
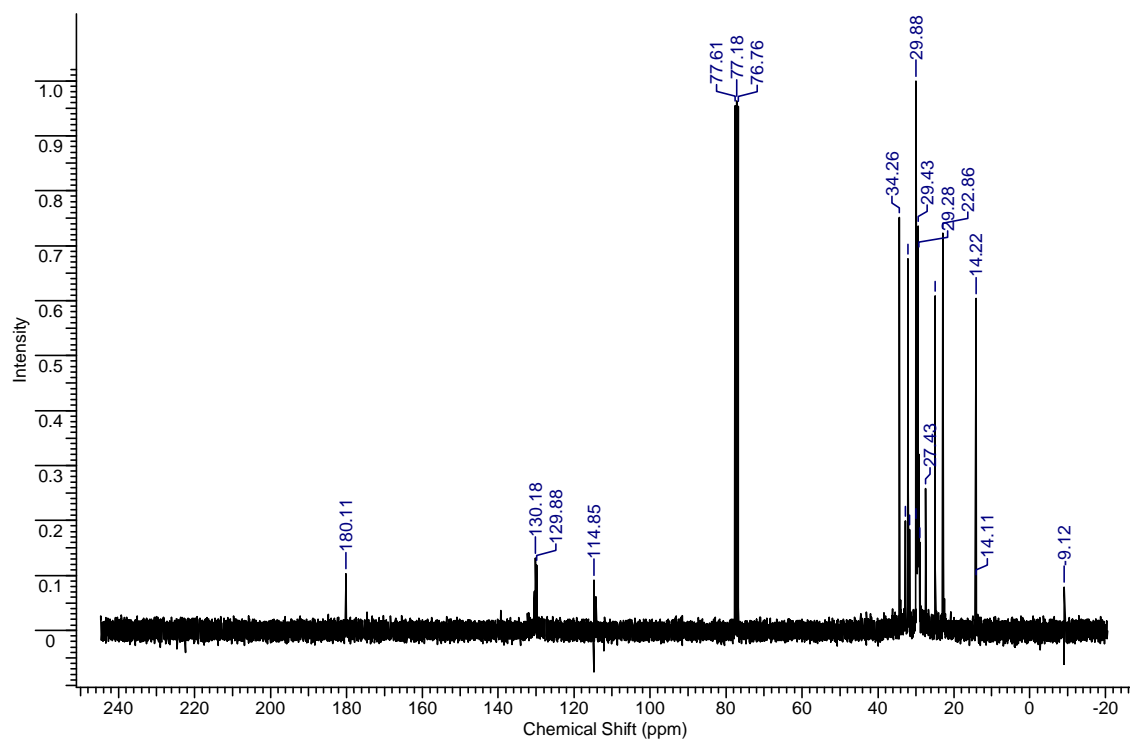
WEISZ, P.B., HAAG, W.O., RODEWELD, P.G., 1979. **Catalytic production of highgrade fuel (gasoline) from biomass compounds by shapedelectedive catalysis**. **Science** 206, 57±58.

Zanatta, C.F.; Ugartondo, V.; Mitjans, M. Rocha-Filho, P.A.; Vinardell, M.P. 2008. **Low cytotoxicity of creams and lotions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) assessed by the neutral red release test**. **Food and Chemical Toxicology**, 46: 2776–2781.

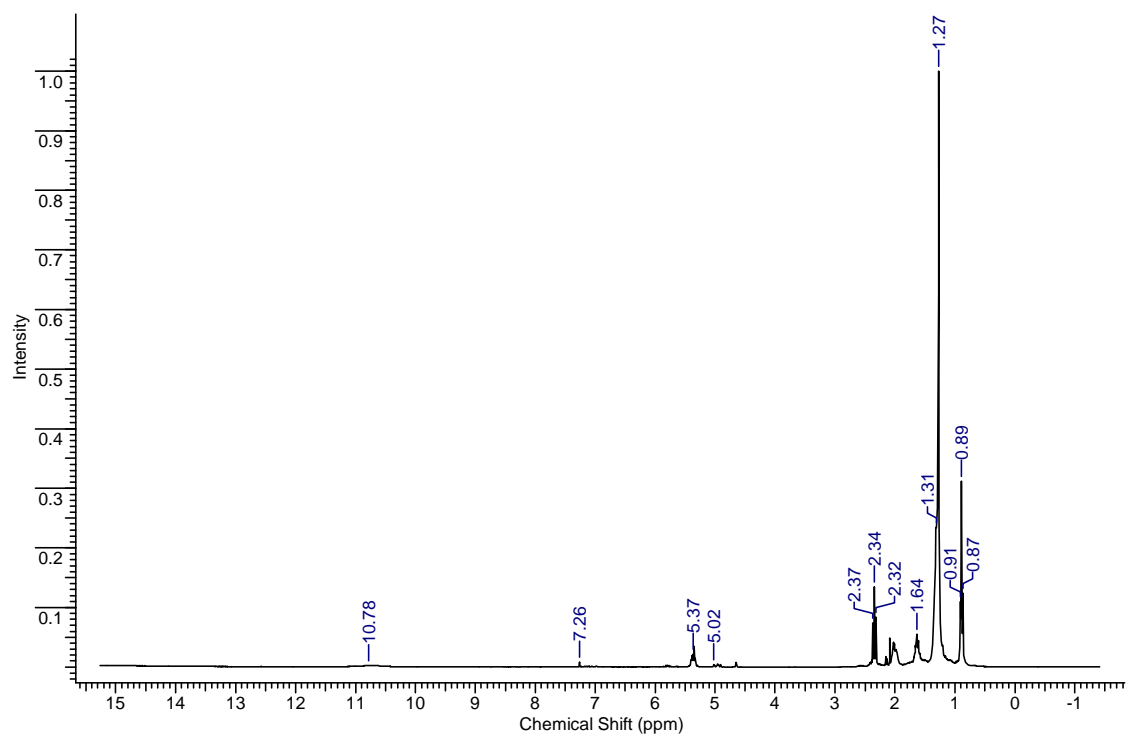
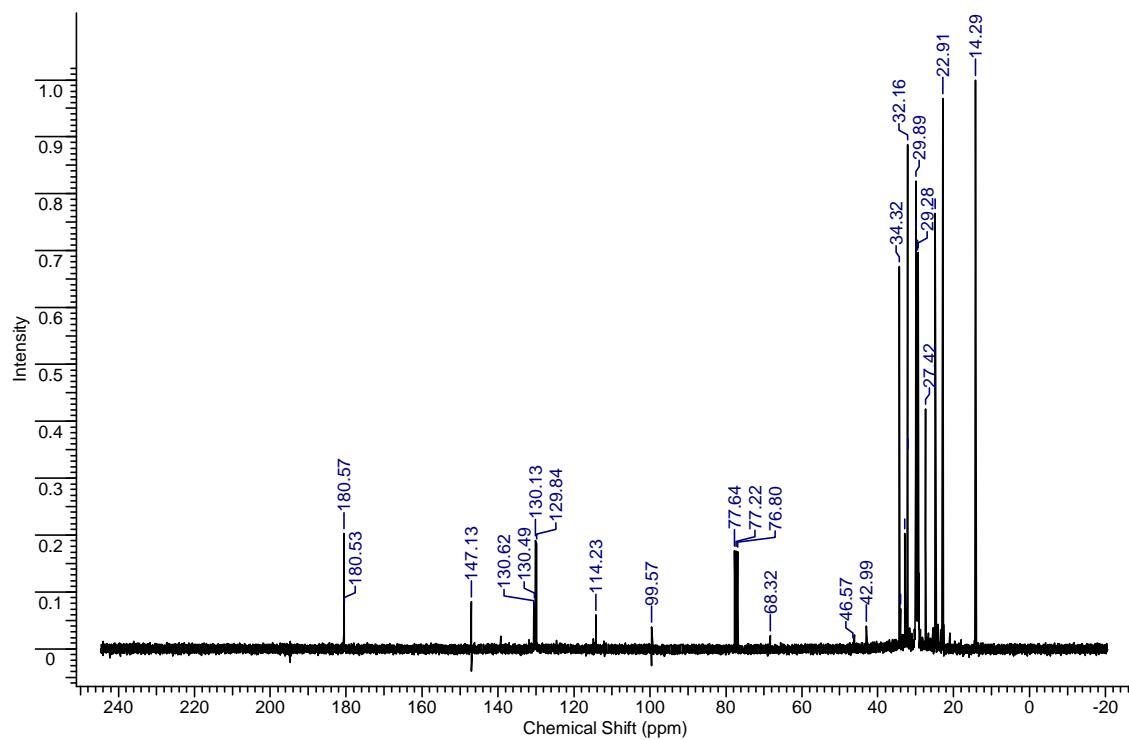
ANEXOS A

O Anexo A apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H dos produtos líquidos craqueados do óleo de buriti térmico.

Anexo A 1 : RMN de ^{13}C e ^1H do Produto líquido térmico de buriti bruto com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ a 450°C (Produto 1).



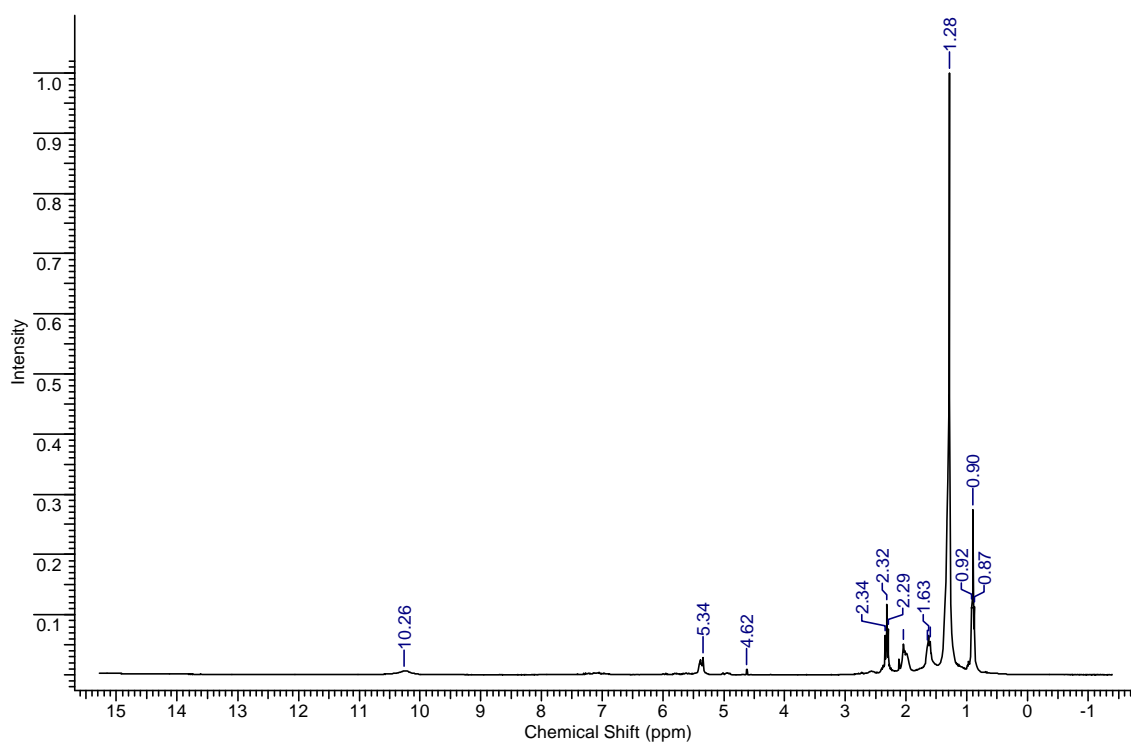
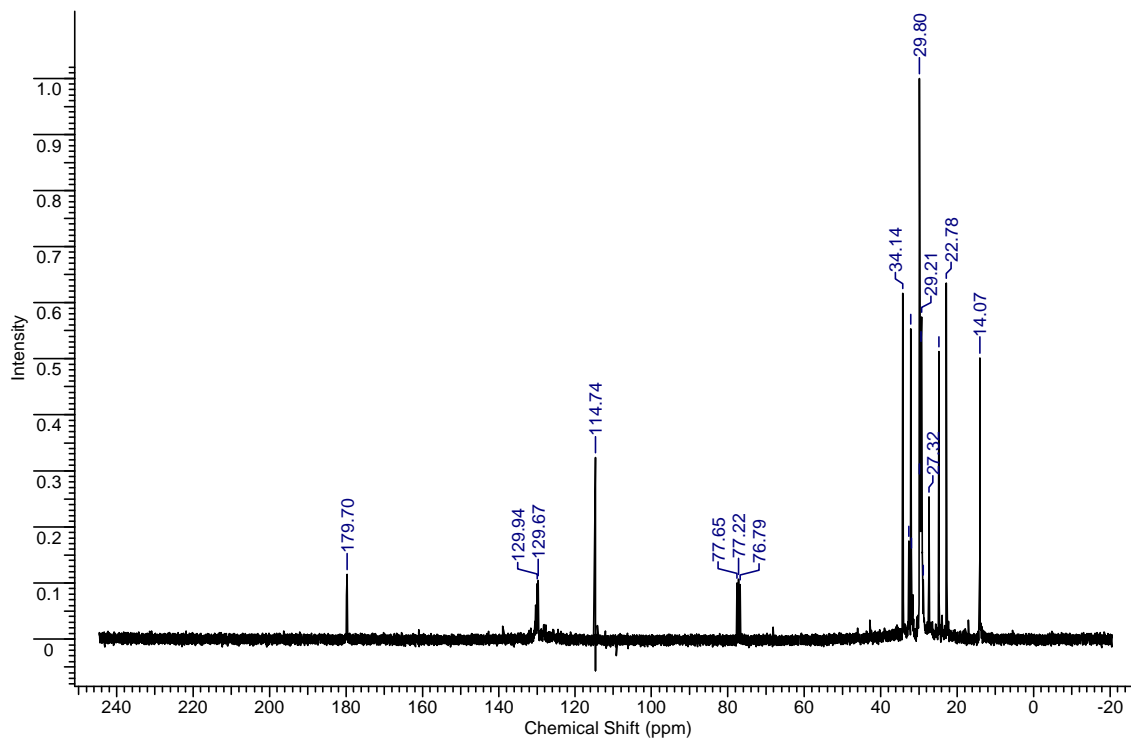
Anexo A 2 : RMN de ^{13}C e ^1H do Produto líquido térmico de buriti extraído por solvente com taxa de taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a 480°C (Produto 4).



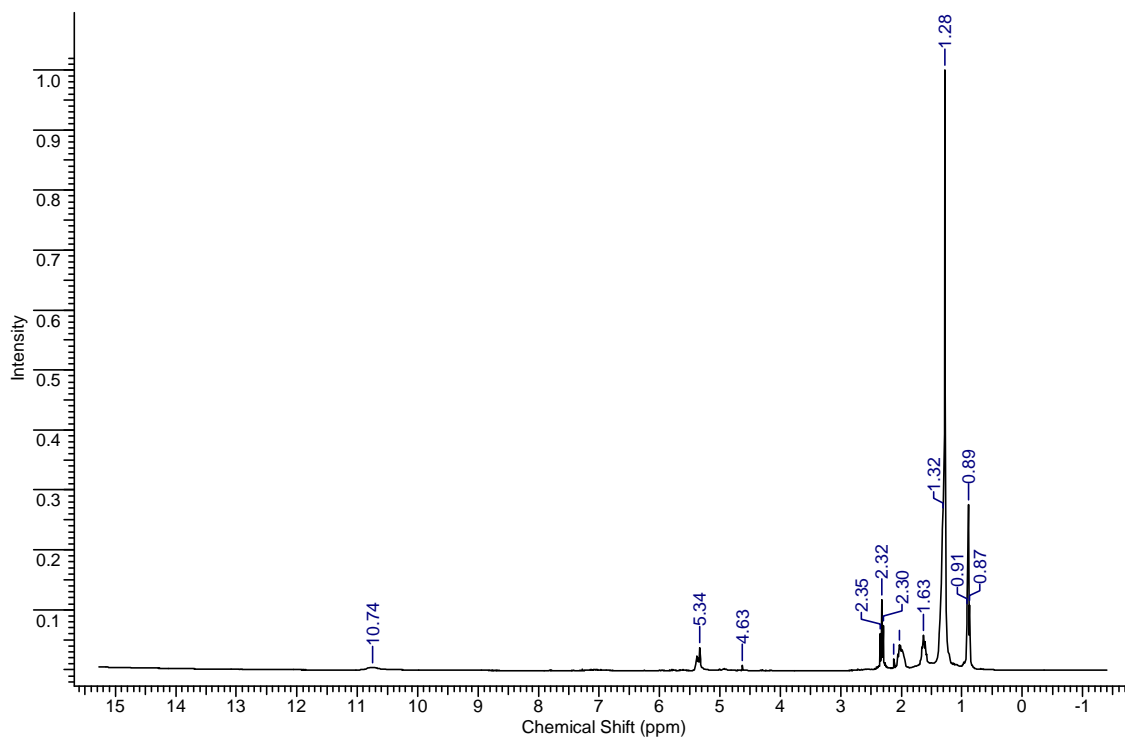
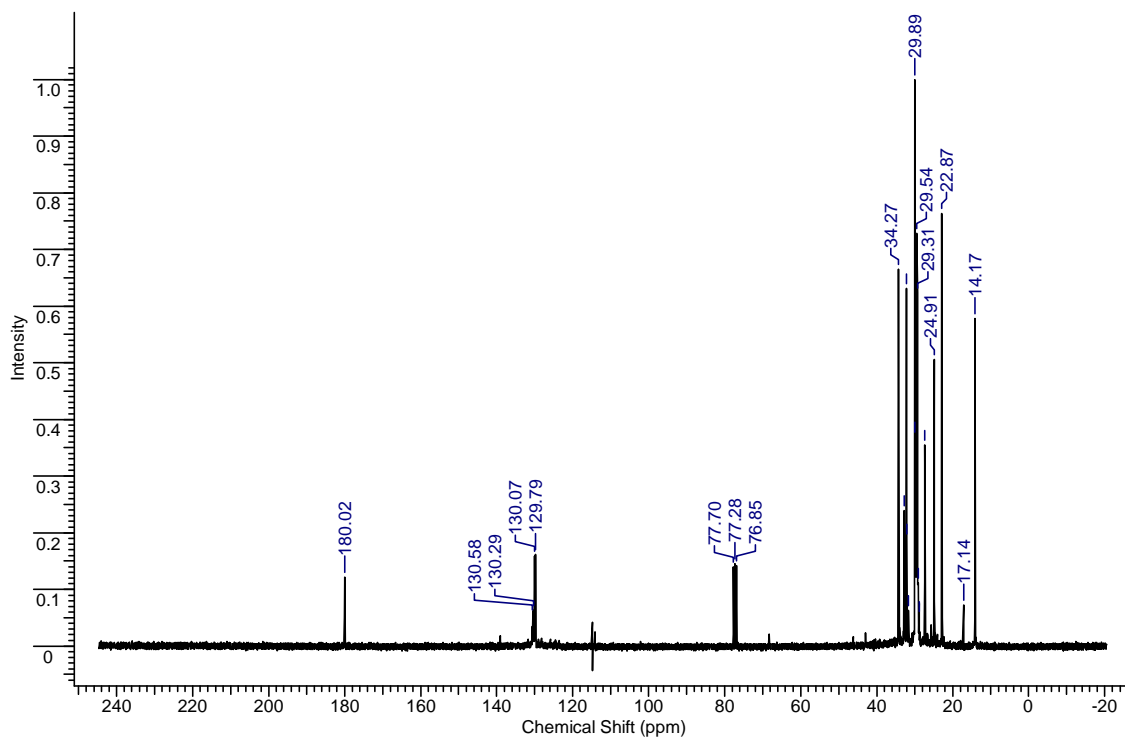
ANEXO B

O Anexo B apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H dos produtos líquidos craqueados do óleo de buriti com catalisadores ácidos (zeólita ácida).

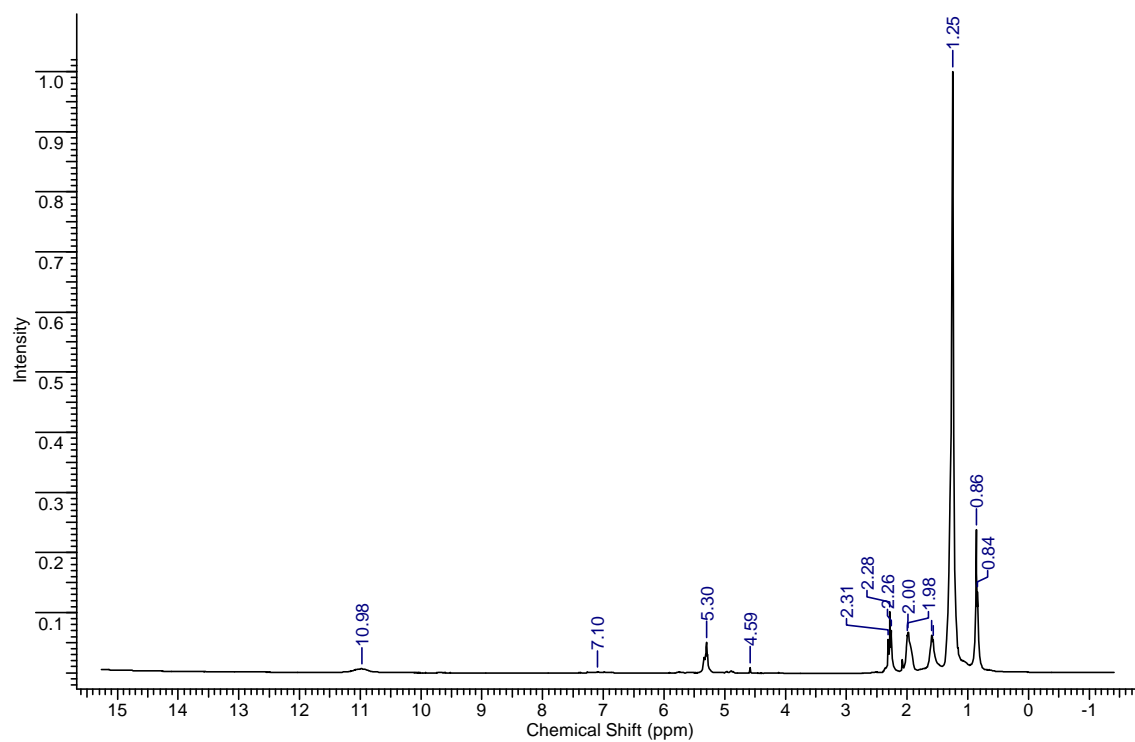
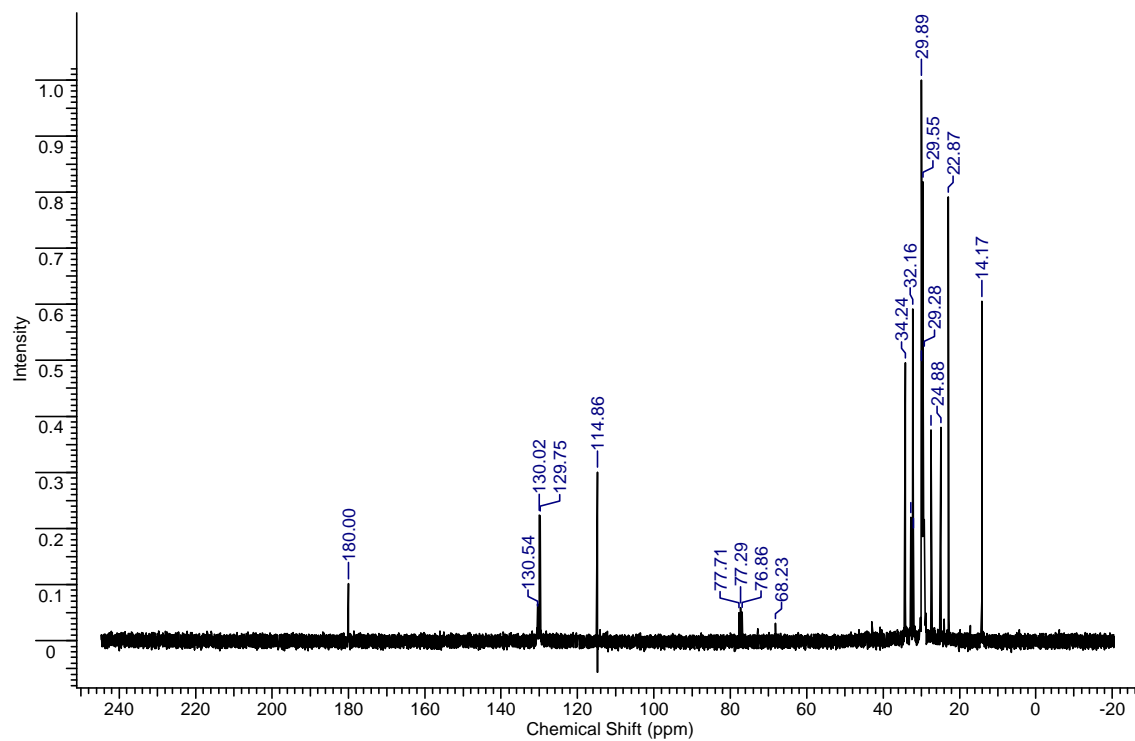
ANEXO B 1: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado de Buriti Bruto com 10% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 5).



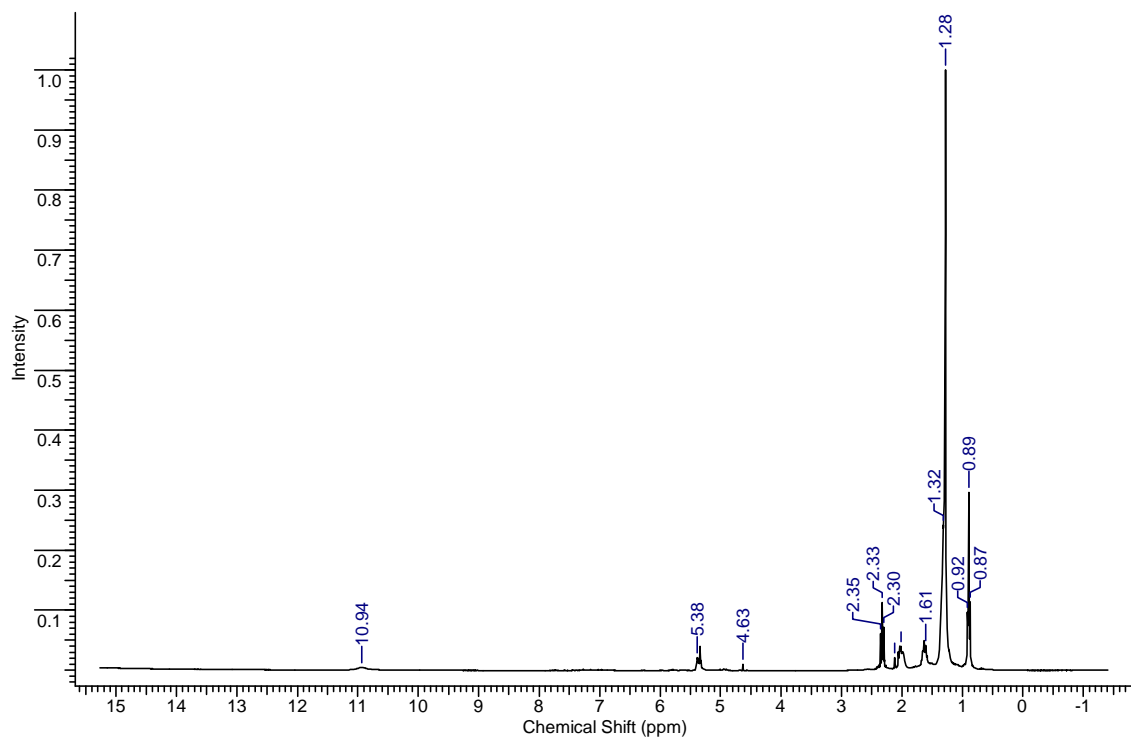
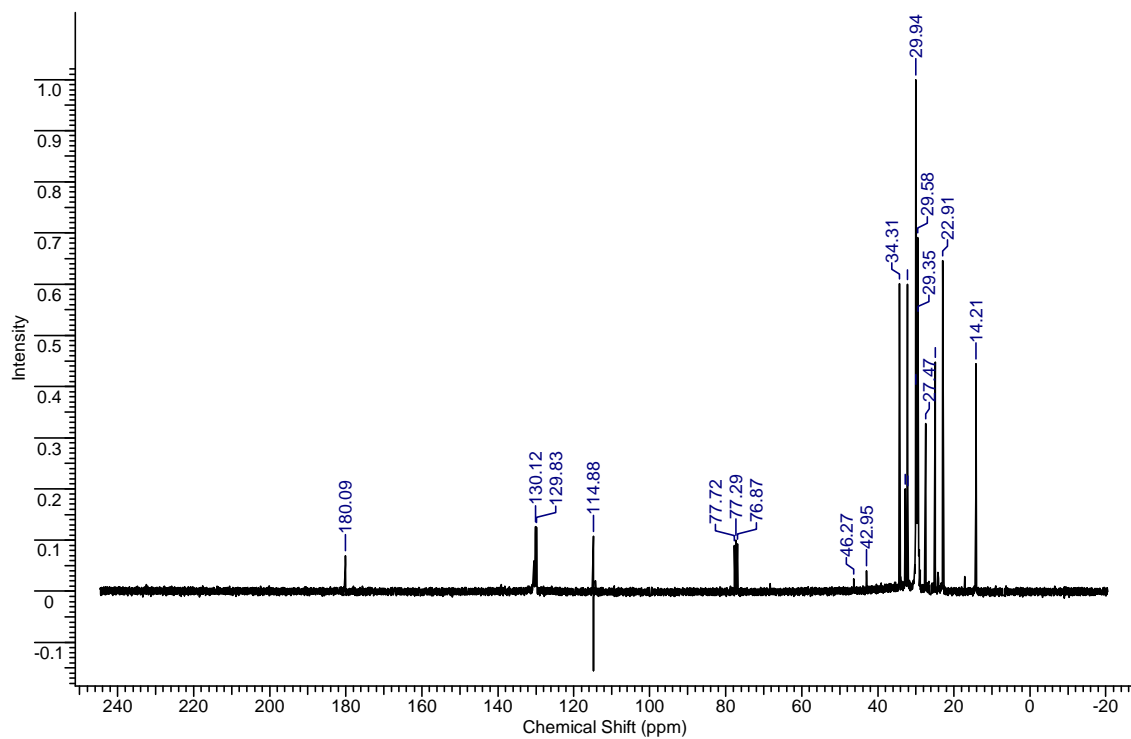
ANEXO B 2: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado de Buriti Bruto com 20% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (produto 6).



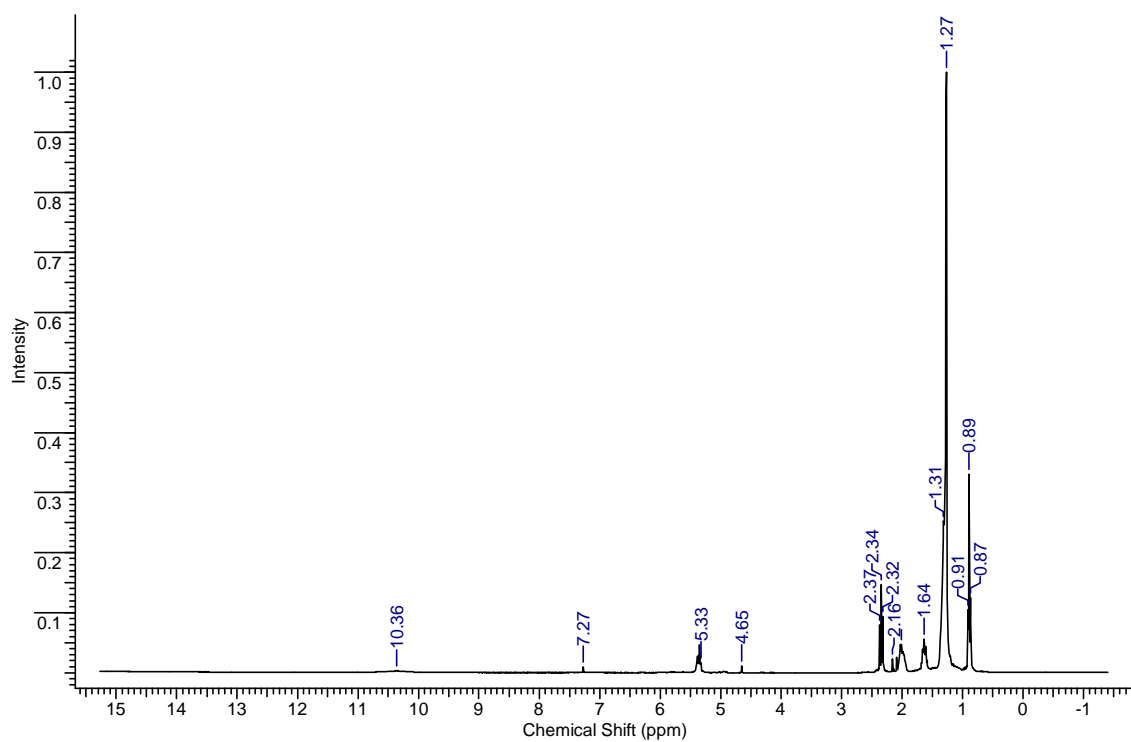
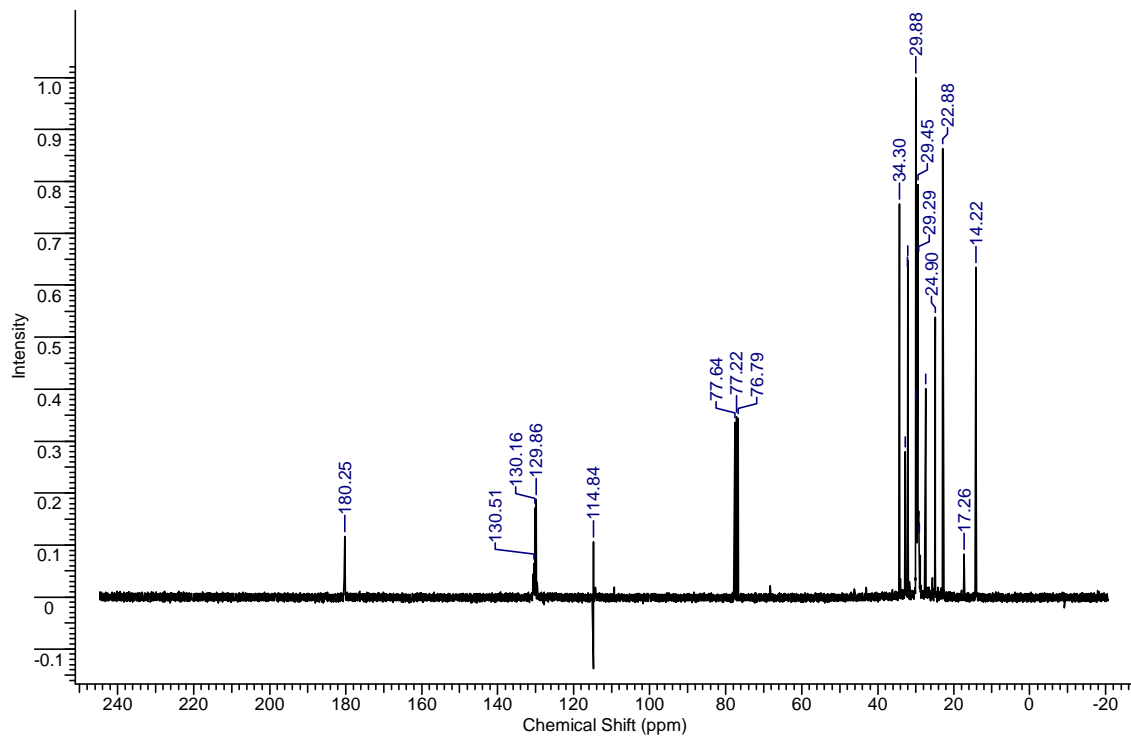
ANEXO B 3: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 10% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) e $10^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 7).



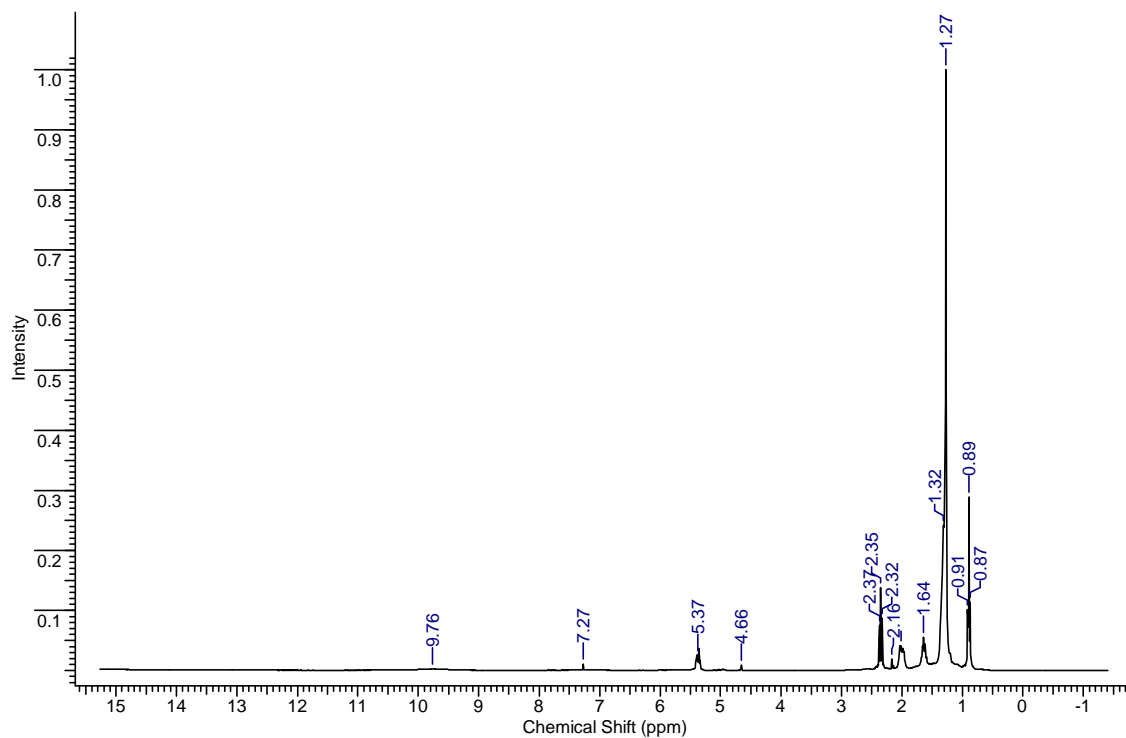
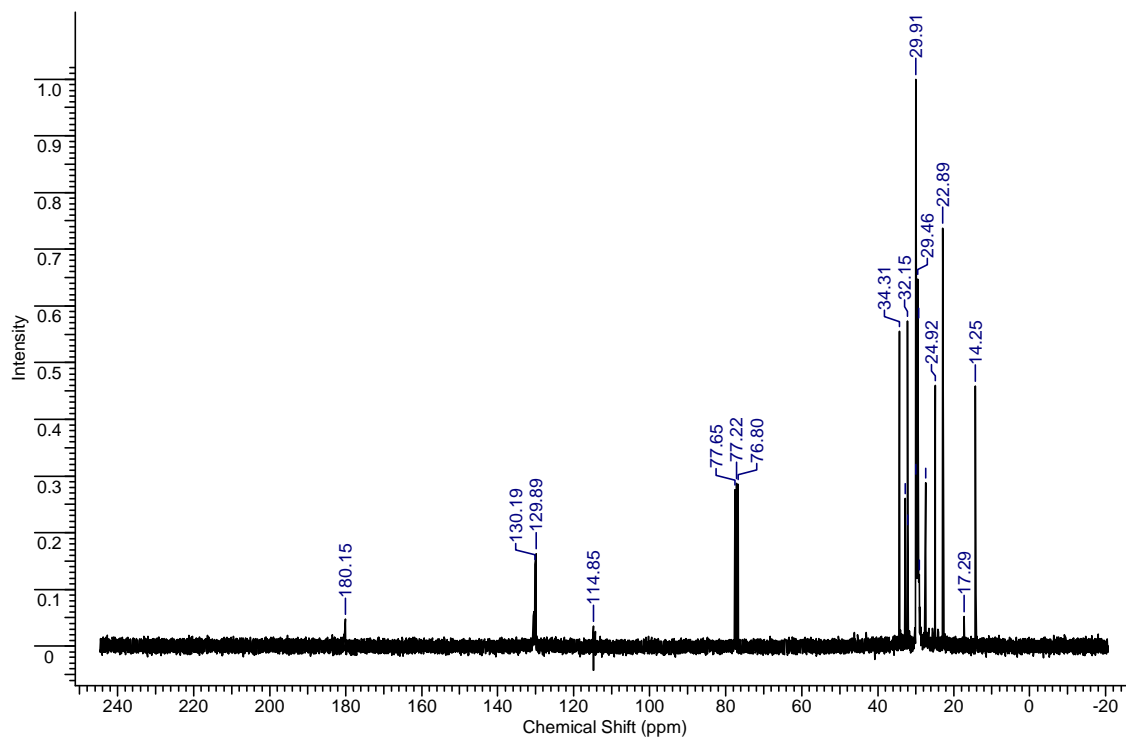
ANEXO B 4: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 10% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) e $5^\circ\text{C}/\text{mim}$ (Produto 8).



ANEXO B 5: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) e 10 °C/mim (produto 9).



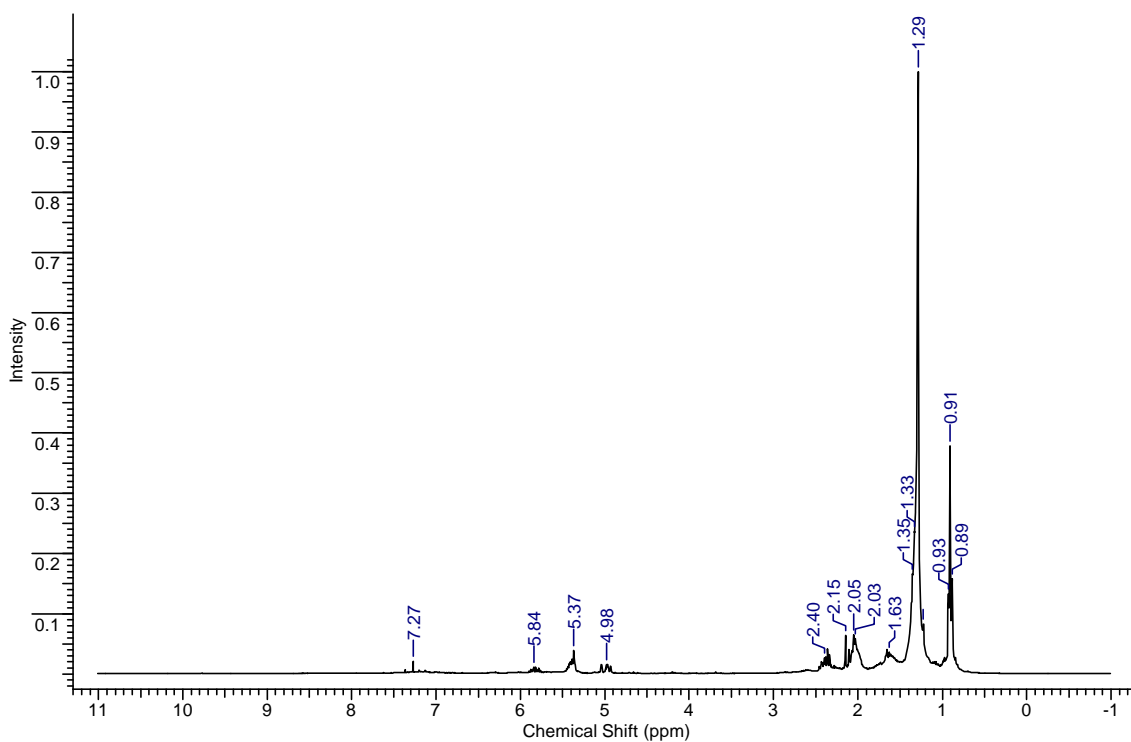
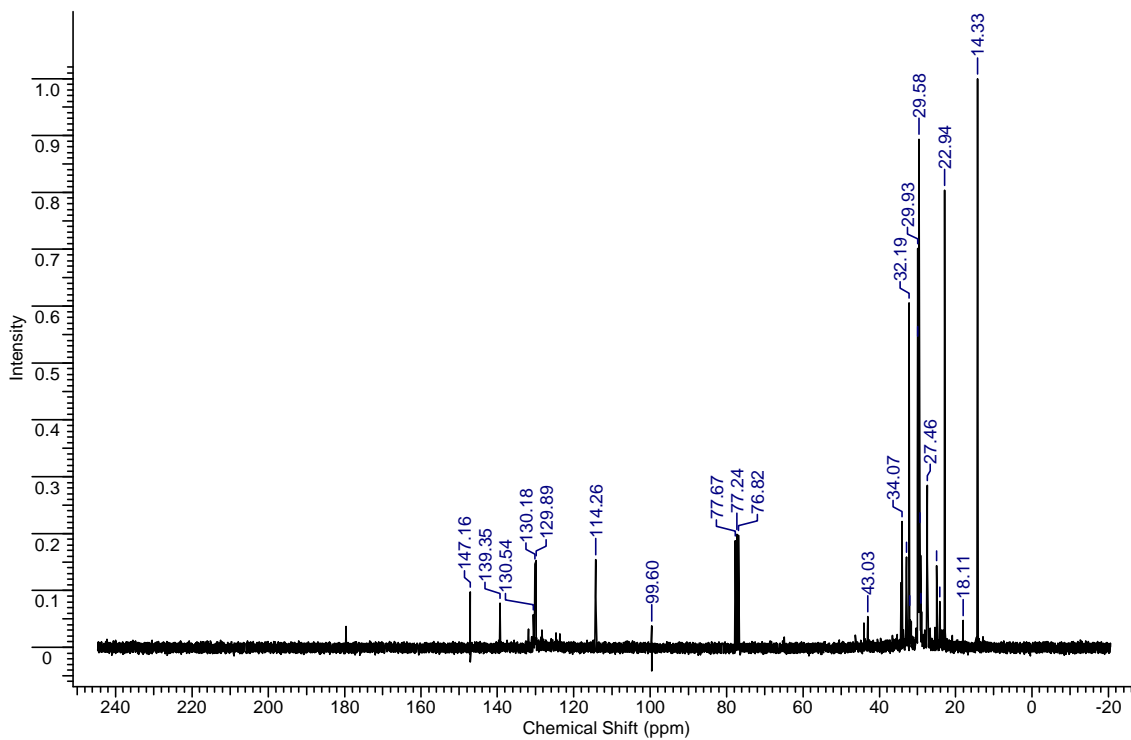
ANEXO B 6 : RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de Zeólita Ácida (PP1381- HZSM5) à 5 °C/mim (Produto 10)



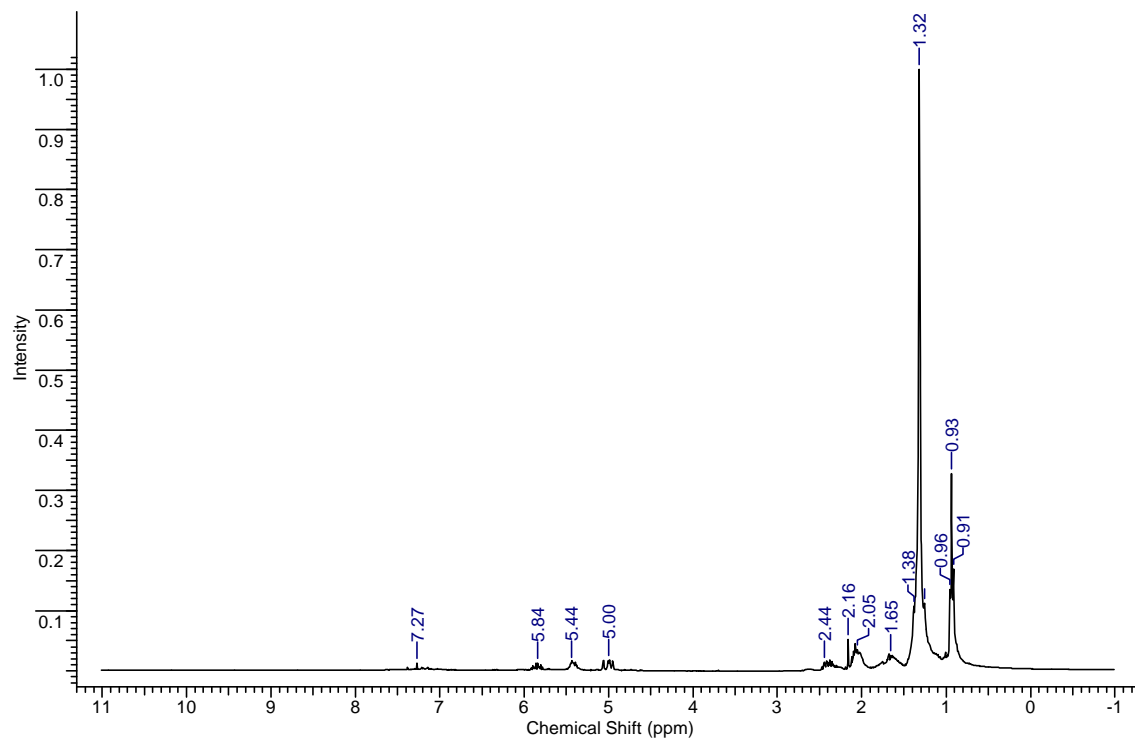
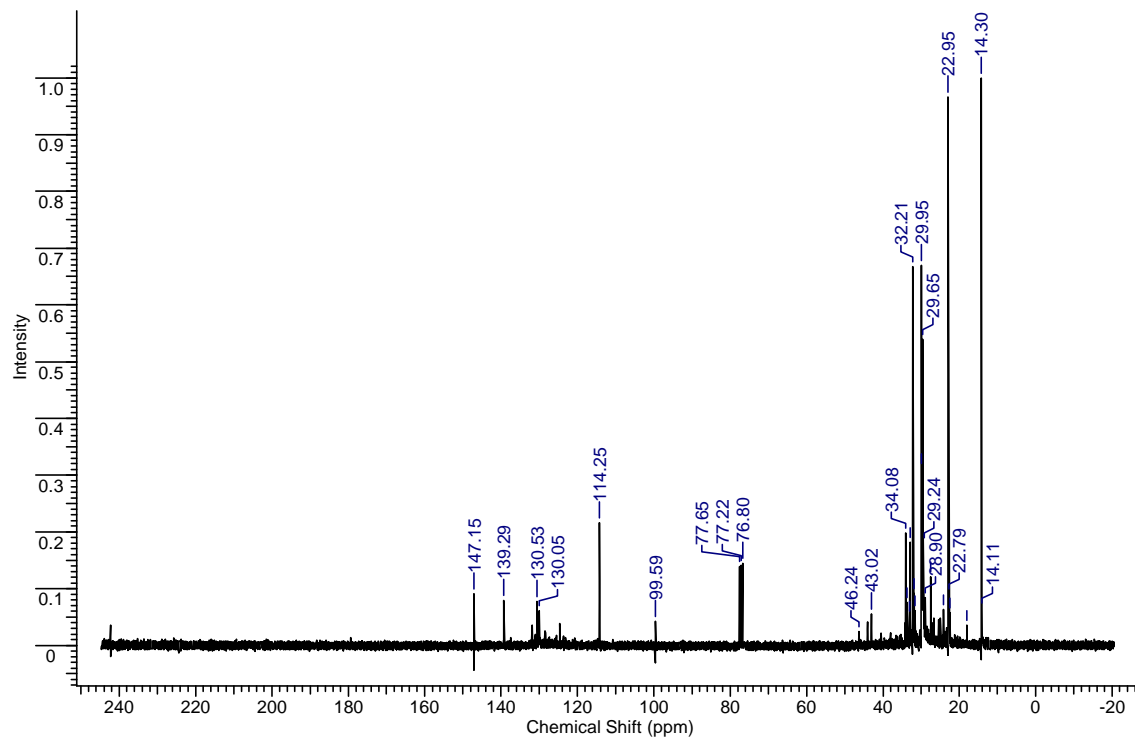
ANEXOS C

O Anexo C apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H dos produtos líquidos craqueados do óleo de buriti com os catalisadores básicos.

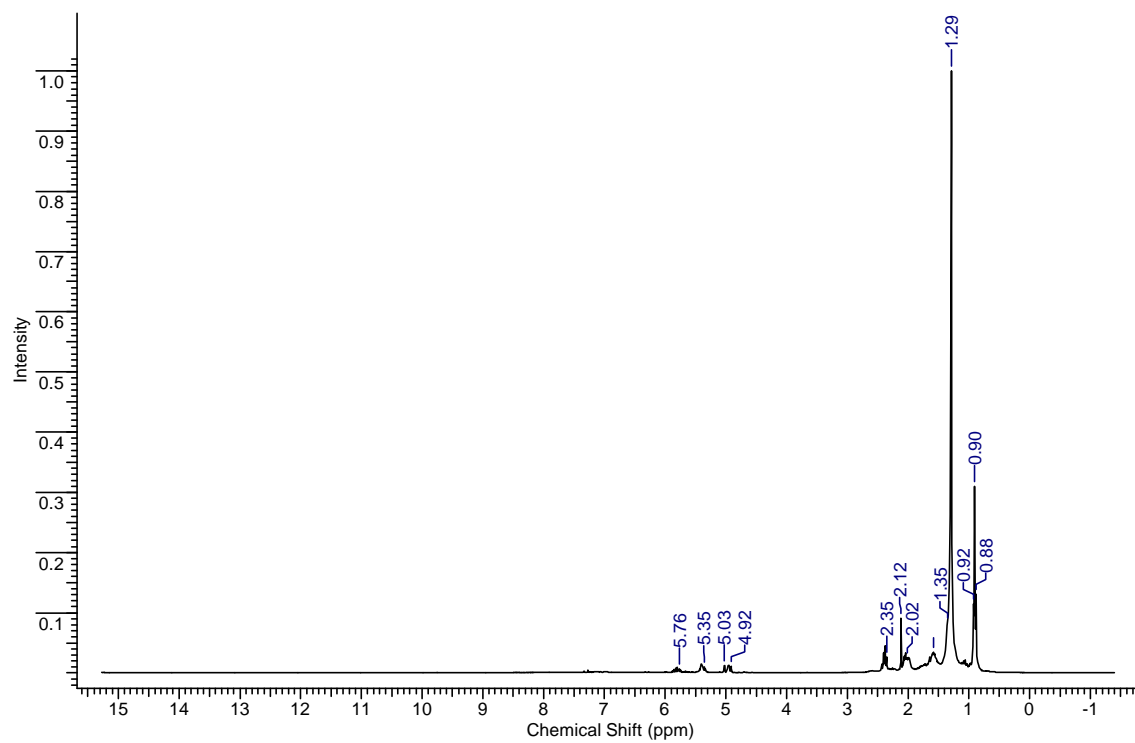
ANEXO C 1 : RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti Neutralizado com 10% de Na_2CO_3 e 10 °C/mim (produto 12).



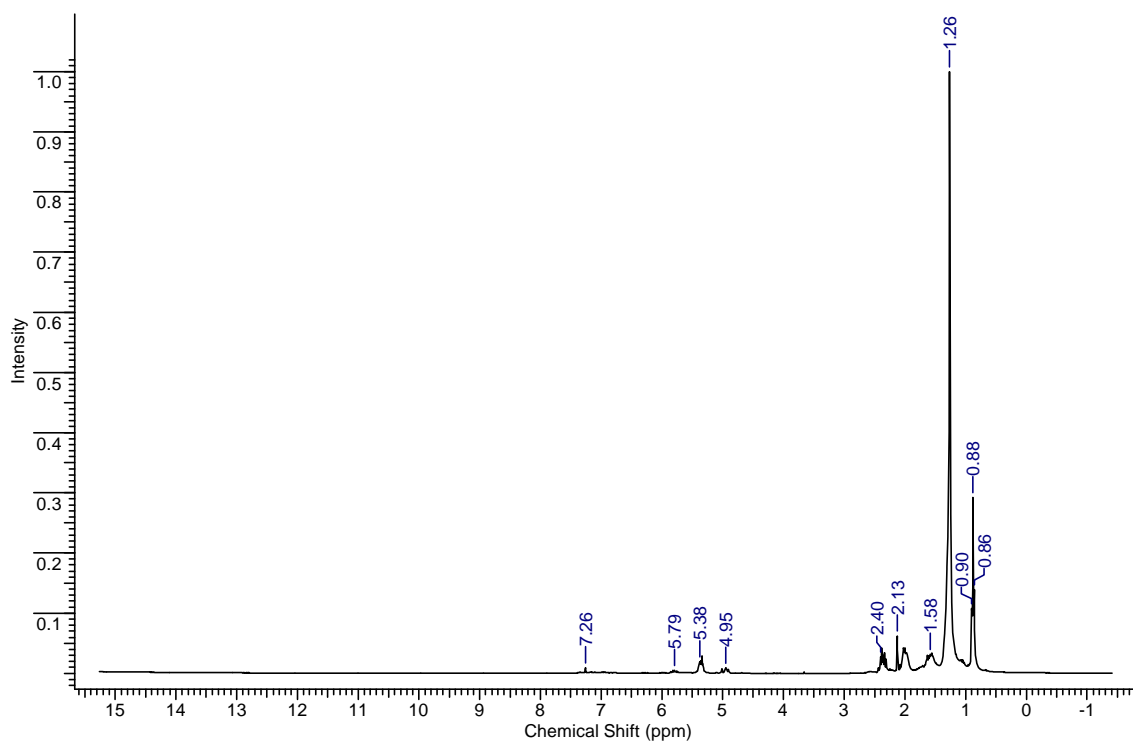
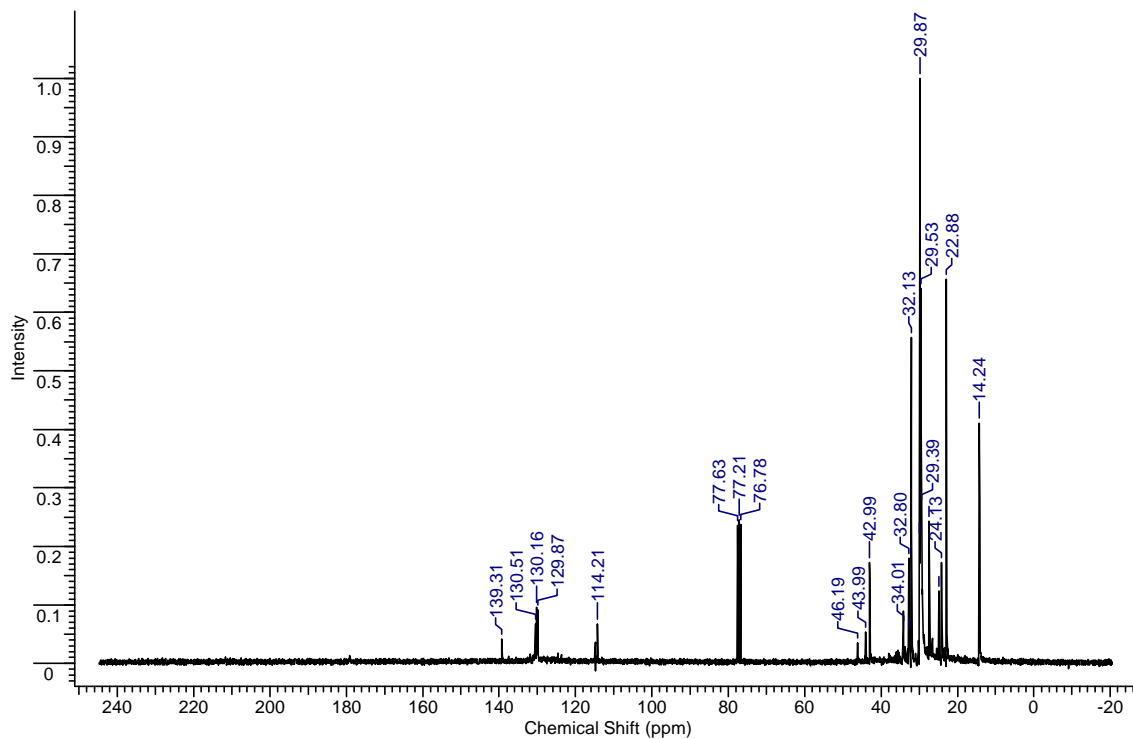
ANEXO C 2 : RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti Neutralizado com 10% de Na_2CO_3 e 5 °C/mim (produto 13)



ANEXO C 3 : RMN de ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 20% de CaO e 5 °C/mim (Produto16).



ANEXO C 4 : RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Buriti extraído por solvente com 10% de CaO e $10\text{ }^\circ\text{C/mim}$ (Produto 17).

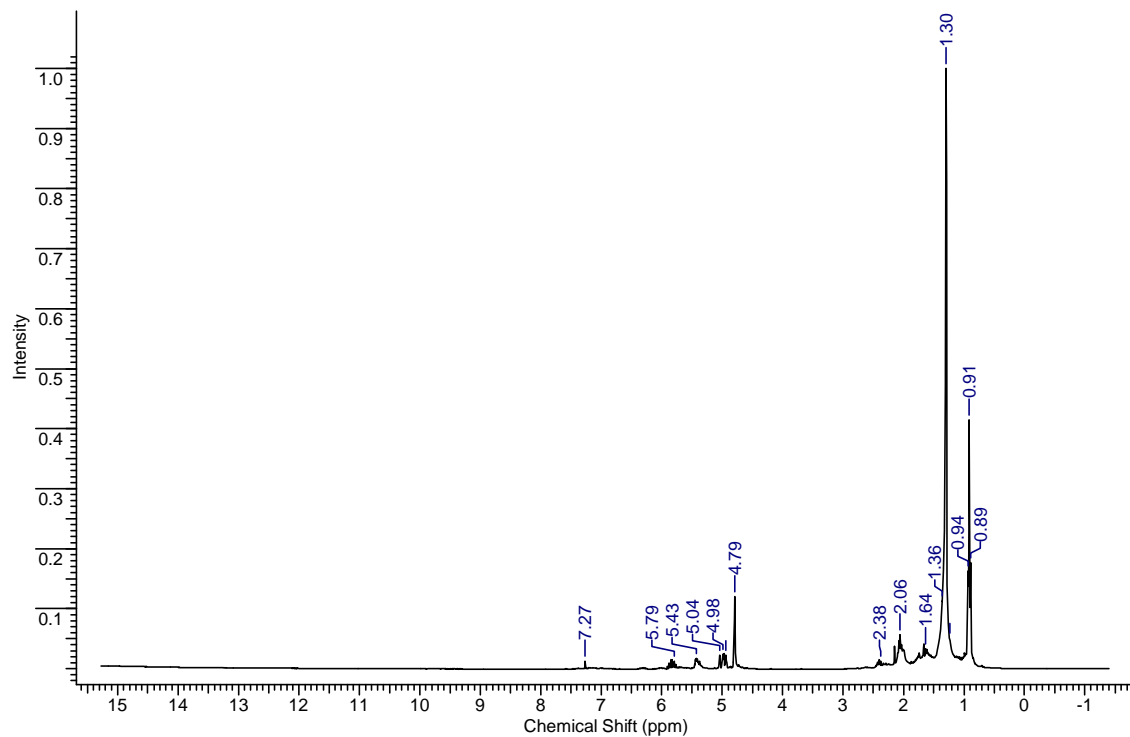
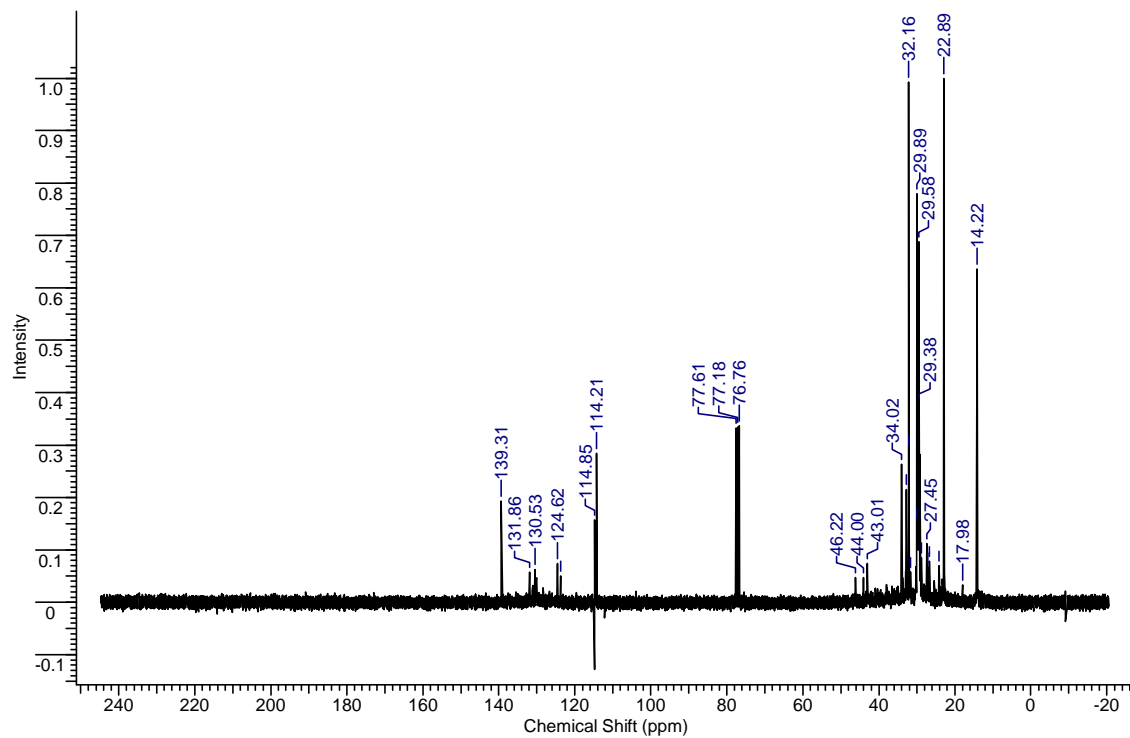


ANEXO D

O Anexo C apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado de sabão de buriti.

ANEXO D: RMN de ^{13}C e ^1H do produto líquido craqueado Sabão de Buriti / NaOH

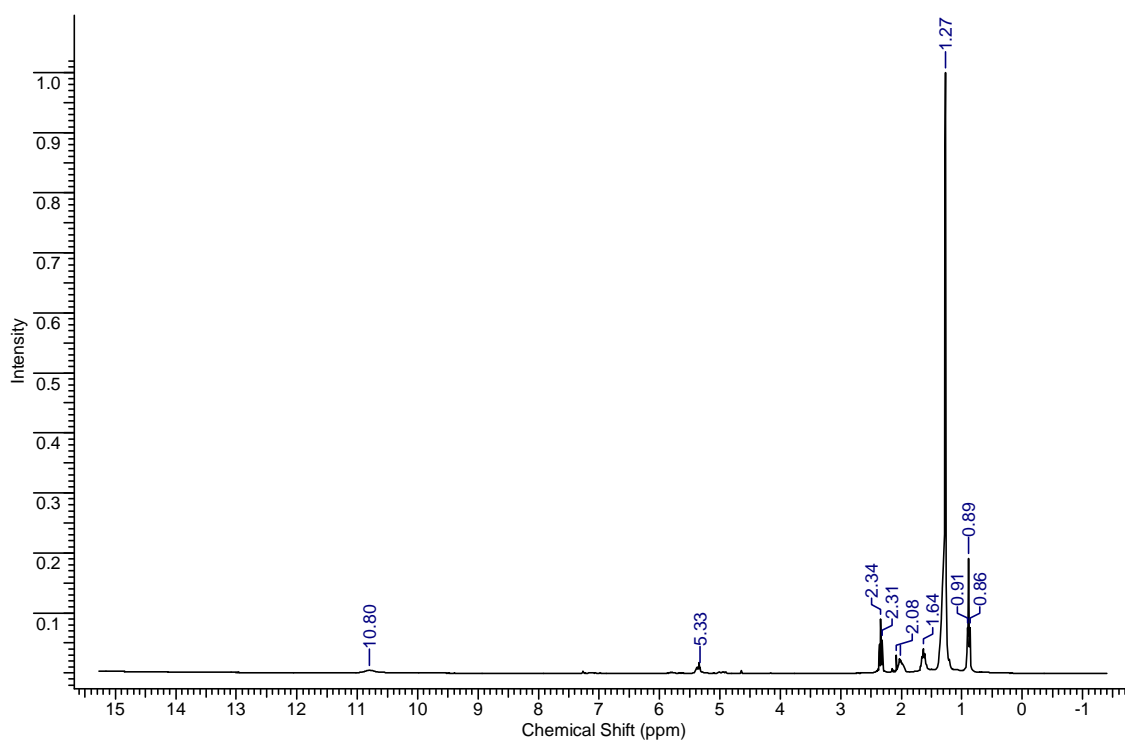
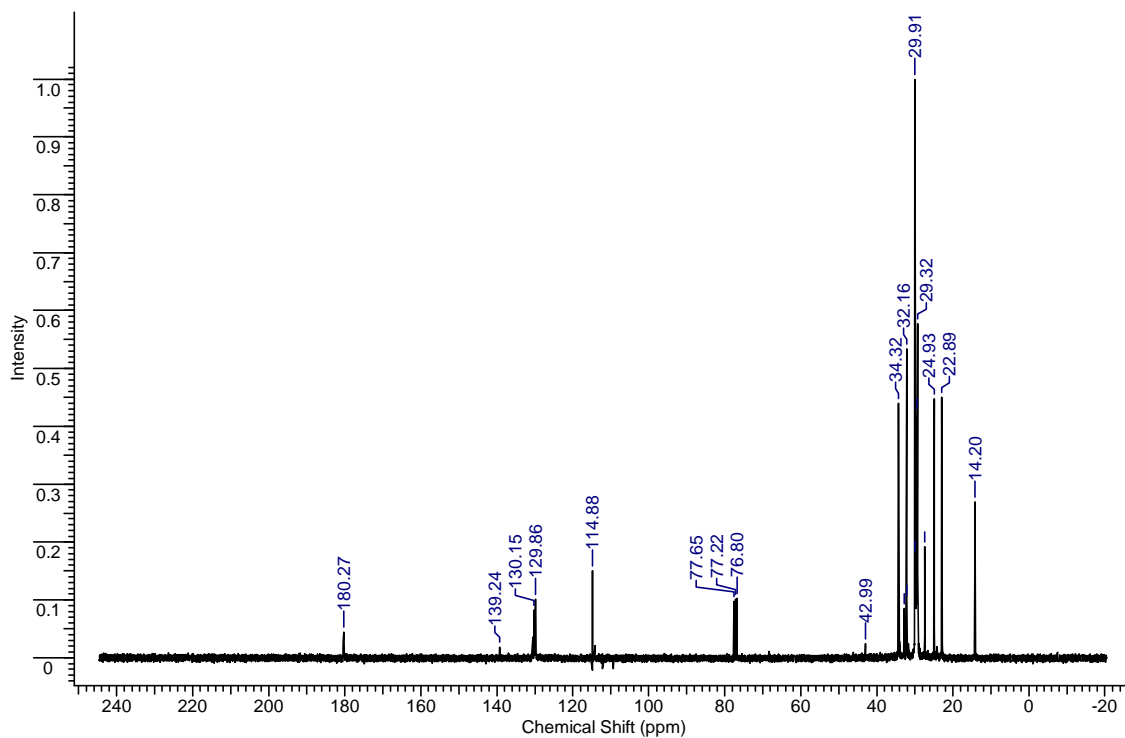
(2) térmico com $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



ANEXO E

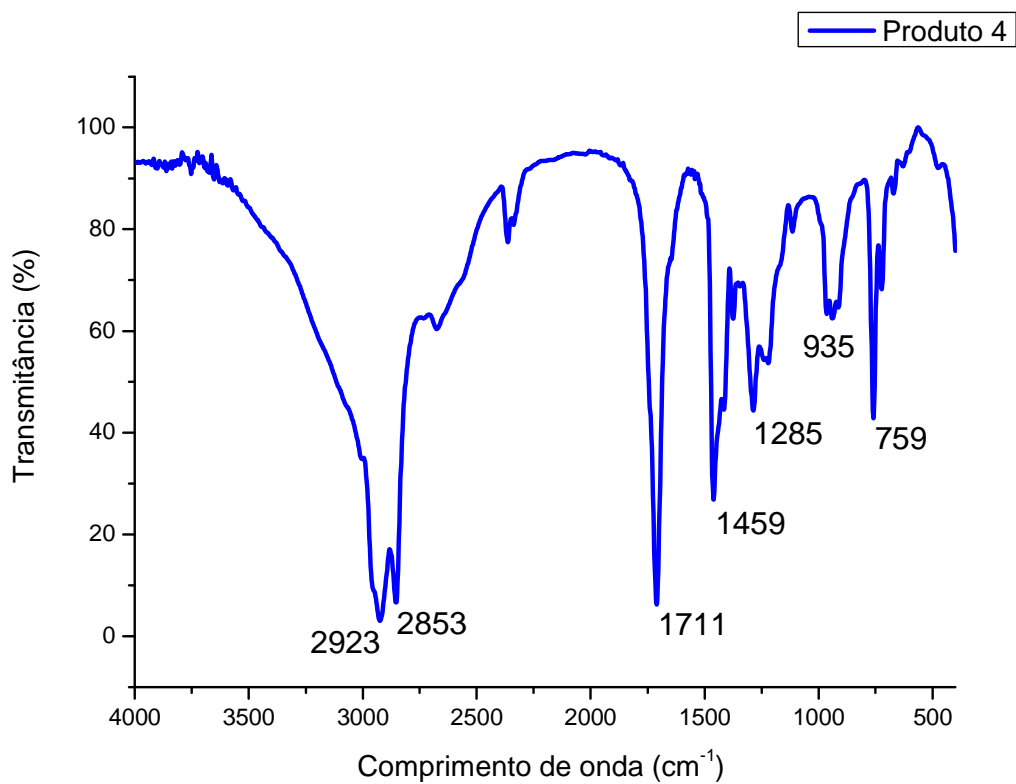
O Anexo E apresenta os resultados de espectros de RMN de ^{13}C e ^1H dos produtos líquidos craqueados do óleo de palma.

ANEXO E: RMN de ^{13}C e ^1H Produto líquido craqueado de Óleo de Dendê com 10% de Zeólita Ácida (5°C/min) (produto 24).



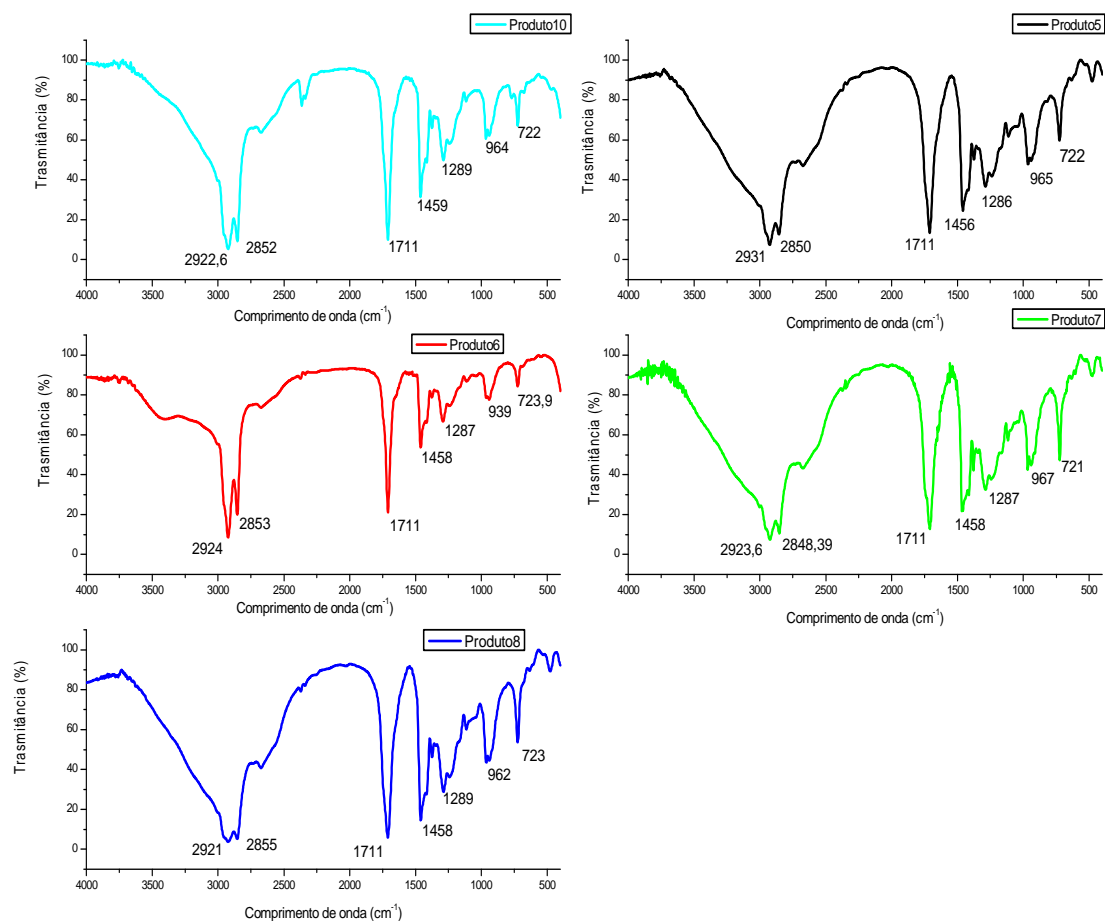
ANEXO F

O Anexo F apresenta os resultados de espectros de infravermelho do produto líquido do óleo de buriti extraído por solvente com taxa de 5 °C/min a 480 °C (produto 4).



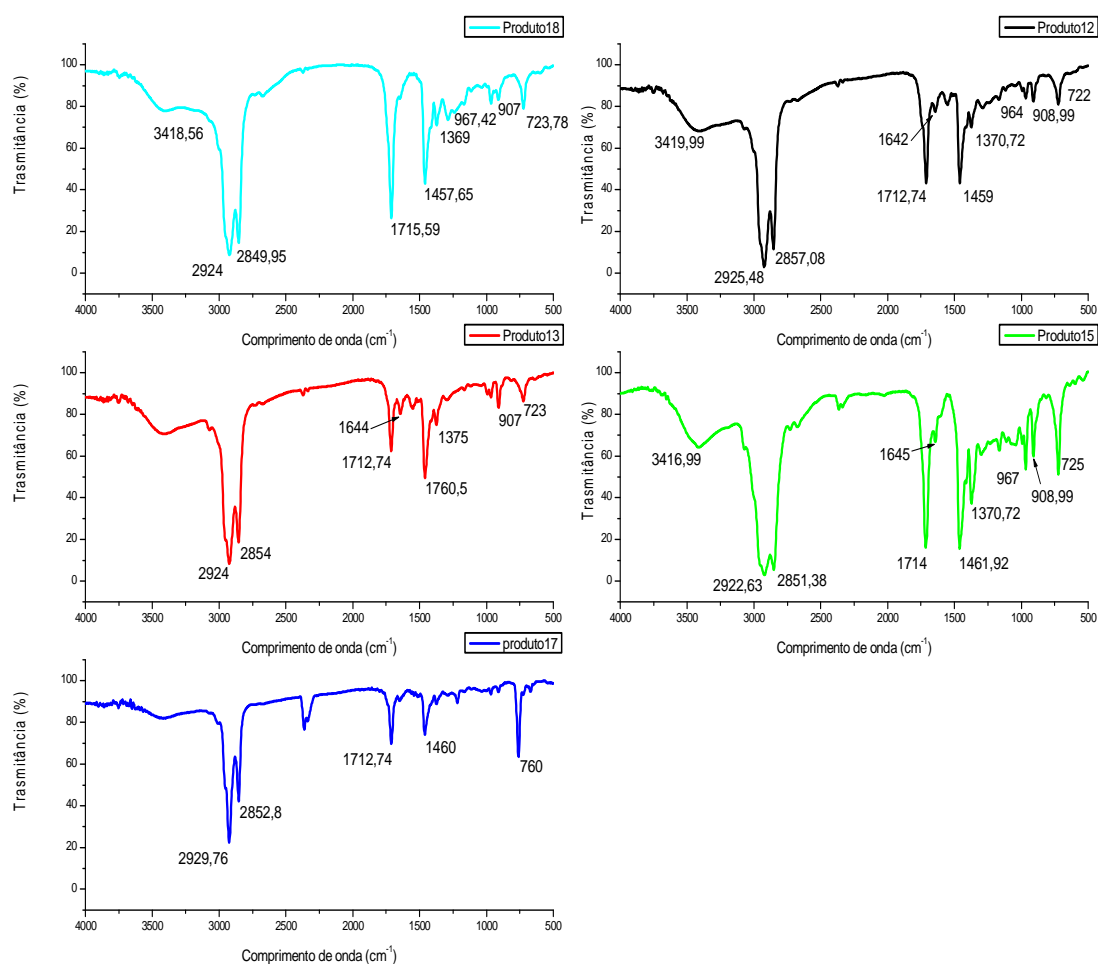
ANEXO G

O Anexo F apresenta os resultados de espectros de infravermelho dos produtos líquidos craqueados com catalizadores ácidos: produto líquido de óleo de buriti bruto com 10% de zeólita e taxa de 10°C/min (produto 5) , produto líquido de óleo de buriti bruto com 20% de zeólita e taxa de 10°C/min (produto 6), produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 10% de zeólita e taxa de 10°C/min (produto 7) , produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 10% de zeólita e taxa de 5°C/min (produto 8), produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 20% de zeólita e taxa de 10°C/min (produto 9) e produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 20% de zeólita e taxa de 5°C/min (produto 10).



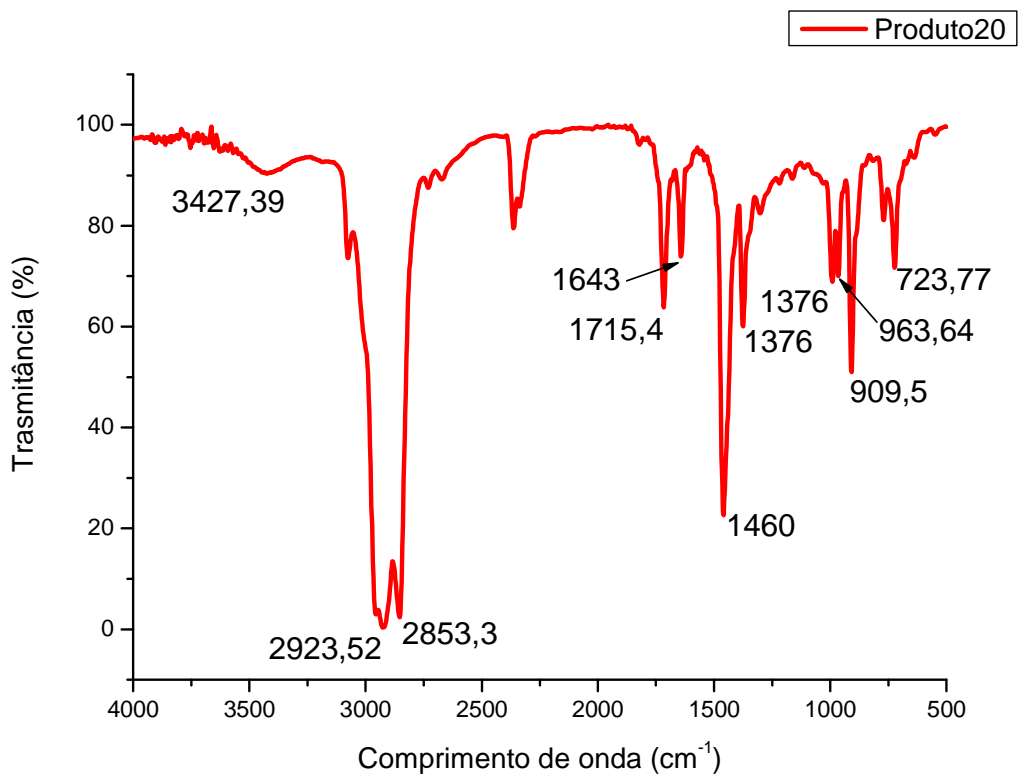
ANEXO H

O Anexo H apresenta os resultados de espectros de infravermelho dos produtos líquidos craqueados com catalizadores básicos: produto líquido de óleo de buriti neutralizado com 10% de Na_3CO_3 e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 12), produto líquido de óleo de buriti neutralizado com 10% de Na_3CO_3 e taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 13), produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 20% de CaO e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 15), produto líquido de óleo de buriti extraído por solvente com 10% de CaO e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 17) e produto líquido de óleo de buriti bruto com 10% de CaO e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (produto 18)



ANEXO I

O Anexo H apresenta os resultados de espectros de infravermelho do produto líquido de sabão de buriti com NaOH (2).



ANEXO J

O Anexo J apresenta os resultados de espectros de infravermelho dos produtos líquidos: produto líquido de palma refinado térmico com taxa de 10 °C/min (produto 22), palma refinado com 10% de zeólita e taxa de 10 °C/min e produto líquido de palma neutralizada com 20% de CaCO₃ com taxa de 10 °C/min.

